



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA

WELLINGTON JEFFERSON OLIVEIRA DA SILVA

**REVALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ASTM PARA
DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM COMBUSTÍVEIS,
ASSOCIADO AO PROCESSO DE MONITORAMENTO DE
QUALIDADE.**

Natal/RN
2018

WELLINGTON JEFFERSON OLIVEIRA DA SILVA

**REVALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ASTM PARA DETERMINAÇÃO
DE ENXOFRE EM COMBUSTÍVEIS, ASSOCIADO AO PROCESSO DE
MONITORAMENTO DE QUALIDADE.**

Trabalho de conclusão de curso como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Orientadora: Prof. Dr^a Luciene da Silva Santos

**Natal/RN
2018**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Wellington Jefferson Oliveira da.

Revalidação de metodologia ASTM para determinação de enxofre em combustíveis, associado ao processo de monitoramento de qualidade / Wellington Jefferson Oliveira da Silva. - 2018.
55 f.: il.

Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Curso de Química. Natal, RN, 2018.

Orientadora: Profa. Dra. Luciene da Silva Santos.

1. Gasolina - Monografia. 2. Diesel - Monografia. 3. Enxofre - Monografia. 4. Validação - Monografia. I. Santos, Luciene da Silva. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 62-631.2

WELLINGTON JEFFERSON OLIVEIRA DA SILVA

REVALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ASTM PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM COMBUSTÍVEIS, ASSOCIADO AO PROCESSO DE MONITORAMENTO DE QUALIDADE.

Trabalho de conclusão de curso como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de bacharel em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, submetido à aprovação da banca examinadora composta pelos seguintes Membros:

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dr.^a Luciene da Silva Santos

(Orientadora)

Prof.^a Dr.^a Tatiana de Campos Bicudo

(Membro)

DSc. Rafael Viana Sales

(Membro)

Natal, 19 de dezembro de 2018

“A coisa mais indispensável a um homem é reconhecer o uso que deve fazer do seu próprio conhecimento”.

Platão

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Jakeline Cecília e Otávio Paulino que sempre me apoiaram e acreditaram que uma vida melhor seria possível, independentemente de suas condições financeiras.

A minha esposa, Danielle Oliveira, por todo apoio, amor, paciência e amparo nos momentos difíceis.

Aos amigos, que conquistei ao longo do curso, o apoio foi primordial para o fim dessa jornada. E aos antigos por sempre continuarem acreditando em mim.

A Prof.^a Luciene da Silva Santos, por ter me orientado e compreendido.

A todos os amigos do trabalho que colaboram direta ou indiretamente.

E por fim, a todos os grandes professores que passaram em minha vida nesses últimos quatro anos, anos corridos, de sacrifícios, mas que no fim valeram cada segundo.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS



PETROBRAS

RESUMO

Nos últimos tempos tem ocorrido uma grande evolução em torno da consciência ambiental, acerca da utilização de fonte de energias renováveis, entretanto a maior fonte de energia ainda é de origem fóssil e, provavelmente, esse cenário ainda se manterá por um longo período. Portanto, a avaliação da qualidade dos produtos derivados de petróleo é de grande importância, para sua adequada utilização dentro dos parâmetros das resoluções da ANP. A determinação de contaminantes em frações leves e médias por exemplo, é um dos fatores que são utilizados para avaliar a adequação de um derivado para o mercado consumidor, sendo o enxofre um desses contaminantes que gera preocupação por seu grande número de reações químicas ocorridas na atmosfera e consequente impacto ambiental. Um dos meios de determinar o enxofre ocorre pela utilização da técnica Espectrometria por Fluorescência na Região do Ultravioleta - FUV. Para que esse controle seja considerado confiável, é necessário que passe por etapas de validação de metodologia analítica, assim comprovando sua eficácia para utilização. A validação da metodologia para a determinação de enxofre ocorreu, utilizando o FUV e foi baseada na norma ASTM D5453 e nos parâmetros do DOQ-CGCRE-008 do INMETRO. Para a determinação do teor de enxofre, foram utilizadas amostras de gasolina do tipo comum e aditivada e diesel S-10, oriundas dos postos de combustíveis das cidades de Macau, Guameré, Baixa do Meio e Jandaíra. Inicialmente, uma curva analítica foi construída, validada, posteriormente testada, tomando como base padrões de diluição de material de referência certificados e padrões de concentração conhecida preparados a partir de dibutil sulfeto em xileno. O método depois de ser validado apresentou um limite de detecção de 0,09698 mg/L, um limite de quantificação de 0,2939 mg/L e um coeficiente de determinação da curva de (r^2) 0,9986. Os resultados do teste de recuperação apresentaram uma recuperação de 102% na amostra do Branco + Padrão e de 109% para a amostra de S-10 + Padrão, valores dentro dos limites aceitáveis de 80-110% proposto DOQ-CGCRE-008 do INMETRO e que demonstram a seletividade. As condições operacionais também foram testadas e evidenciou-se que o parâmetro crítico para o método foi a sensibilidade imposta. Após a validação foi possível análises das amostras coletadas e os resultados mostraram que todas as amostras de gasolina estavam em conformidade para o teor de enxofre, no entanto, uma amostra de diesel S-10 se mostrou não conforme.

Palavras-Chaves: Gasolina. Diesel. Enxofre. Validação.

ABSTRACT

In recent times, there has been a great evolution in the sense of environmental awareness, in the use of the source of renewable energies, however, the largest source of energy is still of fossil origin, and this scenario is likely to continue for a long period. Therefore, the evaluation of the quality of petroleum products is of great importance for their adequate use within the parameters of the ANP resolutions. The determination of contaminants in light and medium fractions, for example, is one of the factors that are used to evaluate the adequacy of a derivative to the consumer market, being the sulfur one of those contaminants that generates concern for its great number of chemical reactions occurred in the atmosphere and consequent environmental impact. One of the means of determining sulfur occurs by the use of Fluorescence Spectrometry in the Ultraviolet Region - FUV. For this control to be considered reliable, it is necessary to go through validation steps of analytical methodology, thus proving its efficacy for use. The validation of the methodology for the determination of sulfur occurred, using FUV and was based on ASTM D5453 and parameters DOQ-CGCRE-008 of INMETRO. For the determination of the sulfur content, samples of gasoline of the common and additive type and diesel S-10 were used, originating from the fuel stations of the cities of Macau, Guamaré, Baixa do Meio and Jandaíra. Initially, an analytical curve was constructed, validated, subsequently tested, based on certified reference material dilution standards and known concentration standards prepared from dibutyl sulfide in xylene. The method, after being validated, had a detection limit of 0.09698 mg / L, a quantification limit of 0.2939 mg / L and a curve determination coefficient of (r^2) 0.9986. The results of the recovery test showed a recovery of 102% in the White + Standard sample and 109% in the S-10 + Standard sample, values within the acceptable limits of 80-110% proposed by DOQ-CGCRE-008 of INMETRO and demonstrating the selectivity. The operational conditions were also tested and it was evidenced that the critical parameter for the method was the imposed sensitivity. After validation it was possible to analyze the collected samples and the results showed that all the gasoline samples were in compliance with the sulfur content, however, an S-10 diesel sample proved to be non-compliant.

Keywords: Gasoline. Diesel. Sulfur. Validation.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	23
Equação 2	23
Equação 3	23
Equação 4	27
Equação 5	30
Equação 6	30
Equação 7	34
Equação 8	34
Equação 9	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Combustão do Enxofre no tubo de pirólise	23
Figura 2 - Detecção no Tubo Fotomultiplicador	24
Figura 3 - Equipamento ANTEK 9000 VNS	32
Figura 4 - Curva analítica com injeções sucessivas	38
Figura 5 - Curva analítica com injeções aleatórias.....	39
Figura 6 - Resíduos da curva analítica <i>versus</i> valores predeterminados	40
Figura 7 - Comparativo entre injeções do Branco e Branco + Amostra	41
Figura 8 - Comparativa entre injeções do S-10 e S-10 + Padrão	42
Figura 9 - Determinação da Tendência para a matriz xileno.....	43
Figura 10 - Determinação da Tendência para a matriz diesel S-10.....	43
Figura 11 - Precisão intermediaria dia 1, Analista 1, matriz de dibutil sulfeto em xileno	45
Figura 12 - Precisão intermediaria dia 2, Analista 1, matriz de dibutil sulfeto em xileno	45
Figura 13 - Precisão intermediaria dia 1, Analista 2, matriz de dibutil sulfeto em xileno	45
Figura 14 - Precisão intermediaria dia 2, Analista 2, matriz de dibutil sulfeto em xileno	46
Figura 15 - Precisão intermediaria dia 1, Analista 3, matriz de dibutil sulfeto em xileno	46
Figura 16 - Precisão intermediaria dia 2, Analista 3, matriz de dibutil sulfeto em xileno	46
Figura 17 - Precisão intermediaria dia 1, Analista 4, matriz de dibutil sulfeto em xileno	47
Figura 18 - Precisão intermediaria dia 2, Analista 4, matriz de dibutil sulfeto em xileno	47
Figura 19 - Resultados das determinações de enxofre, em mg/L, para todas as amostras do monitoramento	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições operacionais utilizadas pelo equipamento	32
Tabela 2 – Operações de diluição realizadas no MRC	33
Tabela 3 - Regressão para injeções sucessivas	39
Tabela 4 - Regressão para injeções aleatórias	39
Tabela 5 - Desvio padrão relativo entre medidas dos padrões	40
Tabela 6 - Resultados da avaliação de Recuperação	43
Tabela 7 - Resultado do teste de Repetibilidade.....	44
Tabela 8 - Parâmetros de teste de Yonden nas condições locais de teste.....	48
Tabela 9 - Resultados dos efeitos para as variáveis individuais.....	48
Tabela 10 - Resultados dos efeitos do teste de Youden.....	48
Tabela 11 - Identificação das amostras por códigos.....	49

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição elementar média do petróleo.....	18
Quadro 2 - Parâmetros de Validação conforme o tipo de Ensaio	26
Quadro 3 - Determinação do Limite de Detecção.....	29
Quadro 4 - Parâmetros do Teste de Youden	36
Quadro 5 - Equações de Youden.....	36
Quadro 6 - Cálculo dos Efeitos das Equações de Youden.....	37
Quadro 7 - Interpretação dos resultados dos efeitos de Youden.....	37

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ANP	Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicom bustveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
CGCRE	Coordenação Geral de Acreditação
CMD	Concentração Média Determinada
CRQ	Conselho Regional de Química
CV	Coefficiente de Variação
DP	Desvio-Padrão;
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia e Normalização
ISO	International Organization for Standardization
DP	Desvio-Padrão
DPR	Desvio Padrão Relativo
LQ	Limite de Quantificação
LD	Limite de Detecção
R ²	Coefficiente de Determinação
R	Coefficiente de Correlação Linear
PO	Procedimento de Operação
NBR	Norma Brasileira
IEC	International Electrotechnical Commission
MQ	Manual da Qualidade
QMS	Quality Management System
UV	Radiação Ultravioleta
FUV	Fluorescência de Ultravioleta
SO _x	óxidos de Enxofre

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 Fonte de energia: Petróleo	18
3.2 Refino do Petróleo	19
3.3 Gasolina	19
3.4 Diesel	20
3.5 Enxofre: dióxido de enxofre, danos a veículos, poluição ambiental e danos à saúde.....	21
3.6 Determinação do teor de enxofre.....	22
3.6.1 Espectrometria de Fluorescência na Região do Ultravioleta	22
3.7 Controle de qualidade	24
3.7.1 ABNT NBR ISO/IEC 17025.....	24
3.8 Validação de métodos analíticos.....	25
3.8.1 Planejamento da Validação	25
3.9 Parâmetros de validação	26
3.9.1 Seletividade	26
3.9.2 Linearidade.....	27
3.9.3 Faixa de trabalho e Faixa linear	28
3.9.4 Limite de Detecção e Quantificação	28
3.9.5 Tendência/Recuperação	29
3.9.6 Precisão	30
3.9.7 Robustez.....	31
4. METODOLOGIA	31
4.1 Instrumentação	31
4.2 Reagentes, padrões e soluções.	32
4.2.1 Preparo dos padrões para Construção da Curva Analítica.....	32
4.2.2 Preparo das Soluções para avaliação da Curva Analítica	33
4.3 Validação	33
4.3.1 Linearidade, faixa de trabalho e faixa linear.....	33
4.3.2 Seletividade.....	34
4.3.3 Limite de detecção e Limite de quantificação	34

4.3.4 Tendência e Recuperação	35
4.3.5 Precisão	35
4.3.6 Robustez.....	35
4.4 Amostragem.....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1 Validação da metodologia analítica.....	38
5.1.3 Determinação do Limite de Detecção e Limite de Quantificação	42
5.1.4 Determinação da Tendência e Recuperação	42
5.1.5 Determinação da Precisão.....	44
5.1.6 Resultado do Teste de Robustez	47
5.2 Monitoramento do teor de enxofre em amostras comerciais.....	49
6. CONCLUSÕES	50
REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

A utilização do petróleo como fonte de energia foi essencial para garantir o desenvolvimento industrial verificado durante o século XX. Através da sua destilação fracionada, pode-se obter vários produtos derivados de grande importância econômica, tais como o gás natural, o querosene, o diesel, os óleos lubrificantes, a parafina e o asfalto. Mas a fração do petróleo que apresenta maior valor comercial é a gasolina, (MORRISON E BOYD, 1996; SOLOMONS, 1996).

