

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Investigando perfis de petróleos e composição de frações de petróleo a partir de análises de enxofre

AUTORES:

Verônica Santos de Moraes, Paulo Roberto Filgueiras, Milton Koiti Morigaki, Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro.

e-mail: vs.morais@gmail.com

INSTITUIÇÃO:

LABPETRO/DQUI/CCE/Universidade Federal do Espírito Santo. Av. Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, Vitória/ES, CEP 29075-910.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

INVESTIGANDO PERFIS DE PETRÓLEOS E COMPOSIÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO A PARTIR DE ANÁLISES DE ENXOFRE

Abstract

The evaluation and classification of different petroleum types and their products are important criteria for the petroleum industry and the sulfur analysis is inserted in this context. The sulfur is the most important hetero element than it can be present in the petroleum and their products. However, his presence is undesirable for corrosion reasons, contamination of catalysts, bad smell, burns reduced, and air pollution. The objective of this work was to demonstrate the importance of the sulfur analysis in petroleum and their products by the accomplishment of studies with different purposes, demonstrating that this is used broadly in the petroleum industry. For all the analyses the technique of X-ray fluorescence spectrometry was used according to ASTM D4294 norm. Three calibration curves were build, that were in the range of 0,005 and 4% (w/w) of sulfur, which they were verified through the analysis of diesel reference sample of interlaboratory proficiency testing program, with 7 repetitions. They were measured the sulfur contents of 60 petroleum samples of 3 sources of Espírito Santo state, with °API between 32,5 and 16,0, with the purpose of establishing a profile of the samples in relation to the variable of sulfur content; 19 fractions and a residue of a reference petroleum, with °API 33,5, for the study of the distribution of sulfur in fractions of petroleum; and 8 samples of fuels (gasoline and diesel) from 4 different gas stations from the city of Vitória to verify the service to the legislation as for the maximum of sulfur contents allowed. The calibration curves were validated using the result of the sulfur content of the diesel reference sample found in the value of 0,00256% (w/w), with a z-score of -0,62671 in relation to average of the results of the laboratories enrolled in the interlaboratory proficiency testing program. For the 60 petroleum samples of 3 different sources it was made a variance analysis among the averages of each source, observing a significant statistically difference among them, allowing to establish a characteristic profile for each source using the results of total sulfur contents. It was possible to build the curve of sulfur distribution in fractions of reference petroleum, demonstrating that most of the sulfur is concentrated in the heaviest fractions. Finally, it was observed that the gasoline samples collected in the gas stations attended to the specifications required by the legislation, with sulfur content lower than 0,10% w/w, that is the established for the Entrance n°309 of ANP 2001. The same didn't happen with the diesel samples, that exceeded the maximum limit of 0,005% w/w provided by the Entrance n° 32 of ANP 2007. It was concluded that the sulfur analysis in petroleum and their products can have several applications and can generate extremely useful information for the petroleum industry.

Introdução

A avaliação e classificação de diferentes tipos de petróleos são critérios fundamentais para uma indústria petrolífera. E a análise de enxofre está inserida na caracterização do petróleo e seus derivados. O enxofre é o heteroátomo mais importante que pode estar presente em petróleos ou produtos de petróleos, podendo estar presente na forma de compostos orgânicos e inorgânicos, tais como sulfeto de hidrogênio (H_2S) ou na forma de compostos como mercaptanas, tiofenóis, cicloalcanotióis, tiofenos, benzotiofenos, alquilbenzotiofenos ou ainda na forma de enxofre elementar (SIMANZHENKOV; IDEM, 2003). Cada tipo de petróleo possui seus próprios tipos e proporções de compostos de enxofre. Contudo, geralmente, a proporção, estabilidade, e complexidade dos compostos de enxofre são maiores nas frações mais pesadas de petróleos.

Sua presença é indesejável por razões de corrosão, contaminação de catalisadores, mau cheiro, queima reduzida, e poluição do ar. Além disso, a presença de enxofre em óleos lubrificantes reduz a resistência à oxidação e aumenta a deposição de sólidos nos motores (RIAZI; NASIMI; ROOMI apud RIAZI, 2005, p.129, tradução nossa). Tendo-se em vista estes problemas indesejáveis, novas normas e especificações impostas pelos governos e autoridades ambientais têm sido criadas e a exigência é pela diminuição do conteúdo de enxofre em todos os produtos de petróleo.

Existem várias técnicas analíticas empregadas para a determinação de enxofre em petróleo e produtos de petróleo e um dos métodos mais utilizados emprega a técnica de espectrometria de fluorescência por Raios-X (norma ASTM D4294), a qual apresenta uma série de vantagens sobre as demais, tais como: aplicam-se tanto a análise de petróleo quanto a de produtos de petróleo; o preparo da amostra e do sistema de análise é mínimo, o que torna sua realização mais rápida e precisa; como não envolve processos de queima, não há a possibilidade de haver combustão incompleta da amostra, o que comprometeria o teor de enxofre real da amostra; são análises não-destrutivas.

