

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Procedimento

Esta parte inicial do trabalho trata da realização de testes preliminares em tubos de ensaios para se ter uma idéia do que ocorre quando o metal, nos seus diferentes estados de oxidação, entra em contato com os principais compostos heteroatômicos presentes nos combustíveis.

O primeiro metal estudado foi o chumbo e os compostos utilizados foram: Chumbo metálico (Pb^0), Óxido de chumbo II (PbO), Óxido de chumbo IV (PbO_2), 1-Dodecanotiol (mercaptan) e Ácido hexanóico.

As amostras foram preparadas, estequiometricamente, adicionando-se diretamente aos compostos de chumbo a mercaptan, o ácido e uma mistura dos dois até completar a reação, com se pode ver no esquema presente na Figura 4.

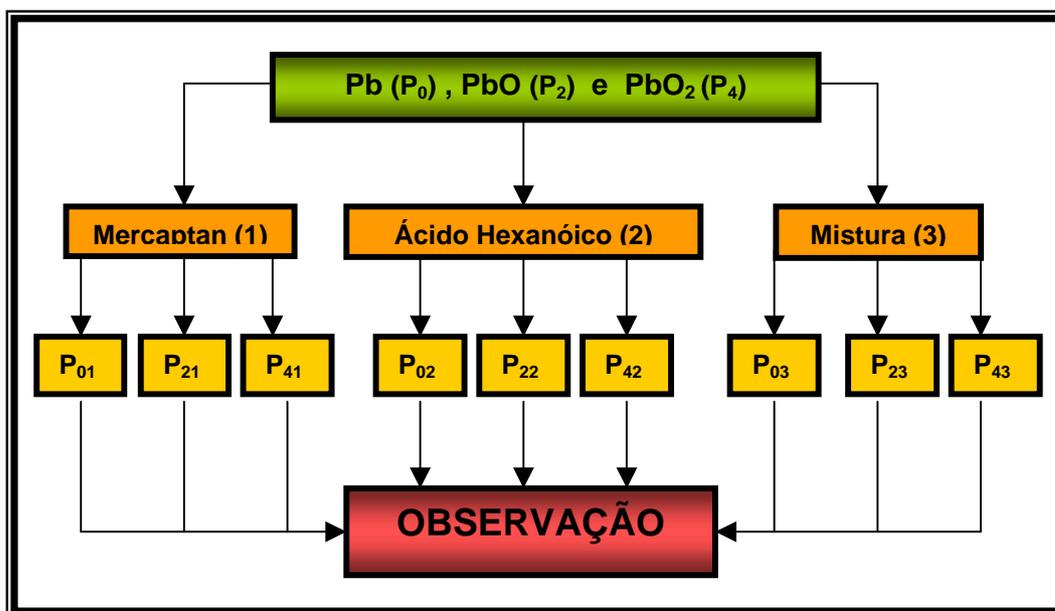


Figura 4 – Preparo das Amostras de Chumbo com os Compostos Heteroatômicos Puros.

As amostras foram visivelmente acompanhadas durante todos os dias na primeira semana e semanalmente durante um mês caso não houvesse nenhuma modificação no aspecto físico da amostra .

Este teste preliminar é importante, pois tem o intuito de avaliar o comportamento desses compostos com o chumbo.

Como o objetivo principal deste trabalho é observar o comportamento do chumbo na presença de mercaptan e do ácido hexanóico numa matriz orgânica, livre de qualquer interferente, de modo a garantir que as alterações que venham a ocorrer sejam provenientes das substâncias adicionadas, o óleo mineral foi a matriz escolhida.

Um estudo referente às interações do cobre com esses compostos foi realizado por Doyle em 2001 e utilizados como base nesta etapa de trabalho.