A gasolina automotiva é um combustível derivado do petróleo, de composição complexa, constituída basicamente por hidrocarbonetos saturados, olefínicos, aromáticos e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais que conferem certo grau de instabilidade ao produto. A gasolina apresenta hidrocarbonetos contendo de 5 a 13 átomos de carbono, com pontos de ebulição entre 35 e 220 °C, própria para utilização em motores de combustão interna com ignição por centelha (Borsato Dionísio, 2009).

O óleo diesel semelhante a gasolina é constituído principalmente por hidrocarbonetos, e outras frações em menores percentuais de outros compostos químicos, contendo elementos como o enxofre, o nitrogênio, oxigênio, e também os metais, que podem estar presentes na forma de sais de ácidos orgânicos (CHAGAS, 2014).

Esses combustíveis apesar de formados basicamente por hidrocarbonetos, tem o enxofre destacando-se como o terceiro componente mais abundante no petróleo, presente sob as formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e, muito raramente, enxofre elementar (THOMAS, 2001).

Em virtude dos grandes problemas ocasionados ao meio ambiente e a saúde humana devido a oxidação dos compostos sulfurados, quando queimados, emitirem uma grande quantidade de óxido de enxofre (SO_x) na atmosfera, fez necessários controle desde elemento nos derivados leves e médio de petróleo principalmente. Para determinação do teor de enxofre, algumas técnicas já são convenientemente utilizadas, tais como a espectrometria de fluorescência de raios-x de ondas dispersivas (FRX ou EDS), fluorescência na região do ultravioleta, microcuolometria oxidativa, entre outros métodos menos utilizados. (FARAH, 2013).

Na atualidade, os níveis permissíveis de teor de enxofre nos combustíveis automotivos têm sido reduzidos consideravelmente pelos órgãos governamentais a fim de conter a poluição do ar. Por isso, existe demanda para a redução de compostos sulfurados em produtos combustíveis, particularmente em diesel e gasolina, para desta forma, tentar diminuir a poluição do meio ambiente em grandes áreas urbanas (DAUZACKER, 2003).

Diante dessas considerações, é pertinente dizer o quão importante é esse trabalho. A avaliação dos teores de enxofre em gasolina comum, aditivada e diesel S-10 nas redes de distribuição das cidades que estão ao redor da refinaria que abastece o estado é necessária para se compreender que o monitoramento de qualidade está para checar o cumprimento das resoluções ANP que regem esses derivados.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a qualidade da gasolina e do diesel S-10 oferecida através das redes de distribuição de combustíveis que estão localizadas nas cidades em torno da Refinaria que abastece o estado, conforme a Resoluções da ANP nº 40 e nº 50 de 2013.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimização das condições de operação do equipamento ANTEK 9000NS;
- Validação do método, utilizando o DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2018), baseando-se na metodologia descrita na norma ASTM D5453.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FONTE DE ENERGIA: PETRÓLEO

Desde os primórdios da humanidade o homem necessitou usar fontes de energia, mesmo que inconscientemente essa prática foi realizada por nossos ancestrais utilizando o fogo abastecido através do uso de um líquido escuro e espesso, esse foi o início do uso do petróleo pela humanidade. Com o passar do tempo o uso desse produto foi se sofisticando.

Seguindo a definição da American Society for Testing and Materials, ASTM, por meio da norma D4175-09a (2010) como: “*Uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente em hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e outros elementos*”. O petróleo pode ser classificado de várias maneiras, entre elas pelo grau de sua composição predominante, sendo parafínicos, naftênicos e aromáticos (THOMAS, 2001). No Quadro 1, pode-se observar a composição elementar do petróleo em relação aos seus constituintes.

Quadro 1 - Composição elementar média do petróleo

Elemento Químico	Massa em %
Carbono	83 – 87%
Hidrogênio	11–14 %
Oxigênio	0,1 – 2,0 %
Nitrogênio	0,11 – 1,7 %
Enxofre	0,06 – 8,0 %
Metais	<3%

Fonte: THOMAS, 2001

As transformações observadas ao longo das revoluções industriais foram seguidas de uma exigência progressiva de energia. Ademais, o crescimento econômico constatado em algumas regiões do mundo, entre o final do século 20 e início do 21, além do crescimento populacional, intensificou a busca de fontes de energia o que explica o grande desenvolvimento na utilização dos mais diversos derivados de petróleo.

3.2 REFINO DO PETRÓLEO

Não existem dois petróleos idênticos, suas diferenças vão influenciar, de forma decisiva, tanto nos rendimentos quanto na qualidade das frações. Dessa forma, o petróleo deve ser processado e transformado de maneira conveniente, com o propósito de obter-se a maior quantidade possível de produtos de maior qualidade e valor comercial. Atingir este objetivo, com o menor custo operacional, é a diretriz básica da refinação. As características dos petróleos têm ponderável influência sobre a técnica adotada para a refinação e, frequentemente, determinam os produtos que melhor podem ser obtidos (FARAH, 2013).

O refino do petróleo se inicia pela separação física das frações básicas por destilação atmosférica e a vácuo, de acordo com suas faixas de temperatura de ebulição. Essas frações são encaminhadas para tanques de armazenamento, onde irão compor os derivados finais, misturadas ou não a frações de outros processos. As frações básicas podem ainda ser enviadas a tanques intermediários, de onde seguem para outros processos de separação, conversão ou acabamento (FARAH, 2013).

Entre os produtos possíveis de se obter do refino de petróleo, os mais comercializados hoje no país são a gasolina e o diesel, tendo em vista nossa enorme frota de veículos de pequenos portes que tem aumentado em proporções gigantescas nos últimos tempos e como hoje no Brasil o escoamento de todo e qualquer produto ocorre em sua grande maioria quantitativamente via trajeto rodoviário, o que explica o grande volume de diesel comercializado.

3.3 GASOLINA

A gasolina é composta por uma mistura bastante complexa de hidrocarbonetos voláteis com 3 a 12 carbonos. As parafinas com cadeias ramificadas e cicloparafinas, hidrocarbonetos aromáticos e olefinas também são seus componentes majoritários (FERREIRA, 2000).

A formulação final da gasolina dependerá de uma série de fatores, entre eles o tipo de corrente de origem, o produto pode ser produzido a partir do processamento do petróleo como nafta leve (produto obtido a partir da destilação direta do petróleo), nafta craqueada que é obtida a partir da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados (gasóleos), nafta reformada (obtida de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), nafta alquilada (de um processo que produz iso-parafinas de alta octanagem a partir de iso-butanos e olefinas), dentre outros (BRASIL, 2015). Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a

gasolina contém compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos (BRASIL, 2015).

As gasolinas comercializadas no país de acordo com a resolução ANP nº 684/2017 são: gasolina A, sem etanol, vendida pelos produtores e importadores de gasolina; e gasolina C, com adição de etanol anidro combustível pelos distribuidores, vendida aos postos revendedores e em seguida ao consumidor final.

3.4 DIESEL

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído basicamente por hidrocarbonetos, no entanto, trazem também enxofre, nitrogênio e compostos metálicos em sua composição. Sendo um combustível mais “pesado” que a gasolina, o diesel apresenta-se com cadeia carbônica de 6 a 30 átomos. Da composição do óleo diesel participam hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos (FARAH, 2013).

Assim como a gasolina pode ser produzido a partir de diversas corrente do refino do petróleo, como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado. O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (geradores elétricos, por exemplo). Em função do tipo de aplicação, o óleo diesel apresenta características e cuidados diferenciados (PETROBRAS, 2018).

Ainda semelhante a gasolina para que o óleo diesel possa ir para circulação no mercado é necessário que passe por uma bateria de exames, pode-se dizer assim, para atestar sua qualidade. Várias características são analisadas, como combustão, volatilidade, estabilidade, segurança ao transporte e contaminantes, esse último tendo como integrantes compostos sulfurados, responsáveis por vários problemas na área ambiental, da saúde e de infraestrutura.

A redução em consumo e melhoria da qualidade do óleo diesel tem sido tópico de estudos para vários pesquisadores, motivados pelo crescimento da demanda nos setores elétricos e de transportes em todo mundo mostrando que o controle de qualidade nos ensaios de monitoramento da qualidade do Diesel é uma das maiores ajudas para um grande problema ambiental (BOUAID *et al.*, 2005).

3.5 ENXOFRE: DIÓXIDO DE ENXOFRE, DANOS A VEÍCULOS, POLUIÇÃO AMBIENTAL E DANOS À SAÚDE

O enxofre é um elemento químico de símbolo S, número atômico 16 e de massa atômica 32 u.m.a. À temperatura ambiente, o enxofre encontra-se no estado sólido. Este composto tem uma coloração amarela, mole, frágil, leve, desprende um odor característico de ovo podre ao misturar-se com o hidrogênio. (ATKINS, 2006; PEIXOTO, 2002).

Sua produção foi originalmente como enxofre elementar proveniente de depósitos de origem vulcânica. Posteriormente passou a ser recuperado a partir de sulfetos (pirita) e atualmente, a maior produção é através do refino de petróleo e recuperado a partir de gás natural e de metalurgias de metais não ferrosos (DN PM, 2009), ambos os processos utilizados de forma a minimizar os impactos ambientais decorrentes da emissão de dióxido de enxofre na atmosfera ou liberação de efluentes ácidos (BRASIL, 2013).

O teor de enxofre total nos produtos derivados do petróleo é uma variável importante, já que compostos sulfurados são associados a problemas no armazenamento, transporte e na qualidade final dos combustíveis. O enxofre também causa sérios problemas de poluição atmosférica. Compostos sulfurados, presentes nos derivados do petróleo como a gasolina, querosene, óleo diesel e óleo combustível, são corrosivos e podem inibir o desempenho dos aditivos nos produtos finais (YIN, 2001; BENDER, 1989).

A combustão de substâncias que contêm enxofre por veículos, gera como produto o gás SO₂ que pode causar com passar do tempo desgastes de peças oriundas da corrosão causada por essa espécie, quando emanado para a atmosfera tem efeitos ainda mais drásticos. O gás possui grande solubilidade em água, ao ser lançado na atmosfera reage com gotículas do ar, formando o ácido sulfuroso e precipita sob a forma de chuva ácida. Essa chuva causa grandes danos ao meio ambiente. Causa morte de espécies aquáticas devido à diminuição do pH da água, nos solos interfere na solubilidade de alguns compostos indispensáveis ao desenvolvimento vegetal. As plantas têm seu metabolismo alterado, o que por vezes decresce a taxa de crescimento e a fotossíntese. Ainda causa grandes danos aos monumentos e edificações que são degradados pela corrosão ocasionada pelo contato com essa chuva (COSTA, 2015).

Pelo seu alto índice de toxidez, o contato com pequenas quantidades do gás causa irritação das vias respiratórias, das mucosas dos olhos e da pele e pode, ainda, causar algumas queimaduras, e evoluir a problemas cardiovasculares. Os sintomas que geralmente aparecem quando há intoxicação por esse gás são vômito, dificuldade de respirar, dispneia, cianose, tosse,

dores abdominais e náuseas. Nesses casos recomenda-se aplicar medidas de primeiros socorros cabíveis e procurar orientação médica imediatamente.

Por essas razões a Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis - ANP vem promovendo melhorias na qualidade dos combustíveis por meio de inúmeras medidas, entre as quais a redução do teor máximo de enxofre na gasolina e no diesel. A Resolução ANP nº 40 e 50 de 2013, reduziu este teor para a gasolina C que é o combustível obtido da mistura de gasolina A (gasolina proveniente da refinaria isenta de oxigenados) e etanol anidro combustível, para no máximo, 50 mg/L de enxofre em gasolina e para 10 mg/L para o diesel rodoviário.

3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE

A gasolina e o diesel são formados em sua essência por carbonos e hidrogênios, mas ainda possuem outras frações como compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurados, esse último sendo responsável pela terceira maior parte desses derivados. Os compostos sulfurados ao sofrerem uma reação de combustão quando queimados em veículos, produzem o gás dióxido de enxofre, gás com capacidade de trazer grandes impactos ambientais, a saúde e físicos (corrosão de peças e estruturas) .