As análises químicas e físico-químicas de petróleos e seus derivados geram muitos dados e a seleção das informações relevantes contidas nestes resultados é de extrema importância para sua devida aplicação na indústria petrolífera.

O objetivo deste trabalho foi demonstrar a importância da análise de enxofre em petróleo e derivados mediante a realização de estudos com diferentes finalidades, demonstrando que esta é largamente empregada na indústria do petróleo.

Revisão da Literatura

Distribuição de compostos de enxofre no petróleo e suas frações

A quantidade de enxofre está associada às quantidades de compostos pesados e aromáticos. Desta forma, frações com alto conteúdo de compostos aromáticos ou com altos pontos de ebulição (como os resíduos de destilação) possuem naturalmente maiores conteúdos de enxofre. A distribuição de enxofre nos produtos de petróleo pode variar de uma fonte para outra de petróleo. A maturação do petróleo afeta a distribuição dos compostos de enxofre. Óleos imaturos normalmente são ricos em

enxofre e possuem um alto conteúdo de compostos de enxofre não-tiofênicos. Durante a maturação, o conteúdo de enxofre total diminui. Compostos não-tiofênicos instáveis são preferencialmente degradados. A razão benztiofeno/dibenzotiofeno diminui e os dibenzotiofenos frequentemente se tornam a família majoritária de compostos de enxofre (SCHULZ et al., 1999). O enxofre elementar ocorre em óleos jovens e superficiais e, acima de 100°C, o enxofre se combina com o hidrogênio para formar o sulfeto de hidrogênio (SELLEY, 1998).

Fiscalização do teor de enxofre em produtos de petróleo

O desequilíbrio ambiental causado pela crescente emissão de gases poluentes na atmosfera provocada pela queima de combustíveis fósseis contribuiu para que leis ambientais fossem criadas no sentido de exigir a redução da concentração de enxofre em produtos de petróleo, como óleo diesel e gasolina, por exemplo. Segundo Marafi, Al-Hindi e Stanislaus (2007), os níveis de enxofre em óleo diesel têm sido identificados como os maiores responsáveis pela poluição do ar por SO₂ e materiais particulados. A evolução das especificações da qualidade da gasolina automotiva e do diesel no Brasil passa por três órgãos: Conselho Nacional do Petróleo (CNP – 1938 a 1990), Departamento Nacional de Combustíveis (DNC – 1990 a 1997) e a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP – a partir de 1998). Os dois primeiros órgãos foram instituídos na época em que o setor de petróleo e gás era estatizado e a ANP é um órgão regulador que surgiu a partir da quebra do monopólio do setor (SOARES, 2002). As portarias da ANP mais recentes estabelecem que os teores máximos de enxofre nas gasolinas são de 0,12% em massa (tipo A comum e Premium) e 0,10% em massa (tipo C comum e Premium) (ANP, 2001); já o teor máximo de enxofre no óleo diesel automotivo é de 0,005% em massa, refletindo critérios fixados pelo Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, PROCONVE (ANP, 2007).

Metodologia

Para todas as análises, foi utilizado o equipamento analisador de enxofre da marca HORIBA, modelo SFLA-2800, que emprega a espectrometria de fluorescência por raios-X. Foram construídas 3 curvas de calibração (0,005 a 0,1% (m/m); 0,05 a 1% (m/m) e 0,3 a 4% (m/m)), utilizando-se 10 padrões de enxofre em óleo mineral marca INSTRU-MED, as quais eram automaticamente selecionadas pelo equipamento de acordo com a amostra a ser analisada. Foi realizada a verificação das curvas de calibração através da análise de uma amostra de referência de diesel, com 7 repetições.

Para alcançar o objetivo deste trabalho foram analisadas amostras de petróleo bruto, frações de um petróleo de referência obtidas através de destilação fracionada e amostras de combustíveis coletadas em postos de abastecimento.

Análises de amostras de petróleo

Foram selecionadas 60 amostras de petróleo: sendo que, 40 amostras pertenciam a um mesmo campo de petróleo (*Campo 1*); as outras 20 amostras pertenciam ao *Campo 2*. As 40 amostras de petróleo do *Campo 1* possuíam duas procedências diferentes (A e B): foram analisadas 20 amostras para cada procedência. Foram realizadas 3 repetições (3 células preparadas) para cada amostra do *Campo 1* e 2 repetições (2 células preparadas) para cada amostra do *Campo 2*.