Doyle trabalhou com concentrações diferentes de mercaptan, mas para este trabalho a concentração escolhida foi a intermediária que corresponde a, aproximadamente, $200\text{mg de S.kg}^{-1}$ de amostra. Esta concentração tem como finalidade avaliar, principalmente, o comportamento da mercaptan nas amostras de óleo mineral simuladas. Já o ácido hexanóico será adicionado em quantidade suficiente para que os índices de acidez totais (IAT) das amostras fiquem em torno de 0,2 a 0,3 mg de KOH.g^{-1} de amostra, que corresponde à acidez presente nos derivados de petróleo. Esta acidez pode variar de 0,20 a 0,45 mg de KOH.g^{-1} .

A quantidade do composto de chumbo adicionada foi em torno de 0,1g do composto para cada 200mL do óleo [Doyle, 2001].

As amostras de óleo mineral foram preparadas em quantidades suficientes para que haja um acompanhamento das concentrações dos compostos adicionados através das determinações do índice de acidez total (IAT), mercaptans (RSH), dissulfeto (RSSR) e acidez forte, pelo método potenciométrico.

O monitoramento foi realizado nos tempos: 0, 1, 2 3 e 4 semanas, 6 meses e 1ano, exceto para acidez forte que foi monitorada a partir de um mês. As determinações realizadas no primeiro dia foram feitas para determinar as concentrações iniciais dos compostos que serão analisados.

É importante lembrar que tanto o dissulfeto quanto a acidez forte presente nos derivados de petróleo são produtos de degradação obtidos a partir da oxidação das mercaptans, daí a importância de se determinar essas espécies.

O método utilizado para determinação da presença de chumbo nas amostras de óleo mineral foi o método de absorção atômica, utilizando

microemulsão. Todas as análises de chumbo foram feitas inicialmente na chama e as que ficaram abaixo do limite de detecção, no forno de grafite.

Esse monitoramento permitiu um acompanhamento das possíveis reações que possam ocorrer durante este período.

As amostras de óleo mineral foram preparadas com e sem chumbo e identificadas de acordo com sua composição como apresentado na Tabela 8.

Tabela 8- Identificação das Amostras de Óleo Mineral.

AMOSTRA	Ausência de Ácido Hexanóico	Presença de Ácido Hexanóico
Óleo Mineral + Chumbo	A ₁ , B ₁ , C ₁	A _{1a} , B _{1a} , C _{1a}
Óleo Mineral + Chumbo 200mg de S/ kg mercaptan	A ₂ , B ₂ , C ₂	A _{2a} , B _{2a} , C _{2a}
Óleo Mineral + 200mg de S/ kg mercaptan	D ₃	D _{3a}
Óleo Mineral	-	D _{4a}

A = Chumbo Metálico ; B = Chumbo 2+ ; C = Chumbo 4+ .

No caso de formação de sólidos durante este estudo, e em quantidade suficiente, sua caracterização será feita para se obter a estrutura dos possíveis compostos formados. Os sólidos serão caracterizados pelas seguintes técnicas analíticas: espectroscopia de infravermelho (IV), análise elementar (CHNS e O), análise termogravimétrica (TGA), espectrometria de absorção atômica (EAA) e quando possível, microscopia eletrônica.

É importante ressaltar que independentemente das análises, essas amostras foram observadas, pois qualquer informação sobre elas é de grande importância para elucidar o comportamento desses compostos presentes nos combustíveis e nos demais derivados de petróleo.

Este mesmo procedimento também foi realizado para o mercúrio. Neste caso os compostos utilizados foram: Mercúrio metálico (Hg⁰), Óxido de mercúrio II (HgO) e as análises foram realizadas nos tempos: 0, 1 mês e 6 meses.

As análises de mercúrio no óleo mineral foram realizadas por absorção atômica através da técnica de vapor à frio conforme o método UOP 938-00.

3.1.1. Método Potenciométrico

Este método é utilizado na determinação de mercaptan, dissulfeto, acidez total e acidez forte através das normas de referência (ASTM ou UOP) presentes na Tabela 9. O único método não normalizado é o de acidez forte. Por este motivo, decidiu-se pela validação desse método nesse trabalho.