Como um indicador da qualidade do ar, o dióxido de enxofre entra nos padrões de qualidade do ar nacionais aprovados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama). Em abril de 2013, foi publicado o Decreto nº 51113, que possui parâmetros da qualidade do ar mais rigorosos.

Com isso, a determinação de enxofre no petróleo e em seus derivados representa não só um interesse na área da química analítica, sobretudo é de grande importância industrial e comercial (CANCIAN et al., 2010).

ASTM propõem alguns métodos afim de se determinar o teor de enxofre em petróleo e suas frações dentre eles o método ASTM D5453 - Método de determinação de enxofre total em hidrocarbonetos leves, óleos de motor e diesel por fluorescência de ultravioleta.

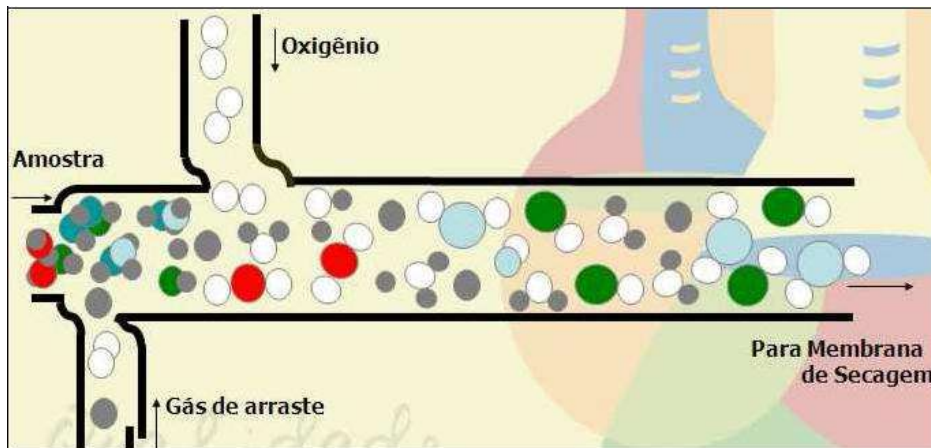
3.6.1 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA

Tendo como base a ASTM D 5453 o método a ser validado pode ser aplicado para a determinação de enxofre em hidrocarbonetos líquidos que possuem ponto de ebulição na faixa

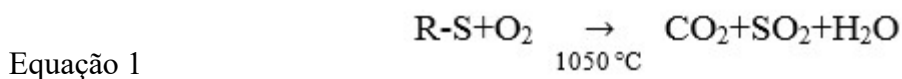
de 25 a 400 °C, com viscosidades entre 0,2 e 20 cSt (mm²/s) à temperatura ambiente, entre esses gasolina e diesel, alvo do estudo de monitoramento e ainda outras amostras que se enquadrem nos requisitos anteriores e ainda que as amostras contenham entre 1,0 e 8000 mg/kg de enxofre total.

Uma amostra de hidrocarboneto é inserida em um forno de combustão de alta temperatura onde o enxofre é oxidado e transformado em dióxido de enxofre (SO₂) em uma atmosfera rica em oxigênio. O SO₂ absorve a energia da luz UV e é convertido em dióxido de enxofre excitado (SO₂*). A fluorescência emitida dos SO₂* excitados, quando retornam para seu estado estável de SO₂, são detectados por um tubo fotomultiplicador e o sinal resultante é a medida quantificada de enxofre na amostra (CHAGAS, 2014), Figura 1.

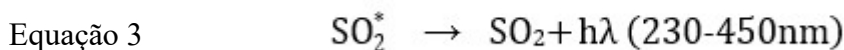
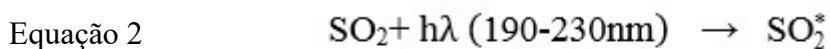
Figura 1 - Combustão do enxofre no tubo de pirólise



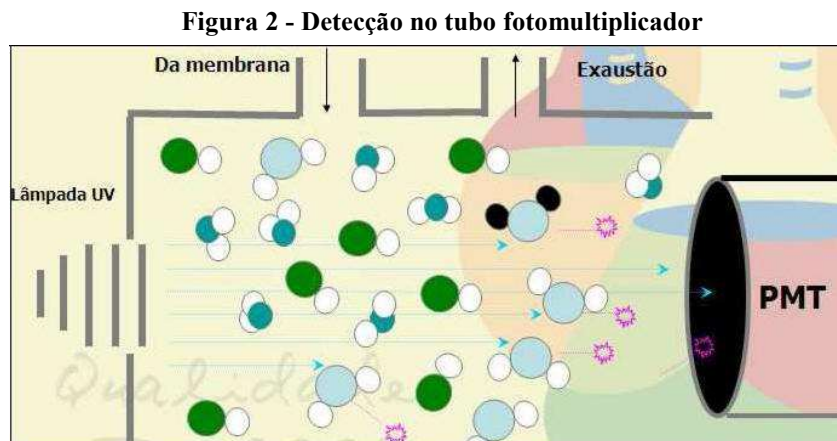
Fonte: SIMIÃO, 2009



A água produzida durante a combustão da amostra é removida por uma membrana de secagem e os gases de combustão da amostra são em seguida expostos à radiação ultravioleta (UV). O processo de excitação e emissão ocorrem conforme as equações 2 e 3.



A energia radiante emitida chega a até um tubo fotomultiplicador no qual é detectada e o resultando é um sinal que corresponde à quantidade presente na amostra, como pode ser visto na Figura 2.



Fonte: SIMIÃO, 2009.

3.7 CONTROLE DE QUALIDADE

Um sistema de Controle de Qualidade (QMS - *Quality Management System*) é um sistema que destaca as políticas e procedimentos necessários para a melhoria e controle das diversas “atividades-chave” e processos desenvolvidos por uma organização. Em um laboratório, para que esse controle de qualidade funcione, deve-se atender aos requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025 (controle de qualidade em ensaios de laboratório) para a seleção de métodos de ensaios, desenvolvimento de métodos de ensaio pelo laboratório, utilização de métodos não normalizados e validação de métodos

3.7.1 ABNT NBR ISO/IEC 17025

A ABNT NBR ISO/IEC 17025 (Norma para Controle de Qualidade em ensaios de laboratório) é reconhecida e utilizada mundialmente como referência para a gestão da qualidade e para a competência técnica de laboratórios de ensaios e também de calibração. Ela também serve de referência para a acreditação de ensaios e calibrações junto ao INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia). A acreditação de laboratórios, segundo os requisitos estabelecidos na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, é aplicável a laboratórios de calibração e de ensaio. O sistema de gestão do laboratório pode estar definido em um Manual da Qualidade (MQ) específico para o laboratório. (INMETRO, 2018).

Hoje para poder se demonstrar competência técnica, os laboratórios localizados no Brasil devem se submeter a um credenciamento pelos órgãos responsáveis: A agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e/ou o Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO). A ISO/IEC 17025 estabelece os critérios para aqueles laboratórios que desejam demonstrar sua competência técnica, que possuem um sistema da qualidade efetivo e que são capazes de produzir resultados tecnicamente válidos.

3.8 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Utilizando a ISO/IEC 17025 como base, e com o objetivo de confirmar a qualidade dos equipamentos e ensaios para o uso pretendido, deve-se validar:

- Métodos não normalizados;
- Métodos criados/desenvolvidos pelos próprios laboratórios;
- Métodos normalizados usados fora dos escopos para os quais foram concebidos;
- Ampliações e modificações de métodos normalizados.

O processo de validação de um método deve estar descrito em um procedimento (PE – Procedimento de Ensaio e PO – Procedimento de Operação), e os estudos para determinar os parâmetros de validação devem ser realizados com equipamentos e instrumentos dentro das especificações, funcionando corretamente e adequadamente calibrados, seguindo a ASTM adequada. Do mesmo modo, o responsável pela realização dos estudos deve ser competente na área e precisa ter conhecimento suficiente sobre o trabalho, sendo capaz de tomar as decisões apropriadas durante a realização dos ensaios. (INMETRO, 2018).

3.8.1 PLANEJAMENTO DA VALIDAÇÃO

Seguindo o CGCRE (Coordenação Geral de Acreditação) o planejamento e execução da validação para o método escolhido, deve-se seguir a seguinte sequência de trabalho:

- Definir a aplicação, objetivo e escopo do método;
- Definir os parâmetros de validação e critérios de aceitação;
- Verificar se as características de desempenho do equipamento estão compatíveis com o exigido pelo método em estudo;

- Qualificar os materiais, por exemplo, padrões e reagentes, ou adquirir matérias qualificadas;
- Planejar os experimentos de validação, incluindo o tratamento estatístico, e;
- Fazer os experimentos de validação.

Ao fim de todos o processo, os experimentos e os resultados devem ser documentados e registrados.

3.9 PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO

De acordo com o CGCRE, os parâmetros de validação devem estar claramente declarados no procedimento documentado e incluir, se for aplicável, os ensaios de: seletividade, linearidade, faixa de trabalho e faixa linear, limite de detecção e limite de quantificação, tendência e recuperação, precisão e robustez. Os parâmetros de validação variam de acordo com o tipo de ensaio a ser feito como visto abaixo no Quadro 2.

Quadro 2 - Parâmetros de validação conforme o tipo de ensaio

Parâmetros	Tipo de Ensaio			
	Qualitativo	Determinação do componente (ou analito) em maior teor ¹	Análise de elementos menores e traços ²	Propriedades Físicas
Precisão		X	X	X
Seletividade	X	X	X	X
Tendência/Recuperação		X	X	X
Robustez	X	X	X	X
Sensibilidade/Linearidade/ Faixa de trabalho		X	X	X
Limite de Detecção	X		X	
Limite de Quantificação			X	

¹Dependendo da faixa de concentração do analito pode não ser necessária a determinação dos limites de detecção e de quantificação, por exemplo: componentes maiores com concentração entre 1 a 100%.

²São considerados como de menor teor concentrações entre 0,01 a 1% e elementos traços, os elementos em concentração abaixo de 0,01%.

Fonte: DOQ-CGCRE-008_2018.

3.9.1 SELETIVIDADE

De acordo com o CGCRE-008 a matriz da amostra pode conter componentes que interferem no desempenho da medição. Os interferentes podem aumentar ou reduzir o sinal, e a magnitude do efeito também pode depender da concentração. Experimentos para avaliação

da seletividade, descritos na literatura sobre validação de métodos analíticos, envolvem ensaios com padrões ou materiais de referência, amostras com e sem o analito, além da avaliação da capacidade de identificação do analito de interesse na presença de interferentes. Quando não há disponibilidade de interferentes, alguns autores sugerem a avaliação da habilidade de medição do analito por diferentes métodos, técnicas ou por meio de variações nas condições instrumentais.

É importante entender que se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a tendência e a precisão estarão comprometidas.

3.9.2 LINEARIDADE

A maioria dos equipamentos de medição existentes estabelece a sua faixa dinâmica linear. É necessário, entretanto, verificar até que ponto a faixa de concentração do analito coincide com a faixa dinâmica linear e assegurar que nenhum outro fenômeno tenha impacto indesejável na resposta. A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito (COSTA, 2015)

A linearidade é obtida por padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real. A equação da reta que relaciona as duas variáveis é (CHAGAS, 2014):

Equação 4
$$y = a + bx$$

Sendo:

y = resposta medida;

x = concentração;

a = coeficiente de angular;

b = coeficiente linear (inclinação da curva)

Em geral, serão necessários vários níveis de concentração, no mínimo cinco, para construir a curva analítica. O número de replicatas em cada nível de concentração deve ser o mais próximo possível daquele empregado na rotina do laboratório (INMETRO, 2018).

A linearidade de um método pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito e verificada a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados (R^2).

Calcular o modelo através da regressão linear, os resíduos e o coeficiente de correlação linear (R) é frequentemente utilizado para indicar o quanto a reta pode ser considerada adequada como modelo matemático para o estudo. (INMETRO, 2018).

3.9.3 FAIXA DE TRABALHO E FAIXA LINEAR

Ao escolher qualquer método quantitativo para uso, deve observar que há uma faixa de concentração do analito a ser determinado no qual o ensaio pode ser aplicado, do contrário a determinação da espécie desejada ficará comprometida, essa faixa se diz a faixa de trabalho.

Faixa de trabalho deve ser escolhida inicialmente pensando na cobertura da aplicação para a qual o ensaio vai ser usado e a concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho. No limite inferior da faixa de concentração, o fator limitante é o valor do limite de quantificação. No limite superior, os fatores limitantes dependem do sistema de resposta do equipamento de medição.

Dentro da faixa de trabalho pode existir uma faixa de resposta linear e dentro desta, a resposta do sinal terá uma relação linear com o analito ou valor da propriedade. A extensão dessa faixa pode ser estabelecida durante a avaliação da faixa de trabalho.

Sendo assim, a escolha da faixa de trabalho dependerá do objetivo do método. Normalmente o método indica o valor alvo de concentração a ser determinada. Este valor é determinado como 100% (meio da curva) e trabalha-se com as soluções mais concentradas e diluídas para obter os outros pontos. (CRQ, 2010). As faixas mais comuns são:

- 90% a 110%;
- 80% a 120%;
- 50% a 150%.

3.9.4 LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Ao se trabalhar com amostra contendo traços (baixos níveis do analito) é de suma importância saber qual o menor valor de concentração ou da propriedade que pode ser detectada pelo método. O limite de detecção (LD) para um procedimento analítico pode variar em função do tipo da amostra. É fundamental assegurar-se de que todas as etapas de processamento do método analítico sejam incluídas na determinação desse limite de detecção.

Para a validação de um método analítico, normalmente é suficiente fornecer uma indicação do nível em que a detecção do analito pode ser distinguida do sinal do branco/ruído.

Quadro 3 - Determinação do limite de detecção

Matriz	Cálculos	Observação
Branco da amostra	$LD = X + t(n-1).s$ Sendo: X é média dos valores dos brancos; t é a distribuição de Student, que depende do tamanho da amostra e do grau de confiança e s é o desvio-padrão amostral dos brancos	A média e o desvio-padrão amostral dos brancos da amostra são dependentes da matriz. Válido somente quando os valores dos brancos apresentarem um desvio padrão amostral diferente de zero.
Branco da amostra com a menor concentração aceitável de analito	$LD = 0 + t(n-1).s$	É a “menor concentração aceitável” é aquela tida como concentração mais baixa para a qual um grau aceitável de incerteza pode ser alcançado
Branco da amostra e branco da amostra com diferentes concentrações de analito	$LD = 3x \text{ relação sinal/ruído}$	É calculado com sendo correspondente a concentração que produzida um valor do sinal medido 3 vezes maior do que o nível de ruído medido com a solução do branco.

Fonte: CGCRE-008

O Limite de Quantificação (LQ), algumas vezes é também, praticamente, correspondente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco). Este limite, após ter sido determinado, deve ser testado com amostras independentes, para averiguar se a tendência e a precisão conseguidas são satisfatórias. (CRQ, 2010).

3.9.5 TENDÊNCIA/RECUPERAÇÃO

Para se avaliar a tendência ou recuperação de um método normalmente utiliza-se materiais de referência certificados (MRC), participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação.

A tendência, quando aplicada a uma série de resultados de ensaio, implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos. A determinação da tendência com relação aos valores de referência apropriados é importante no estabelecimento da rastreabilidade aos padrões reconhecidos (CHAGAS, 2014).

A tendência pode ser expressa como recuperação analítica e pode ser definida conforme apresentado a seguir:

$$\text{Equação 5} \quad (\text{Valor Observado/Valor Esperado}) \times 100\%$$

Essa tendência deve ser corrigida ou demonstrada ser desprezível, mas em ambos os casos, a incerteza associada com a determinação da tendência permanece como um componente essencial da incerteza global. (CGCRE, 2018).

3.9.6 PRECISÃO

Basicamente usada para medir o grau de circunstâncias específicas de medição, pode ser expressão de três modos: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade, essa última não sendo alvo desse trabalho. São expressas normalmente pelo desvio padrão e coeficiente de variação. O coeficiente de variação (CV, usualmente expresso em %), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), é calculado de acordo com a Equação 6:

$$\text{Equação 6} \quad CV = DPR = (DP/CMD) \times 100$$

Sendo:

DP = desvio-padrão;

CMD = concentração média determinada.

- Repetibilidade

A repetibilidade é caracterizada basicamente por seu procedimento de medidas ter uma janela temporal curta e fatores determinantes fixos. O mesmo procedimento de medição, mesmo observador, mesmo equipamento sob condições de ensaio iguais, mesmo local, e repetições no menor espaço de tempo possível. A repetibilidade pode ser expressa quantitativamente em termos da característica da dispersão dos resultados e pode ser determinada por meio da análise de padrões, material de referência ou adição do analito à branco da amostra, em várias concentrações na faixa de trabalho. O número de replicatas para cada nível de concentração deve expressar a rotina do laboratório.

- Precisão Intermediária

De acordo com a ISO 5725-3, a precisão intermediária refere-se à precisão avaliada em uma mesma amostra ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório, mas definindo exatamente quais as condições a variar (uma ou mais), tais como:

- Diferentes Analistas;
- Diferentes equipamentos;
- Diferentes tempos.

Essa medida de precisão representa a variabilidade dos resultados em um laboratório. Na maioria dos casos, o valor de precisão intermediária é função do nível de concentração do ensaio e o seu cálculo é efetuado, preferencialmente, a partir dos resultados obtidos, após eliminação dos resultados discrepantes. A visualização gráfica dos valores também pode ser útil para identificá-los (CRQ, 2010).

3.9.7 ROBUSTEZ

A robustez é um parâmetro opcional dentro dos estudos de validação, muitas vezes estando mais associado a estudos de otimização. Para determinar a robustez de um método de ensaio, pode-se recorrer ao planejamento de *Youden* ou de Plackett-Burman, por exemplo. Trata-se de um estudo que permite não só avaliar a robustez do método, como também ordenar a influência de cada uma das variações nos resultados finais, indicando qual o tipo de influência de cada uma dessas variações. Convém salientar que quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança desse relacionamento à sua precisão (INMETRO, 2018).

4. METODOLOGIA

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

O equipamento utilizado nas determinações de enxofre em gasolina e diesel S-10 foi o analisador de enxofre por fluorescência na região ultravioleta, ANTEK 9000 VNS da PAC, conforme apresentado na Figura 3, com modelo de injeção horizontal, habilitado para análises em amostras, líquidas e gasosas, com automostrador PALsystem, com capacidade para 216 amostras (em *vials* de 1,5mL) e com utilização de microseringa de 25 µL da TRAJAN, injetor

automático 735 Sample(drive) e Multimatrix drive 740 (condicionador de amostras para sólidos e líquidos) da PAC.

Figura 3 - Equipamento antek 9000 vns



Fonte: Autor, 2018

O Software utilizado para a operação do equipamento é o “ANTEK V388” da National Instruments. Durante a realização dos ensaios, o equipamento operou de modo otimizado de acordo com as condições operacionais que estão contidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições operacionais utilizadas pelo equipamento

Parâmetro	Condição Operacional
Tempo do ciclo por amostra	5 minutos
Ganho do detector	Alto
Voltagem do detector	620 volts
Sensibilidade	10 vezes
Volume de amostra por injeção	10 μ L
Velocidade de Injeção	400 (0,1 μ L por segundo)
Volume de ar por injeção	1 μ L

Fonte: Autor, 2018

4.2 REAGENTES, PADRÕES E SOLUÇÕES

4.2.1 PREPARO DOS PADRÕES PARA CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

Tendo em vista a necessidade de controle de qualidade da gasolina e do diesel S-10, decidiu-se que a faixa de trabalho da curva analítica seria de 0 mg/L até 100 mg/L. Para a construção da curva analítica a ser utilizada para validação da metodologia foi realizada uma diluição de um material de referência certificado (MRC), padrão estoque da AccuStandard: SK-

3K-100ML em xileno P.A. As quantidades em ppm preparadas foram 5, 10, 25, 50 e 100 e seguiram o seguinte procedimento de diluição conforme tabela.

Tabela 2 – Operações de diluição realizadas no mrc

Padrão Inicial (mg/L)	Concentração Desejada (mg/L)	Volume desejado (mL)	Alíquota do Padrão Inicial (mL)	Alíquota de Tolueno a ser adicionada (mL)
300	100	1,5	0,5	1,00
300	50	1,5	0,25	1,25
300	25	1,5	0,125	1,375
300	10	1,5	0,05	1,45
300	5	1,5	0,025	1,475

Fonte: Autor, 2018

Os padrões foram diluídos diretamente nos *vials* de amostra do autoamostrador e as leituras foram realizadas em triplicata.

4.2.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA AVALIAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

Essas soluções tiveram seu preparo realizado da seguinte forma, pesou-se em balança analítica da marca Sartorius com precisão na quarta casa decimal, 0,0458g do padrão de dibutilsulfeto, de massa molar 146,29 g/mol e pureza 99,6%, da marca Merck, diluindo em Xileno P.A., da marca Isofar, com pureza de 99,5%. As demais concentrações foram preparadas por diluição da anterior.

4.3 VALIDAÇÃO

Após a preparação dos padrões e soluções, foram realizados os ensaios de validação do método. Entre os vários procedimentos para validação de metodologia analítica, adotou-se nesse trabalho os critérios estabelecidos no documento CGCRE-008 do INMETRO.

Diante de tal documento os parâmetros avaliados nesse trabalho em consonância com o referido, foram: seletividade, linearidade, faixa de trabalho e faixa linear, limite de detecção, limite de quantificação, tendência e recuperação, precisão e robustez.

4.3.1 LINEARIDADE, FAIXA DE TRABALHO E FAIXA LINEAR

Com base na resolução 40 e 50 de 2013 da ANP, escolheu-se a faixa linear e de trabalho como sendo os valores de padrões entre 0 e 100 mg/L. Para esse estudo foram

utilizadas soluções “padrões” de concentração conhecida de enxofre, oriundas da diluição de MRC em xileno.

4.3.2 SELETIVIDADE

Para avaliação do parâmetro de seletividade foram analisadas amostras do branco, branco com adição de padrão (*Spike*), uma amostra de diesel S-10 e a mesma amostra de diesel S-10 com adição de padrão, o objetivo dessa sequência é observar o comportamento das amostras independente da matriz, ao ser adicionar uma quantidade de padrão de concentração conhecida, assim é possível evidenciar a presença de alguma interferência que possa por ventura ocasionar um falso resultado.

4.3.3 LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

Os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) podem ser obtidos por vários métodos, desde mais simples a mais complexos. Aqui por ser tratar de um trabalho que se detecta traços de contaminantes, optou-se por trabalhar com um método simples. Lembrando apenas que independentemente do método usado, os parâmetros devem seguir critérios satisfatórios, que quando aplicados a determinados ensaios se enquadrem, fornecendo assim resultados estatisticamente confiáveis.

Com base no documento CGCRE-008, para a determinação do limite de detecção (LD) e limite de detecção (LQ), foi considerado o desvio padrão da resposta do menor padrão. O LQ foi determinado através do seguinte cálculo:

Equação 7
$$LQ = (DP \times 10) / b$$

Onde:

DP: Desvio Padrão da curva analítica (geralmente, utiliza-se o DP do menor ponto);

b: Coeficiente angular da reta.

E o LD foi determinado semelhante, através do cálculo:

Equação 8
$$LD = (DP \times 3,3) / b$$

4.3.4 TENDÊNCIA E RECUPERAÇÃO

Para avaliar a tendência e recuperação foram utilizadas amostras de concentração conhecida de dibutil sulfeto em xileno, sendo que necessariamente estas amostras devem estar dentro da faixa linear de trabalho, a expressão dos resultados é dada pela seguinte equação.

Equação 9
$$R\% = [(C1 - C2) / C3] \times 100$$

Onde:

C1 – Concentração obtida após a leitura da curva;

C2 – Concentração do branco;

C3 – Concentração prevista.

De acordo com o CGCRE-8, a recuperação aceitável é de 80-110%.

4.3.5 PRECISÃO

Para se determinar a precisão usou-se dois parâmetros de qualidade, precisão intermediária e receptibilidade.

Para a determinação da repetibilidade, foram analisadas cinco concentrações diferentes, distribuídas ao longo da faixa linear e cada concentração foi lida em triplicata em um mesmo dia.

Já para a precisão intermediária, foi preparado uma amostra de concentração conhecida de dibutil sulfeto e nessa mesma amostra foi realizada a determinação de enxofre em dias diferentes e por analistas diferentes.

4.3.6 ROBUSTEZ

Para determinar a robustez e/ou para testar a validade de um método de referência nas condições locais de medida, pode-se utilizar o teste de Youden. Trata-se de um teste que permite não só avaliar a robustez do método, como também ordenar a influência de cada uma das variações nos resultados finais, indicando qual o tipo de influência de cada uma dessas variações. Convém salientar que quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança desse relacionado à sua precisão (INMETRO, 2011).