Tabela 9- Análises Quantitativas Utilizadas no Monitoramento das Misturas.

Grupo Identificado	Método de Determinação	Normas de Referência
Mercaptans (RSH)	Titulação com AgNO_3	ASTM D3227-92 e UOP 163-89 e 202
Dissulfetos (RSSH)	Redução com zinco em meio de ácido acético seguido de titulação com AgNO_3	ASTM D3227-92 e UOP 163-89 e 202
Índice de acidez total (IAT)	Titulação com KOH	ASTM D664-89
Acidez Forte	Titulação com TBAH	-

A descrição e os parâmetros utilizados em cada método podem ser vistos no Anexo 9.1.

O método ASTM D664 determina a acidez total presente nos derivados de petróleo, e se refere somente à acidez fraca proveniente do petróleo que os originou. Já o método de acidez forte otimizado determina a acidez referente aos ácidos sulfônicos, que é um dos produtos de degradação proveniente da oxidação de mercaptans nos derivados de petróleo.

O método de acidez forte trata-se do método (ASTM D-664) modificado, que pode através da Metrologia Química, ciência das medidas químicas, ser validado a partir de um planejamento experimental que dará os resultados necessários para que os cálculos estatísticos sejam realizados.

Como este método é de grande importância para o controle de estabilidade dos derivados de petróleo a sua validação tornou-se necessária para confirmar estatisticamente a confiabilidade do método.

O procedimento de validação deste método está descrito no item 4.2.

3.1.2.

Determinação de Chumbo por Espectrometria de Absorção Atômica utilizando Microemulsão

A presença de traços de metais em produtos de petróleo é um problema substancial em relação à utilização desses produtos. Sabe-se que alguns metais catalisam reações de oxidação em misturas de hidrocarbonetos, degradando sua estabilidade térmica e prejudicando seu uso como combustível. Apenas baixas concentrações de metais são admissíveis antes que a degradação ocorra a um nível intolerável. Vários procedimentos para determinação de metais em derivados do petróleo são encontrados na literatura, sendo as que utilizam técnicas baseadas na absorção atômica são bastante utilizadas.

Entretanto, a utilização do líquido orgânico na chama torna a mesma redutora e instável, e se for viscoso também causa problemas na aspiração. No caso do forno de grafite, a baixa viscosidade e tensão superficial causam dificuldades na introdução da amostra através do amostrador automático. Para a análise desse tipo de amostra vários procedimentos têm sido sugeridos pela literatura, mas o uso de microemulsão tem se mostrado o procedimento mais adequado.

As microemulsões são misturas de três ou quatro componentes (água, óleo, surfactante (n-propanol) e co-surfactante), que se tornam transparentes, unifásicas, e indefinidamente estáveis. A estabilização da amostra na forma de microemulsão é extremamente simples, rápida, permite a estocagem da amostra por várias horas ou dias, e a mistura é facilmente introduzida na chama e no forno de grafite pelo amostrador automático, sem oferecer limitações ao uso de modificadores [Reyes, 2003].

O procedimento realizado no preparo das microemulsões das amostras de óleo mineral e o programa de temperatura utilizado nas análises podem ser vistos no Anexo 9.2.1.

3.2. Validação do Método de Acidez Forte

É fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios para demonstrar, através da validação, que os métodos de ensaios que executam conduzem a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida. Se um método existente for modificado para atender aos requisitos específicos, o laboratório deve assegurar de que as características de desempenho do método atendam aos requisitos para as operações analíticas pretendidas [INMETRO, 2003]. O método de acidez forte usado nesse trabalho trata-se do método ASTM D664-89 modificado, por isso foi validado.

Os parâmetros de validação que foram levados em consideração são: recuperação, limites de detecção e quantificação, precisão (repetitividade e reprodutibilidade) e incerteza de medição; testes estatísticos também foram aplicados. Todos esses cálculos foram feitos para um nível de confiança de 95%.