Este teste consiste na análise multivariada de sete variáveis que podem influenciar no resultado analítico. As condições normais das variáveis foram denotadas por letras maiúsculas A, B, C, D, E, F e G e seus valores alternativos foram denotados pelas correspondentes letras

minúsculas a, b, c, d, e, f e g, resultado em um total de 8 (GEHRING et al., 2011). Os experimentos devem ser feitos seguindo a combinação de fatores apresentados no Quadro 4.

Quadro 4 - Parâmetros do teste de youden

Experimento	Parâmetros							Resultado
1	A	B	C	D	E	F	G	S
2	A	B	c	D	e	f	G	T
3	A	b	C	D	E	f	G	U
4	A	b	c	d	e	F	G	V
5	a	B	C	d	e	F	G	X
6	a	B	c	d	E	f	G	W
7	a	b	C	D	e	f	G	Y
8	a	b	c	D	E	F	G	Z

Fonte: Adaptado de INMETRO 2018

Cada experimento gera um resultado que deve ser aplicado nas equações da Quadro 5. Nesse caso como no método específico só existem quatro parâmetros sendo analisados, sendo assim, só deve-se calcular as quatro primeiras equações (A, B, C, D e a, b, c, d). Neste trabalho, serão analisados quatro parâmetros que são a volume de amostra injetada, sensibilidade do método, tipo de solvente e temperatura do forno de pirólise.

Quadro 5 - Equações de youden

Equações	
$A = (s+t+u+v)/4$	$a = (w+x+y+z)/4$
$B = (s+t+w+x)/4$	$b = (u+v+y+z)/4$
$C = (s+u+w+y)/4$	$c = (t+v+x+z)/4$
$D = (s+t+y+z)/4$	$d = (u+v+w+x)/4$
$E = (s+u+x+z)/4$	$e = (t+u+x+y)/4$
$F = (s+v+w+z)/4$	$f = (t+u+x+y)/4$
$G = (s+v+x+y)/4$	$g = (t+u+w+z)/4$

Fonte: Adaptado de INMETRO, 2018

Para calcular os efeitos dos testes de Youden são utilizadas equações para cada fator, como indicado no Quadro 5.

Quadro 6 - Cálculo dos efeitos das equações de youden

Efeitos
Ea = A-a
Eb = B-b
Ec = C-c
Ed = D-d
Ee = E-f
Ef = F-f
Eg = G-g

Fonte: Adaptado de INMETRO, 2018

A interpretação de cada efeito é feita pelo resultado obtido na operação, de acordo com as faixas discutidas no Quadro 6.

Quadro 7 - Interpretação dos resultados dos efeitos de youden

Resultado de Efeito	Interpretação
$\leq 0,5$	Aprovado: o efeito não é crítico.
0,5 - 1,0	Atenção: deverá ser conduzido experimento de refino.
$\geq 1,0$	Reprovado: o efeito é significativo e deverá ser incluído no ensaio de robustez no estudo de validação.

Fonte: Adaptado de INMETRO, 2018

4.4 AMOSTRAGEM

Para poder seguir com o monitoramento de qualidade, as amostras precisaram ser coletadas em recipientes apropriados e mantidos ao abrigo de luz e refrigeradas. Coletou-se 1L de amostra em cada ponto de coleta, sendo assim, foram coletadas onze amostras de gasolina, entre comum e aditivada e 5 amostras de diesel S-10 de diferentes distribuidoras de combustíveis em toda a zona que cerca a refinaria do estado.

Ao fim de todo o procedimento de coleta as amostras foram dirigidas a refinaria, local onde se processou todo o ensaio de validação e monitoramento, as amostras após serem codificadas, foram condicionadas e processadas devidamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA

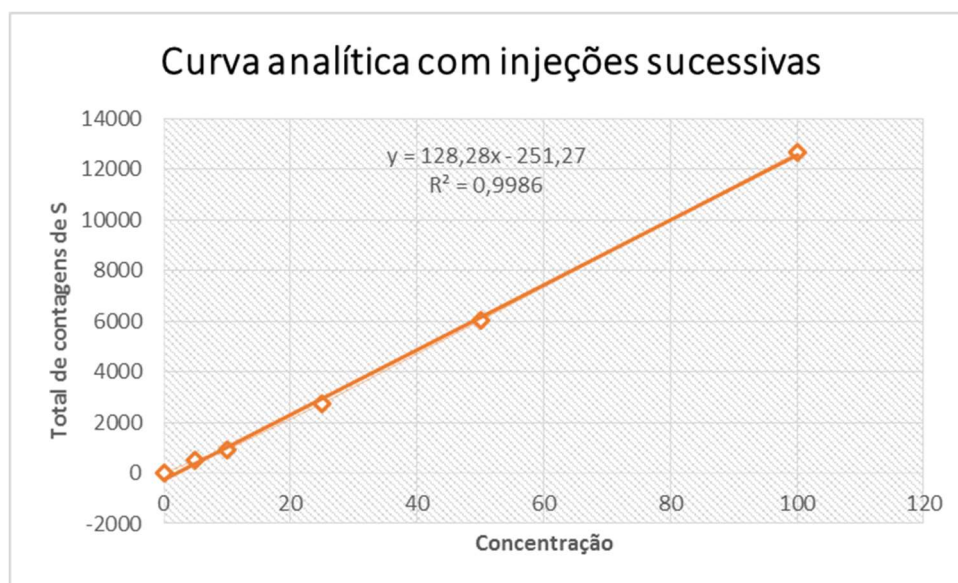
O método foi validado com base nas etapas de validação de metodologia analítica conforme o documento CGCRE-008 do INMETRO.

5.1.1 DETERMINAÇÃO DA LINEARIDADE E DA FAIXA DE TRABALHO

A escolha da faixa de trabalho deve levar em consideração o teor alvo, mas como nesse trabalho se focou no acompanhamento de duas series de amostras de concentrações diferente para monitoramento, expandiu-se a curva para abranger ambas de forma satisfatória. Sendo assim, a linearidade foi testada numa faixa de concentração de interesse de 0 mg/L até 100 mg/L.

Para este estudo foram utilizadas soluções padrões de enxofre, preparadas pela diluição de um MRC de 300 mg/L em xileno, com diferentes concentrações ao longo da faixa (0, 5, 10, 25, 50, 100 mg/L) e avaliadas em triplicata (com exceção do branco que teve mais repetições), tendo sido determinado o coeficiente de correlação (R) através da equação da reta. O documento indica se fazer essa avaliação de forma aleatória, ou seja, para que se possa se testar a estabilidade oscilando entre padrões de concentrações diferente entre as injeções. Afim de testar o comportamento na linearidade também fazendo injeções em triplicada de forma sucessivas e crescentes, obteve-se duas series de resultados para esse parâmetro. As curvas resultantes desses dados apresentam-se nas figuras a seguir.

Figura 4 - Curva analítica com injeções sucessivas



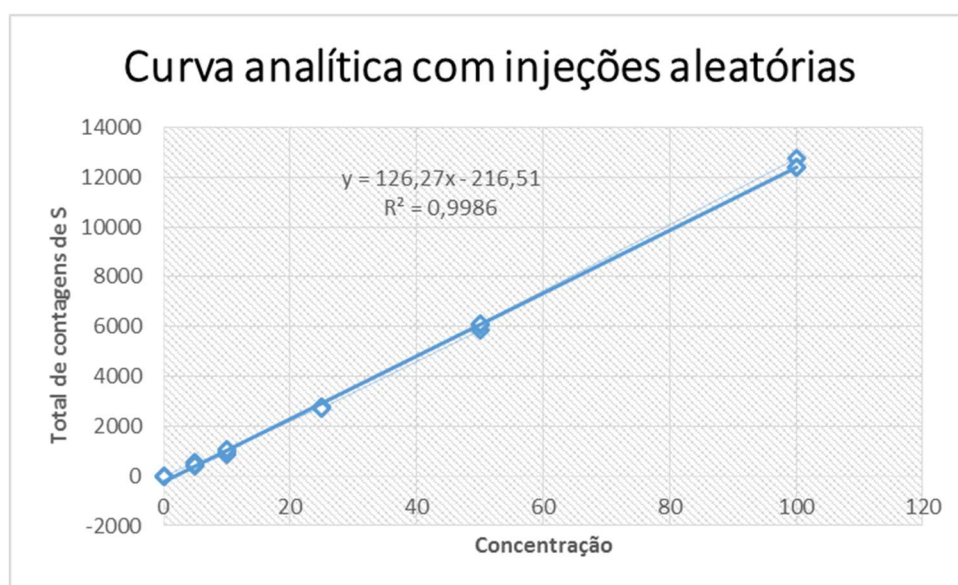
Fonte: Autor, 2018

Tabela 3: Regressão para injeções sucessivas

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,999312283
R-Quadrado	0,998625039
R-quadrado ajustado	0,998281299
Erro padrão	202,4138125

Fonte: Autor, 2018

Figura 5 - Curva analítica com injeções aleatórias



Fonte: Autor, 2018

Tabela 4 - Regressão para injeções aleatórias

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,999282738
R-Quadrado	0,99856599
R-quadrado ajustado	0,998476365
Erro padrão	176,2211399

Fonte: Autor, 2018

O coeficiente de correlação expressa o quanto uma associação de dados é linear entre as diversas variáveis, utilizando o valor da covariância e desvios, realizando uma normalização nos valores. Quanto mais próximos de 1 o valor obtido, quer dizer que ocorre uma maior correlação entre os valores tratados.

O coeficiente de determinação, também chamado de R^2 , indica quanto da variação total é comum aos elementos que constituem os pares analisados. Assim, a qualidade da regressão é indicada por este coeficiente. É importante notar que R^2 varia entre 0 e 1 e quanto mais próximo

da unidade for o coeficiente de determinação, tanto maior será a validade da regressão (CONTI, 2009). Com o resultado obtido pode-se dizer que a curva se aplica de forma satisfatória e eficiente para o propósito desejado. Outro ponto é que o R múltiplo e R ajustado que são bastante similares, indicando que a equação da reta encontrada pelo método dos mínimos quadrados reforça ainda mais sua boa escolha para utilização, podendo ser usada na determinação de enxofre em frações médias e leves de petróleo na faixa escolhida.

Comprando as duas maneiras de se realizar as injeções, observou-se estatisticamente valores muito semelhantes, optou-se nesse trabalho prosseguir com a curva realizada por injeções sucessivas, sendo assim, obteve-se os valores das leituras de cada padrão em triplicata e essas encontram-se expressas no quadro abaixo. O quadro está constituído pela concentração da amostra e seu respectivo DPR.

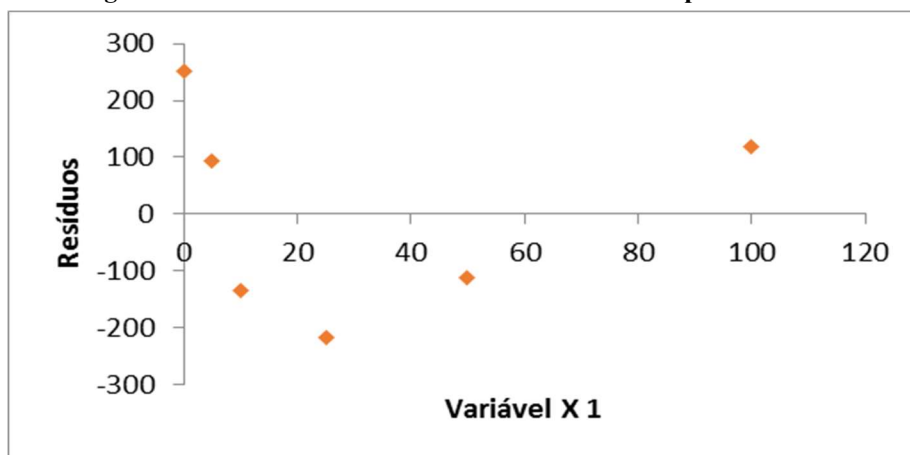
Tabela 5 - Desvio padrão relativo entre medidas dos padrões

Concentração do Padrão (mg/L)	Nº de repetições	DPR (%)
0	10	0,00
5	3	3,52
10	3	3,37
25	3	1,69
50	3	0,96
100	3	1,32

Fonte: Autor, 2018

Continuando a avaliação da determinação de linearidade, calcularam-se os resíduos da curva e estes estão apresentados na Figura 6. A análise do gráfico de resíduos proporciona a observação de problemas no ajuste da curva, como por exemplo, desvios da linearidade, presença de amostras atípicas e dependência entre os erros.

Figura 6 - Resíduos da curva analítica *versus* valores predeterminados



Fonte: Autor, 2018

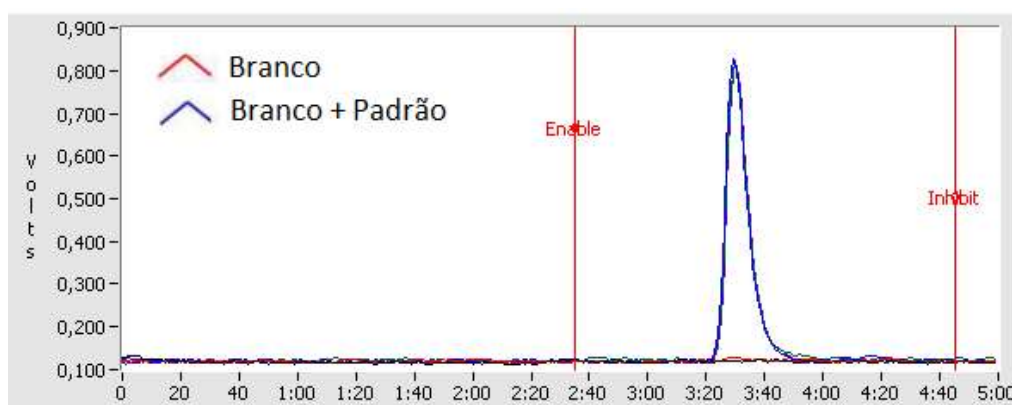
Ao analisar o gráfico de resíduos fica claro que a distribuição é dita aleatória ao longo da linha horizontal que expressa o erro residual zero. Logo, não há uma expressão de tendência na plotagem, algo que mostra como a curva se adequa bem ao propósito.

5.1.2 DETERMINAÇÃO DA SELETIVIDADE

A seletividade foi determinada realizando a análise de quatro amostras, são elas: inicialmente branco (xileno), em seguida branco com adição de padrão de concentração de 50 mg/L, na sequência uma amostra de diesel S-10 e posteriormente do diesel com adição do mesmo padrão de 50 mg/L.

O motivo dessa bateria de ensaios é avaliar a sequência e observar o comportamento das amostras independente da matriz, ao se adicionar uma quantidade de padrão de concentração conhecida, tendo assim a possibilidade de se evidenciar a presença de alguma interferência que possa por ventura ocasionar um falso resultado. As Figuras 7 e 8 mostram os resultados das injeções comparadas simultaneamente.

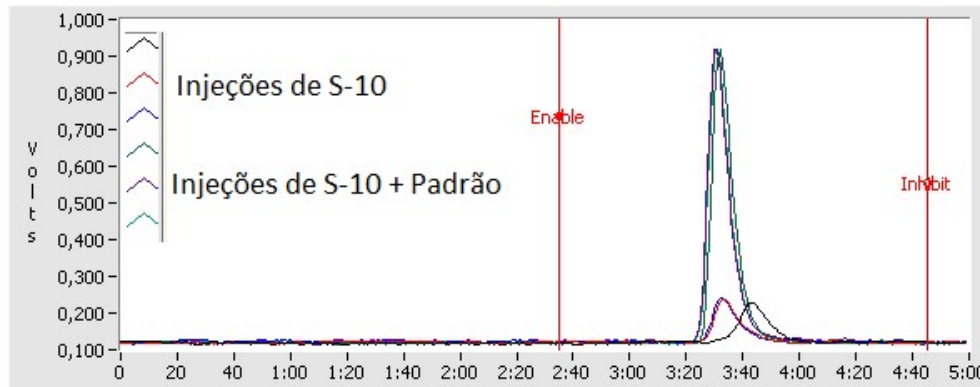
Figura 7- Comparativo entre injeções do branco e branco + amostra



Fonte: Autor, 2018

O valor da média das injeções para o branco foi de 0,8 mg/L e branco com adição de padrão foi de 52,0 mg/L.

Figura 8- Comparativa entre injeções do s-10 e s-10 + padrão



Fonte: Autor, 2018

O valor da média das injeções para o diesel S-10 foi de 10,7 mg/L e para o diesel S-10 com adição de padrão foi de 59,3 mg/L.

Como pode ser observado nas Figuras 7 e 8 ao se comparar as injeções da amostra pura, se diesel S-10 ou branco, às injeções das mesmas matrizes com adição de padrão de concentração conhecida, pode se observar um acréscimo do sinal, resultado já esperado para todos os casos, evidenciando que não há perdas do analito quando este está na presença de matrizes diversas.

5.1.3 DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

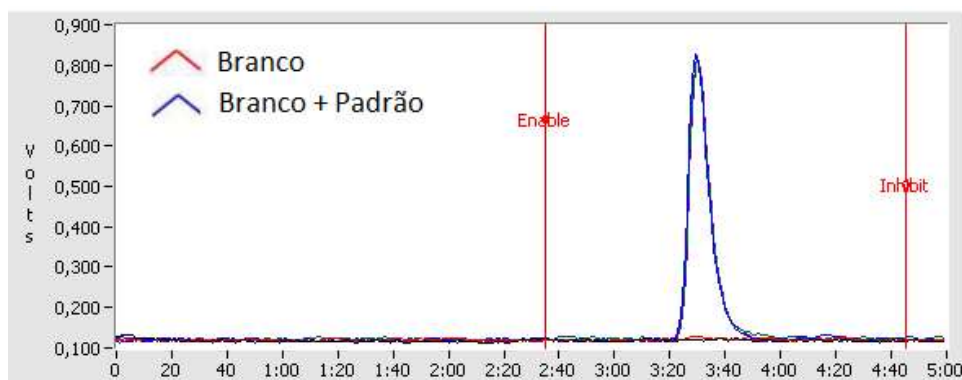
Como mencionado no item 4.3.3, os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD), foram estabelecidos de forma a considerar a determinação de traços e considerando-se assim o desvio padrão da menor concentração da curva (com exceção do branco, tendo em vista que esse “não” apresentou desvio padrão), de modo a manter as determinações com precisão e exatidão dentro dos critérios estatísticos de confiança estabelecidos previamente.

Baseado nos resultados da linearidade, foi obtido um LQ de 0.2939 mg/L e um LD de 0.0970 mg/L, ambos bem inferior ao do menor ponto da curva com exceção do branco.

5.1.4 DETERMINAÇÃO DA TENDÊNCIA E RECUPERAÇÃO

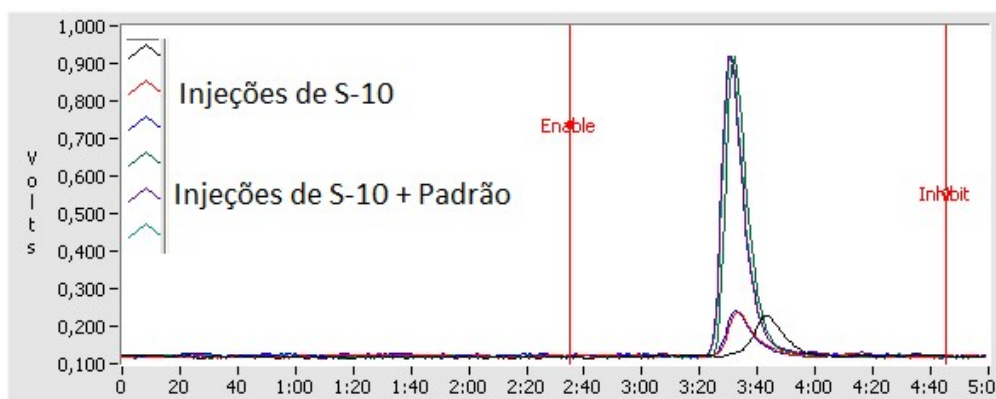
Tendência e recuperação também dita como exatidão do método foi averiguada semelhante em termos de execução analítica ao ensaio de seletividade. Utilizou-se as análises de amostras do Branco e Branco + Padrão e outra de S-10 e S-10 + Padrão, ambas tendo o padrão de concentração conhecida estabelecida em 50 mg/L. Os resultados dessas análises encontram-se organizados nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 – Determinação da tendência para a matriz xileno



Fonte: Autor, 2018

Figura 10 – Determinação da tendência para a matriz diesel s-10



Fonte: Autor, 2018

É perceptível que ao ser adicionado um padrão, ocorre um aumento na resposta do sinal, em comparação com a amostra se adição. Os dados detalhados que exprimem essa observação seguem abaixo no Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados da avaliação de recuperação

Amostra	1° Leitura (mg/L)	2° Leitura (mg/L)	3° Leitura (mg/L)	DPR (%)
Branco	0,8	0,8	0,8	0,00
Branco + Padrão	52,5	51,8	51,7	0,89
S-10	10,4	10,5	10,2	1,74
S-10 + Padrão	65,7	64,1	65,0	1,36

Fonte: Autor, 2015

Utilizando a Equação 9 e os valores obtidos das injeções dessas amostras contidos na Tabela 13 obtém-se uma recuperação de 102% na amostra do Branco + Padrão, de 109% para a amostra de S-10 + Padrão de enxofre, observação que comprova que o método é seletivo,

com recuperação dentro dos limites aceitos de 80-110% proposto pelo DOQ-CGCRE-008 do INMETRO

5.1.5 DETERMINAÇÃO DA PRECISÃO

Para se avaliar a precisão dos métodos utilizou-se dois parâmetros, o de repetibilidade e o de precisão intermediária, sendo demonstrada por meio do desvio padrão relativos sua oscilação em relação as repetições. O escopo do teste levou em consideração a análise de cinco padrões de concentrações distintas, 5, 25, 50 75 e 100 mg/L, como pode-se perceber a escolha dessas concentrações é proposital, pois, para o ensaio ser coerente, todas as concentrações testadas devem estar dentro da faixa linear. Para o teste da repetibilidade, cada amostra passou por avaliação em três injeções em cada concentração e os resultados estão expressos logo abaixo.

Tabela 7 - Resultado do teste de repetibilidade

Concentração esperada (mg/L)	Concentração obtida (mg/L)	DPR intramedidas (%)
5	5,6	2,47
	5,6	
	5,8	
25	27,0	1,24
	27,6	
	27,3	
50	53,6	2,12
	54,9	
	55,7	
75	77,0	1,69
	77,7	
	79,3	
100	106,6	0,53
	107,5	
	106,7	

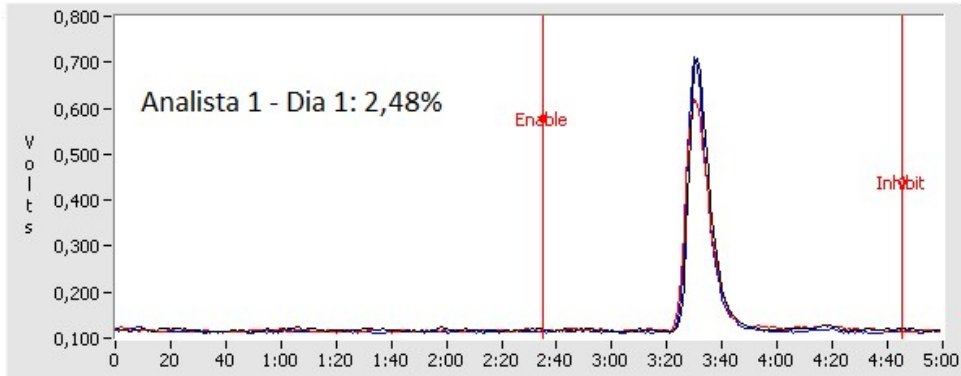
Fonte: Autor, 2018

Seguindo com o tratamento dos dados obtido no Quadro 14, calculou-se o desvio padrão relativo e como pode ser observado na terceira coluna do quadro, todos os valores ficaram abaixo de 3%, ou seja, em um intervalo de confiança de 97%.

Dando continuidade no aspecto de precisão, o parâmetro de precisão intermediária, foi avaliado analisando uma amostra de concentração conhecida em dias diferentes e por analistas diferentes. Para o Analista 1, no primeiro dia de ensaio, a amostra apresentou um DPR de 2,48%

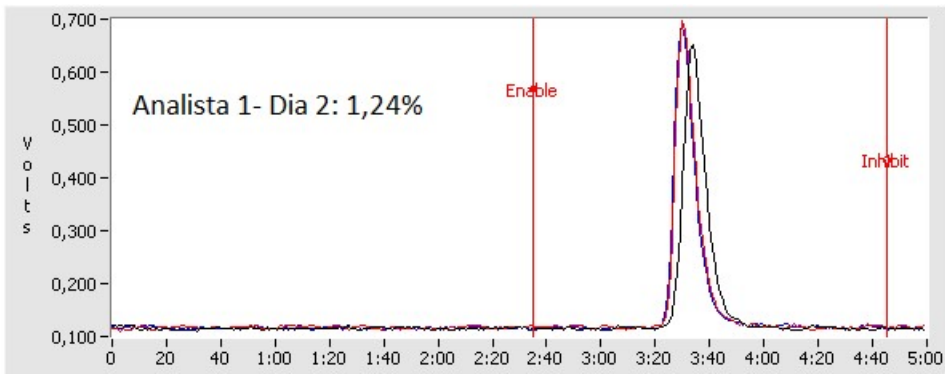
e no segundo dia DPR de 1,24%. O Analista 2 teve no primeiro dia 1,82% e 1,23% no dia 2, o analista 3, obteve os valores de 2,44% e 0,86% referente ao primeiro e segundo dia respectivamente e por fim o analista 4, teve como valores de 2,68% e 1,56%. Observando as figuras abaixo é possível perceber a baixa variação intramedidas, o que deixa evidente a precisão do método.