O método de acidez forte foi desenvolvido por Vinhoza, em 1997, para garantir a qualidade do óleo diesel já que a presença de acidez forte é um indício de instabilidade por se tratar de um produto de degradação dos compostos organo-sulfurados presentes nos derivados de petróleo. No entanto os dados presentes neste trabalho não foram suficientes para os cálculos estatísticos necessários para se obter os parâmetros de validação do método. Por isso foi feito um planejamento experimental tendo este trabalho como referência para se obter os resultados necessários para esta validação.

Este planejamento experimental teve como base as definições dos parâmetros de validação descritos a seguir.

3.2.1. Parâmetros de Validação

3.2.1.1. Recuperação

O estudo de recuperação é um componente essencial da validação e é usado em todos os métodos analíticos.

É definido como a fração do analito adicionada a uma amostra (amostra fortificada) antes da análise. A porcentagem de recuperação (%R) é calculada pela fórmula abaixo [IUPAC].

$$\% R = [(CF - CU) / CA] \times 100, \text{ onde:}$$

CF = concentração do analito determinado na amostra fortificada

CU = concentração do analito determinado na amostra (não fortificada), e

CA = concentração do analito adicionada.

3.2.1.2. Limite de Detecção do Método (LDM)

É definido como a concentração mínima do analito medida numa amostra, que pode ser declarado com 95% ou 99% de confiança, que a concentração do analito é maior que zero. O LDM é determinado através da análise do branco da amostra ou do branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito [IUPAC; INMETRO, 2003].

O limite de detecção do método é expresso pela seguinte fórmula:

$$LDM = t \times S_b, \text{ onde:}$$

LDM = Limite de Detecção do Método,

t = t- Student's (apoiado no teste):- nível de significância 0,05 (5%),

S_b = Desvio padrão calculado para as determinações do branco.

3.2.1.3. Limite de Quantificação (LQ)

É a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão (repetitividade) e exatidão, sendo expresso pela fórmula [IUPAC; INMETRO, 2003]:

$$LQ = 10 \times S_b + M_b, \text{ onde:}$$

LQ = Limite de Quantificação,

S_b = desvio padrão calculado para as determinações do branco,

M_b = média dos valores de todas as determinações do branco.

3.2.1.4. Precisão

É normalmente determinada para circunstâncias específicas de medição e as duas formas mais comuns de expressá-la são por meio da repetitividade e a reprodutibilidade. Elas representam as duas medidas extremas de precisão que podem ser obtidas [INMETRO, 2003].

(a) Repetitividade (Repe)

É o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando, efetuadas sob as mesmas condições, chamadas de condições de repetitividade [INMETRO, 2003], a seguir:

- mesmo procedimento de medição;
- mesmo observador;
- mesmo instrumento usado sob as mesmas condições;
- mesmo local;
- repetições em um curto espaço de tempo.

*Limite de Repetitividade (r)

É calculado para decidir se a diferença entre as análises duplicatas de uma amostra em condições de repetitividade é significativa para um nível de confiança de 95% [INMETRO, 2003].

Repetitividade é dada pela fórmula:

$$r = t_{\infty} \times \sqrt{2} \times S_r, \text{ onde:}$$

t_{∞} = t-Student's para $v = \infty$, para um dado nível de confiança (nível de confiança dado é 95%, onde seu valor é 1,96),

S_r = Desvio padrão dos resultados obtido em condições de repetitividade.

(b) **Reprodutibilidade (Repro)**

É o grau de concordância entre os resultados de um mesmo mensurando, efetuadas sob condições variadas de medição [INMETRO, 2003].

***Limite de Reprodutibilidade (R)**

É calculado para decidir se a diferença entre as análises duplicatas de uma amostra em condições de reprodutibilidade é significativa para um nível de confiança de 95% [IN METRO, 2003].

Reprodutibilidade é dada pela fórmula:

$$R = t_{\infty} \times \sqrt{2} \times S_R, \text{ onde:}$$

t_{∞} = t-Student's para $v = \infty$, para um dado nível de confiança (nível de confiança dado é 95%, onde seu valor é 1,96),

S_R = Desvio padrão dos resultados obtido em condições de reprodutibilidade.

3.2.1.5. Incerteza de Medição

É um parâmetro, associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos a um mensurando [Eurachem, 2000].

* Componentes da Incerteza

Na estimativa da incerteza total, é necessário tratar separadamente cada fonte de incerteza para saber a sua contribuição. Cada uma das contribuições separadas de incerteza é referida como um componente de incerteza. Quando expressa como um desvio padrão, um componente da incerteza é conhecido como **incerteza padrão, $u(y)$** .

Para um resultado de medição y , a incerteza total, **incerteza padrão combinada, $u_c(y)$** , é uma estimativa do desvio padrão combinado igual a raiz quadrada positiva da variância total obtida pela combinação de todos os componentes de incerteza, avaliados, usando a lei da propagação da incerteza.

Para muitos propósitos na química analítica, uma **incerteza expandida, U** , poderia ser usada. A incerteza expandida provém do intervalo dentro do qual o valor do mensurado é acreditado estar com um nível particular de confiança. **U** é obtido pela multiplicação de **$u_c(y)$** , a incerteza combinada, por um fator de abrangência **k** . A escolha do fator k é baseada no nível de confiança desejado. Para um nível aproximadamente 95%, k é 2 [Eurachem, 2000].

3.2.1.6. Testes Estatísticos

Foi aplicado o Teste F para adquirir a Análise de Variância (ANOVA) entre os dois solventes escolhidos (isopropanol e metilisobutilcetona) e para comparar os resultados dos técnicos nas condições de repetitividade e reprodutibilidade. A análise de variância é usada para identificar a principal fonte de variação num experimento, se existe diferença significativa entre as amostras que pertençam a uma distribuição normal. A hipótese nula será rejeitada quando o valor do F calculado for maior que o F tabelado (crítico) num nível de confiança de 95% [Leite, 2002; Rangel, 1997; Miller e Miller, 1993; Morettin e Bussab, 2002].

3.2.2. Procedimento de Validação

A escolha das condições experimentais foi feita considerando os seguintes parâmetros: titulante, solvente de titulação, concentração de ácido p-toluenosulfônico, tempo de purga com nitrogênio e massa da amostra.

Segundo o trabalho de Vinhoza, foram escolhidos dois titulantes, o hidróxido de potássio (KOH) 0.01 mol L^{-1} e o hidróxido de tetrabutilamônio (TBAH) 0.03 mol L^{-1} , e três solventes, isopropanol, metilisobutilcetona (MIBC) e piridina. Os resultados obtidos mostram que: o tempo de purga ideal para amostra é 20 minutos; o TBAH é o melhor titulante e que tanto o isopropanol (solvente I) quanto a MIBC (solvente II) são bons para o método de determinação de acidez forte.

O planejamento experimental descrito a seguir foi feito levando em consideração as conclusões mencionadas anteriormente. Os parâmetros instrumentais utilizados estão descritos no Anexo 9.1.

Para os testes de recuperação com soluções padrão foram usadas as seguintes massas de amostras: 1, 2, 5, 10, 20 e 30g do composto base contendo 540 mg kg^{-1} do ácido p-toluenosulfônico para 100 mL dos solventes I e II. Os testes foram conduzidos da seguinte maneira: pesagem da amostra direto na célula de titulação; adição de 20 ml de tolueno e o solvente; purga da solução com nitrogênio; titulação com TBAH $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ em atmosfera inerte. Para cada dia de determinações, um branco é feito segundo o mesmo procedimento descrito acima. Com base nesses resultados repete-se o teste de recuperação para uma massa maior com uma concentração menor do ácido, pois se espera que a concentração de acidez forte seja pequena, ou praticamente nula, por se tratar de um produto de degradação.