Figura 11 - Precisão intermediária dia 1, analista 1, matriz de dibutil sulfeto em xileno



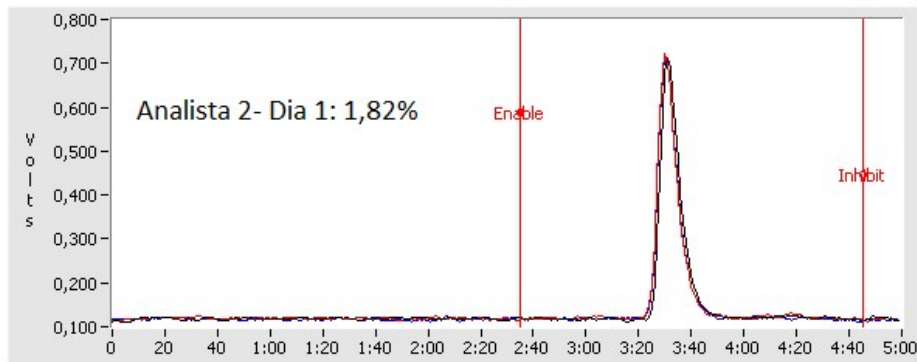
Fonte: Autor, 2018

Figura 12 - Precisão intermediária dia 2, analista 1, matriz de dibutil sulfeto em xileno



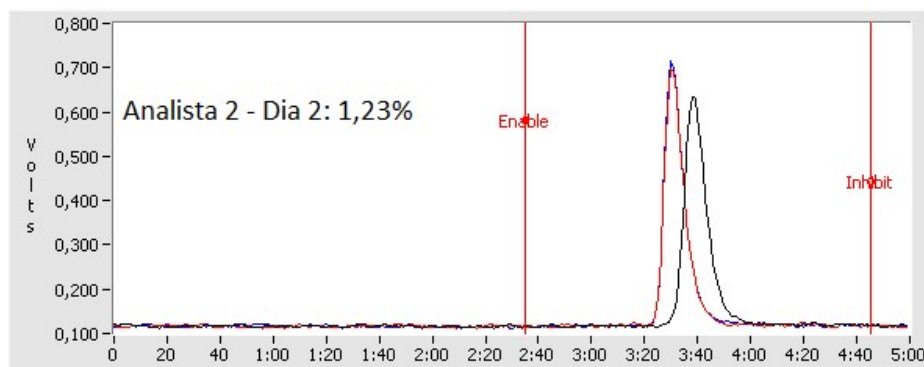
Fonte: Autor, 2018

Figura 13 - Precisão intermediária dia 1, analista 2, matriz de dibutil sulfeto em xileno



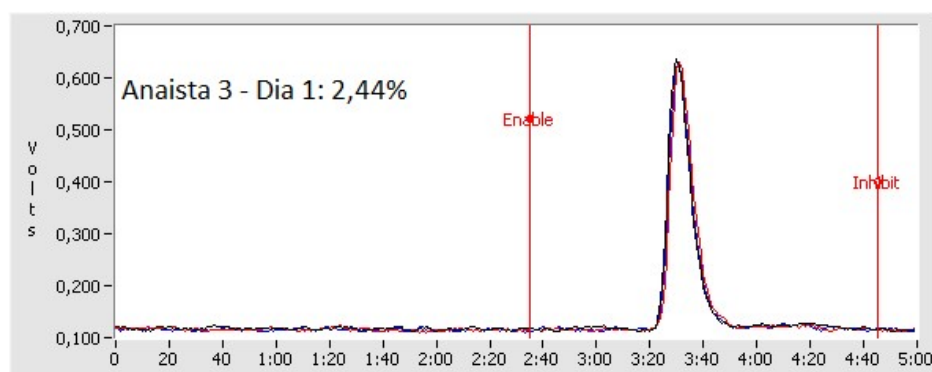
Fonte: Autor, 2018

Figura 14 - Precisão intermediária dia 2, analista 2, matriz de dibutil sulfeto em xileno



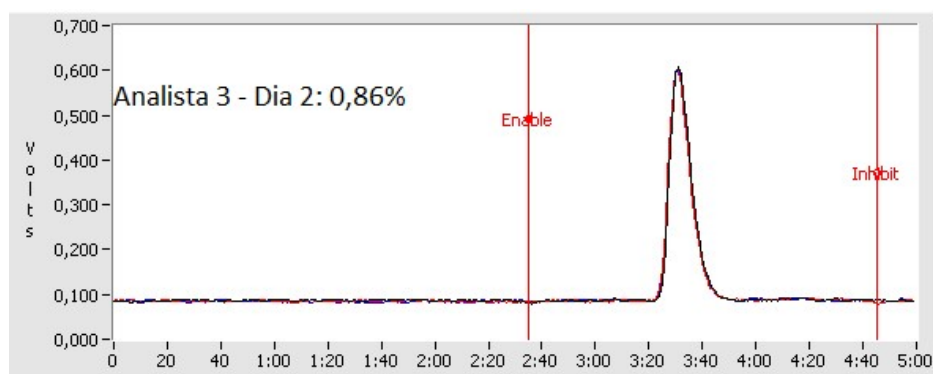
Fonte: Autor, 2018

Figura 15 - Precisão intermediária dia 1, analista 3, matriz de dibutil sulfeto em xileno



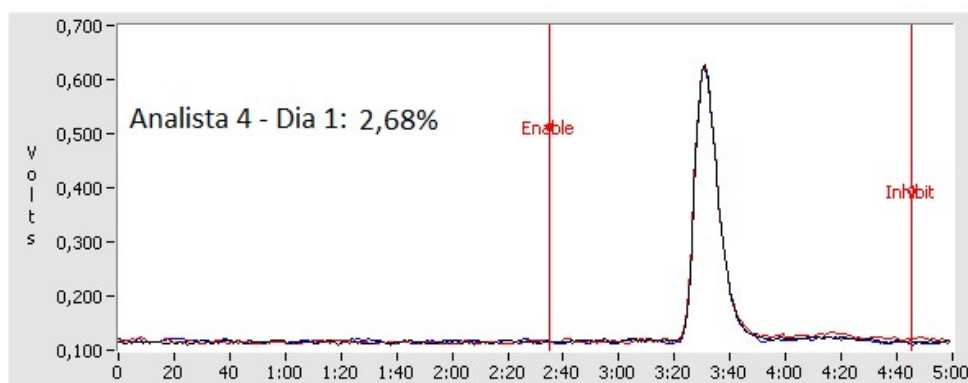
Fonte: Autor, 2018

Figura 16 - Precisão intermediária dia 2, analista 3, matriz de dibutil sulfeto em xileno



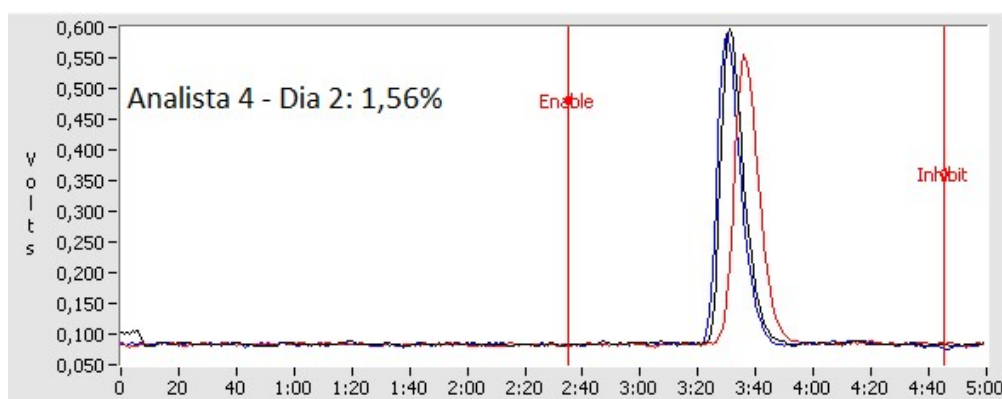
Fonte: Autor, 2018

Figura 17 - Precisão intermediária dia 1, analista 4, matriz de dibutil sulfeto em xileno



Fonte: Autor, 2018

Figura 18 - Precisão intermediária dia 2, analista 4, matriz de dibutil sulfeto em xileno



Fonte: Autor, 2018

Logo, os testes de precisão intermediária são coerentes de acordo com o DOQ-CGCRE-8 que determina o desvio padrão relativo de até DPR 5%.

5.1.6 RESULTADO DO TESTE DE ROBUSTEZ

Afim de determinar a robustez do método e testa as condições impostas para validação, utilizou-se como ferramenta o teste de Yonden. Para este teste foi utilizado um padrão de dibutil sulfeto em xileno e outro em iso-octano, ambos com concentração de 50 mg/L. Foi averiguado nesse teste ainda a mudança de quatro variáveis, sendo elas volume da injeção como sendo A e a, B e b sendo sensibilidade do método, C e c o tipo de solvente, xileno ou isso-octano e por fim D e d como sendo a temperatura do forno, 1050°C e 900°C. O Tabela 15 mostra a disposição das variáveis no teste de Youden.

Tabela 8 - Parâmetros de teste de yonden nas condições locais de teste

Experimento	Volume de injeção	Sensibilidade	Solvente	Temperatura do forno	Resultado
1	(A)10 µL	(B)10x	(C) Xileno	(D) 1050°C	s
2	(A)10 µL	(B)10x	(c) Iso-octano	(D) 1050°C	t
3	(A)10 µL	(b)5x	(C) Xileno	(d) 900°C	u
4	(A)10 µL	(b)5x	(c) Iso-octano	(d) 900°C	v
5	(a)15 µL	(B)10x	(C) Xileno	(d) 900°C	w
6	(a)15 µL	(B)10x	(c) Iso-octano	(d) 900°C	x
7	(a)15 µL	(b)5x	(C) Xileno	(D) 1050°C	y
8	(a)15 µL	(b)5x	(c) Iso-octano	(D) 1050°C	z

Fonte: Autor, 2018

Ao fim da realização de todas as combinações das determinações, conforme indicado pelo Tabela 8, obtive-se uma serie de sinais de respostas do analítico em função da concentração de enxofre, aplicando os devidos cálculos para os efeitos do teste de Yonden. Os resultados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados dos efeitos para as variáveis individuais

Variável	Resultado
A	49,92
B	72,7
C	58,9
D	50,9
a	67,4
b	44,6
c	58,4
d	66,4

Fonte: Autor, 2018

Com base nos resultados do Tabela 9, foi calculado, como mostrado na Tabela 10, os efeitos causados pelos parâmetros escolhidos a serem analisados.

Tabela 10 - resultados dos efeitos do teste de youden

Efeito	Resultado
Ea = A-a	-17,50
Eb = B-b	28,10
Ec = C-c	0,48
Ed = D-d	-15,50

Fonte: Autor, 2018

De posse dos resultados do Tabela 10, pode-se observar que três dos quatro efeitos não são críticos. O volume de injeção, a temperatura do forno e tipo de solvente, logo, a mudança de 1050 em relação a 900°C não traz grandes impactos para o método, a alteração do volume

de injeção de 10 para 15 uL, também não traz grandes alterações desde que seguidos os parâmetros de otimização, já o efeito do tipo de solvente tem uma influência um pouco maior, mas não tão grande ao ponto de requerer uma maior atenção, segundo o critério do teste de Yonden. Por outro lado, o efeito da sensibilidade se mostrou bastante crítico, sendo assim é necessário manter esse parâmetro em 10x, para que o método não sofra grandes impactos.

Pode-se concluir ao fim do teste que apenas um parâmetro se mostra crítico suficiente para causar desvios no método. Logo, para maior confiança na determinação de enxofre em frações leves e médias de petróleo, recomenda-se utilizar as condições do equipamento mostrada no Tabela 1.

5.2 MONITORAMENTO DO TEOR DE ENXOFRE EM AMOSTRAS COMERCIAIS

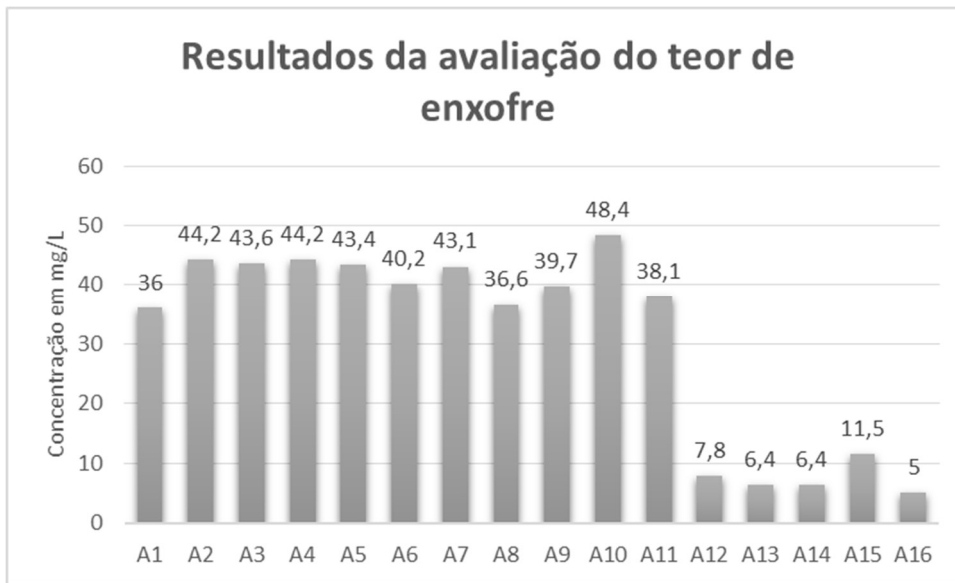
Ao fim dos ensaios de validação, foram realizados ensaios de monitoramentos em 16 amostras, sendo essas, dez de gasolina comum, uma de gasolina aditivada e cinco de diesel S-10, todas as determinações do teor de enxofre nessas amostras foram realizadas em triplicata. Quanto ao local de coleta, essas amostras têm origem nos postos de combustíveis das mais diversas bandeiras que abastecem as cidades que circundam a refinaria do estado, essas são: Macau, Guamaré, Baixa do Meio e Jandaíra. Com o objetivo de manter a identidade dos postos anônima e a procedências dos combustíveis intacta, essas bandeiras ganharam denominações de códigos alfanuméricos, como pode ser visto na Tabela 11 a seguir.

Tabela 11 - identificação das amostras por códigos

Identificação das amostras	Distribuidora	Tipo de Combustível
A1	I	Gasolina
A2	II	Gasolina
A3	III	Gasolina
A4	IV	Gasolina
A5	V	Gasolina
A6	VI	Gasolina
A7	VII	Gasolina
A8	VIII	Gasolina
A9	IX	Gasolina
A10	X	Gasolina
A11	XI	Gasolina
A12	XII	Diesel S-10
A13	XIII	Diesel S-10
A14	XIV	Diesel S-10
A15	XV	Diesel S-10
A16	XVI	Diesel S-10

Fonte: Autor, 2018

Figura 19 - resultados das determinações de enxofre, em mg/L, para todas as amostras do monitoramento



Fonte: Autor, 2018

Em todas as amostras de gasolina avaliadas, suas concentrações ficaram dentro da Resolução ANP nº 40/2013 que é de 50 mg/L de enxofre, no entanto, pode-se observar que quando se trata da Resolução ANP nº 50/2013 que estabelece em 10 mg/L o teor de enxofre, uma das amostras de diesel S-10, de código A15, encontra-se fora de especificação, esse desvio de conformidade pode ser decorrente a alguma contaminação no próprio reservatório do estabelecimento, tendo em vista que uma possível contaminação após coleta tem chance mínima de ter ocorrido, já que o recipiente de coleta era novo e amostra coletada sempre foi mantida isolada de qualquer outra. Vale salientar ainda que todos os resultados tiveram DPR inferior a 5%.

6. CONCLUSÕES

Ao fim desse trabalho foi possível obter um método com alta confiabilidade estatística, a validação do método proporcionou o monitoramento de amostras de gasolina comum, aditivada e de diesel S-10 na região que circunda a refinaria que abastece o estado, como as cidades de Macau, Guamaré, Baixa do Meio e Jandaíra.

Nos parâmetros de validação, como o teste de linearidade, obteve-se resultados adequados para o uso da metodologia, os critérios como o coeficiente de determinação (R^2) que ficou em 0,9986, o desvio padrão relativo obtido para todos os padrões da curva analítica menores que 5%, além de gráfico de resíduo apresentando pontos uniformemente dispostos e

faixa de trabalho escolhida 0 a 100 mg/L atendeu aos tipos de amostras avaliadas, tendo em vista que todas as concentrações determinadas estavam dentro desta faixa

O método mostrou-se bem seletivo, observando-se os resultados das leituras de amostras puras e amostras com adição de padrão (independente da matriz), ao comparar os sinais é notório o aumento da amplitude nas amostras com adição de padrão, resultado esperado, e que comprova que não ocorrem perdas do analito e/ou interferência que possam alterar de alguma forma o sinal.

Os resultados do teste de recuperação foram os seguintes, uma recuperação de 102% na amostra do Branco + Padrão e de 109% para a amostra de S-10 + Padrão de enxofre, valores dentro dos limites aceitáveis de 80-110% proposto pelo DOQ-CGCRE-008 do INMETRO e que comprovam a seletividade.

Avaliando agora o parâmetro precisão, tanto o teste de repetibilidade quanto o de precisão intermediária apresentaram resultados satisfatórios, com valores de desvio padrão relativos inferiores a 5%, considerando o que um intervalo de confiança de 95% é bastante confiável, o método se mostra adequado.

Dos parâmetros avaliados durante o teste de robustez foi verificado que o método sofre efeito significativo apenas do parâmetro de sensibilidade. Sendo assim, para se ter uma máxima eficiência na determinação, recomenda-se a utilização da metodologia analítica conforme as condições operacionais indicadas, podendo ser abertas as modificações apenas de tipo de solvente e temperatura do forno para 900°C somente para frações leves e médias de petróleo.

De forma a fazer um levantamento da qualidade dos combustíveis para veículos terrestres, que se movimentam via ciclo Otto ou Diesel, a avaliação dos teores de enxofre feita nas cidades de Macau, Guamaré, Baixa do Meio e Jandaíra, mostrou que todas amostras de gasolina estavam em conformidade com o estabelecido pela Resolução ANP nº 40/2013, com teores de enxofre inferior a 50 mg/L, no entanto, uma das amostras de diesel, apresentou desvio de conformidade em relação a resolução nº 50. 2013, que estabelece a especificação do diesel em 10 mg/L.

REFERÊNCIAS

AFONSO, J.C., PEREIRA, K.S. **Análise de compostos sulfurados em efluentes gasosos de refinaria de petróleo.** Química nova, Vol. 33, No. 4 , 957-963, 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2014/ ANP,** Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=73191>> Acesso em: 10 dez. 2018.

ALMEIDA, E. **“Fundamentos de Economia da Energia – Petróleo”** . Rio de Janeiro, COPPEAD / UFRJ. IE, 2003.

Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence. Method D 5453, 2018.

ATKINS, P., JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006, p. 675.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural Biocombustíveis (ANP). **Resolução nº 40. 2013.** Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/outubro&item=ranp-40--2013>>. Acesso em 15 nov. 2018.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural Biocombustíveis (ANP). **Resolução nº 50, de 23.12.2013.** Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/dezembro&item=ranp-50--2013>> Acesso em 15 nov. 2018.

BENDER, A.O., SARKISSIAN, T.M., ALLAWI, A.M., **Determination of Sulphur compounds in Iraqi natural gasoline,** Fuel 68 (1989) 607–609.

CANCIAN, R. V. **Estudo da distribuição de enxofre em frações destiladas de petróleos e análise multivariada das frações.** 2010. 156f. Dissertação (Mestrado de Química), Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2010.

CATALIN, N.G., IONEL, I, CALINOIO, D., VETRES, I. **Air pollution monitoring in a town near a Power plant.** Advances in Biology, Bioengineering and Environment. Politehnical University of Timisoara, Romania.2010.

CONTI, Fátima. **Biometria: Regressão e Correlação.** 2009. Laboratório de Informática – ICB - UFPA. Disponível em: < www.cultura.ufpa.br/dicas/biome/biopdf/bioreg.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2015.

CRQ – IV Região (SP). **Minicursos 2010. Validação e protocolos em análises químicas.** Ribeirão Preto, 22 de maio de 2010.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada.**

2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Brasil.

DAUZACKER, E.R., PALOMBO, F., **Impact of the future specifications for the Brazilian gasoline formulation**, Bol. Téc.Petrobrás 46 (2003) 256–269.

FAHIM, M.; AL-SAHHAH, T.; ELKILANI, A. **Fundamentals of Petroleum refining**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2010.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: especificações, características de qualidade/ Marco definição, constituição, aplicação, Antônio Farah**. 1.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

FERREIRA, S. B. **Estudos laboratoriais para avaliação do potencial de contaminação de água e do solo por gasolina oxigenada**. 2000. 229 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

FERREIRA, S. M. **Relação entre a espessura real e aparente da gasolina com etanol e da gasolina pura em colunas de laboratório**. 2003. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

INMETRO. **Acreditação de Laboratórios (ABNT NBR ISO/ IEC)**. Disponível em: (http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/acre_lab.asp). Acesso em: 07/12/2018.

Coordenação Geral de Acreditação. Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos. DOQ-CGCRE-008. Revisão 07 – Julho, 2018 .

KIMURA, R. M. **Indústria brasileira de petróleo: uma análise da cadeia de valor agregado**. Monografia de Bacharelado em Economia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

MAGOON, L. B., & DOW, W. G., 1994. **The Petroleum System**, in Magoon, L. B., and Dow, W.G., eds., *The petroleum system - From source to trap*: American Association of Petroleum Geologists Memoir 60, p. 3-24.

MARTINS, Claudia Rocha et al. **Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: A importância na química da atmosfera**. Química Nova na Escola, São Paulo, v. 1, n. 5, p.28-41, nov. 2003. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/05/quimica_da_atmosfera.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2018.

MELLO, P. D. A. **Determinação de Enxofre em Petróleo Pesado Resíduo de vácuo e Coque por ICP OES após Combustão Iniciada por Micro ondas em Sistema Fechado**. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2007.

MORAIS, V. S. **Implantação de Metodologia para Determinação de Enxofre Total em Petróleo e Derivados no LABPETRO-UFES**. Monografia do Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2008.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica**. 13ª ed. Trad. M.A. da Silva. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996. p. 110-115 e 294-304

O'NEIL, P., **Environmental Chemistry**, 2nd ed. Chapman and Hall, London, 1993.

NEIVA, J., **Conheça o Petróleo**, 4 ed. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1983

PORTELA, N. A. **Estudo de Sequestrantes de H₂S em Petróleo do Estado do Espírito Santo**. 2011. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2011.

SANTANA, Genilson Pereira. **Quimiometria com o R**. Manaus: Próprio Autor, 2013. Disponível em: < http://clubedaquimica.com/attachments/article/164/Quimio_28_01_13.pdf > Acesso em: 20 nov. 2018.

SANTOS, Alcione Miranda dos. **Análise de Regressão**: São Luís: Próprio Autor, 2013. 23 slides, color. UFMA. Disponível em: < <http://www.pgsc.ufma.br/arquivos/aula1.pdf> > Acesso em: 20 nov. 2018.

SILVA, P. K. L. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Brasil.

SIMIÃO, P. M. R. **ANTEK Analisadores de Compostos Sulfurados e Nitrogenados Totais**. São Paulo, 2009. 89 slides, color. Acompanha texto.

SOLOMONS, T.W.G. **Química Orgânica**. 6ª ed. Trad. W. Oh Lin. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos, 1996. v. 1, p. 76-85 e 127-131.

SZKLO, Alexandre; ULLER, Victor Cohen. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008.

TAKESHITA, Elaine Vosniak. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: Análise dos parâmetros físico-químicos**. Dissertação de Mestrado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2006.

THOMAS, J.E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

YIN, C., XIA, D. **Study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in China. Part 1. A method for the determination of the distribution of sulfur compounds in light petroleum fractions and gasoline**, Fuel 80 (2001) 607–610.

CHAGAS, M. M., **Avaliação dos teores de enxofre em amostras de óleo diesel nas redes de distribuição de combustíveis na cidade de Natal/RN**, Natal, 2014

COSTA, L.G.A., **Avaliação dos teores de enxofre em amostras de gasolina nas redes de distribuição de combustíveis na cidade de Natal/RN**, Natal, 2015.