Para calcular os limites de detecção e quantificação foram realizadas 20 determinações do composto base com os solventes I e II.

Os limites de Repe e a Repro do método para os solventes I e II foram calculados a partir das análises, em duplicata, de 30g do composto base contendo uma concentração desconhecida de ácido p-toluenosulfônico. As análises foram realizadas por três técnicos em quatro dias diferentes. Os cálculos desses parâmetros foram realizados depois de se fazer um teste estatístico através da Análise de Variância (ANOVA) dos resultados para saber se eles são estatisticamente significativos para um nível de confiança de 95%. A

hipótese a ser testada é para verificar se existe homogeneidade entre os resultados dos técnicos para ambos os solventes.

Para realizar o teste estatístico de verificação da hipótese de equivalência entre os solventes I e II foram feitas várias determinações de uma amostra de óleo diesel com características de acidez forte depois de submetê-la a um processo de envelhecimento segundo o método ASTM 5304-92.

Por último, o cálculo da incerteza do método, para um nível de confiança de 95,5%, foi calculada a partir das seguintes fontes de incerteza: desvio padrão da repetitividade dos técnicos, calibração da bureta, calibração da proveta e calibração da balança.

3.3. Aparelhagem

Os aparelhos utilizados neste trabalho estão relacionados a seguir.

(a) Tituladores automáticos da Metrohm:

Titrimo 702 SM e Titrimo 716 SM com E 728 Stirrer

(b) Eletrodos da Metrohm:

Prata (6.0430.500) e Prata / Cloreto de prata (6.0229.100).

(c) Balanças analíticas:

Marte - Modelo AL 200C.

(d) Chapa de aquecimento com agitador – Fisatom.

(e) Bomba de filtração a vácuo.

(f) Espectrômetros de Absorção Atômica:

* **Modelo 1100** (Perkin-Elmer), equipado com atomizador de grafite HGA-30, acoplado a um amostrador automático AS-40. Tubos de grafite revestidos piroliticamente (Perkin Elmer B0070699), com plataformas de L'vov de grafite totalmente pirolíticas (Perkin Elmer B0109324).

* **Modelo 1100 B** (Perkin-Elmer), equipado com atomizador de Chama. Composição da chama: Ar/Acetileno.

* Lâmpada de catodo oco de Pb (Hamamatsu Photonic K.K cat nº1233-82NQ, Japan).

(g) Analisador de mercúrio da Nippon Instruments Corporation (NIC).

NIC/modelo SP-3D

3.4. Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau p.a., e a maioria pertence as marcas Vetec e Quimex.

- (1) Tolueno
- (2) Álcool isopropílico
- (3) Álcool n-propílico
- (4) N- octano
- (5) Metilisobutilcetona
- (6) Álcool metílico
- (7) Ácido acético - Merck
- (8) Zinco em pó
- (9) Hidróxido de amônio
- (10) Nitrato de Prata (AgNO_3)
- (11) Chumbo em folhas
- (12) Óxido de chumbo II
- (13) Óxido de chumbo IV – Riedel-de Haenag
- (14) Padrão organometálico de Chumbo - CONOSTAN
- (15) Ácido hexanóico 98% - Merck
- (16) 1- Dodecanotiol - Merck
- (17) Ácido nítrico
- (18) Ácido nítrico supra puro
- (19) Ácido Clorídrico
- (20) Biftalato de sódio
- (21) Acetona
- (22) Hidróxido de potássio (KOH)
- (23) Hidróxido de terabutylamônio (TBAH)
- (24) Hidróxido de Bário (Ba(OH)_2)
- (25) Óleo Mineral – Medic e Farmax
- (26) Papel de Filtro Quantitativo- Nalgon
- (27) Gás nitrogênio – AGA
- (28) Mercúrio Metálico
- (29) Óxido de mercúrio II