Análises de frações de petróleo de referência: Estudo da Distribuição de Enxofre em frações de petróleo

Foram analisadas 18 frações e um resíduo de um petróleo de referência com alto teor de enxofre. A partir destes resultados, foi realizado um estudo da distribuição do enxofre em frações. Para este estudo, foram necessários os valores de porcentagem de massa para cada fração, referentes à destilação do petróleo de referência. As frações citadas acima foram obtidas através da destilação à pressão atmosférica e a pressões reduzidas pelo método ASTM D2892, realizada no LABPETRO/UFES. Para as análises de todas as frações do petróleo de referência, foi montada apenas uma célula de amostra para cada fração (quantidade limitada de amostra).

Análises de combustíveis de postos de Vitória/ES

Foram coletadas e analisadas 8 amostras de combustíveis de 4 postos de bandeiras diferentes da cidade de Vitória/ES. As amostras foram coletadas no dia 10/10/2008, diretamente das bombas de distribuição e acondicionadas em frascos de vidro âmbar. Em cada posto, foram coletadas 2 amostras, uma de óleo diesel e uma de gasolina comum, totalizando 8 amostras de combustíveis. Os 4 postos eram, comprovadamente, de 4 distribuidoras distintas. Foram montadas 2 células de amostra para cada amostra de combustível.

Resultados e Discussão

As curvas de calibração empregadas foram verificadas mediante análise de uma amostra de referência: a amostra de referência de diesel, ASTM, código DL0406, cujo ensaio interlaboratorial foi publicado em Junho de 2004, foi analisada com 7 (sete) repetições. Foi realizada a análise de z-score para os resultados obtidos. O z-score, aplicado a esta amostra de referência e mostrado na Tabela 1, representa a distância entre a média dos resultados obtidos para a medida de enxofre da amostra de referência no LABPETRO/UFES e a média dos resultados de todos laboratórios inscritos no ensaio interlaboratorial, em relação ao desvio padrão obtido no ensaio interlaboratorial.

Tabela 1 - Análise do z-score da amostra de referência ASTM analisada no LABPETRO

CARACTERÍSTICAS	LABPETRO	ASTM	DESV. PAD. - ASTM	Z-score
Teor de Enxofre (%m/m)	0,00256	0,0040	0,0023	-0,62671

O módulo do z-score deve ser menor que 2, para que o resultado do laboratório avaliado (no caso, o LABPETRO) seja aceito. Se o módulo do resultado estiver entre 2 e 3, considera-se o resultado duvidoso. E acima de 3, o resultado é rejeitado. O teor de enxofre da amostra de Diesel ASTM DL0406 encontrado no LABPETRO foi de 0,00256 % (m/m), com um z-score de -0,62671. Este resultado está abaixo de 2σ do valor de referência ASTM. Analisando pontualmente o z-score em relação a cada uma das 7 repetições, pode-se observar que mesmo os valores individuais foram aceitos segundo os critérios descritos acima, como pode ser visto na Tabela 2 e Figura 1:

Tabela 2: Variação do z-score dos resultados individuais da Amostra de diesel ASTM

Teor de enxofre (% m/m) LABPETRO	Teor de enxofre (% m/m) ASTM	Desvio padrão ASTM	Z-score
0,00198	0,004	0,0023	-0,87826
0,00176	0,004	0,0023	-0,97391
0,00153	0,004	0,0023	-1,07391
0,00188	0,004	0,0023	-0,92174
0,00409	0,004	0,0023	0,03913
0,00337	0,004	0,0023	-0,27391
0,0033	0,004	0,0023	-0,30435

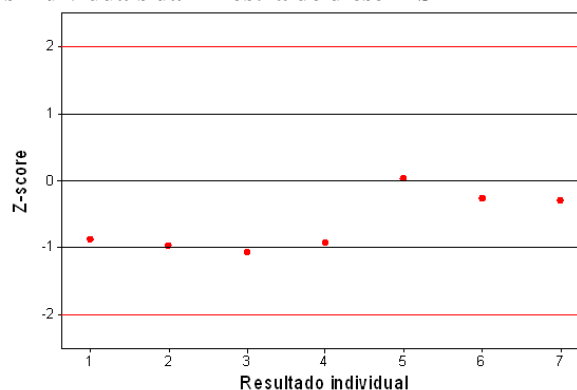


Figura 1 - Variação do z-score dos resultados individuais da Amostra de diesel ASTM

Análises de amostras de petróleo

A partir dos resultados de teor de enxofre das amostras de petróleo, fez-se uma análise de variância para avaliar se há diferença estatisticamente significativa ao nível de significância de 5% entre as médias dos resultados de enxofre (Tabela 4). A Tabela 3 mostra um resumo da estatística básica aplicada aos resultados de enxofre das amostras de petróleo.

Tabela 3 – Resumo da estatística básica aplicada aos resultados de enxofre das amostras de petróleo

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância	CV (%)
A	20	2,62204167	0,13110208	0,0001102	8,007605
B	20	3,23977667	0,16198883	0,0003357	11,31117
C	20	11,15294	0,557647	0,0001165	1,935268

Tabela 4 – Análise de variância entre as médias dos resultados de enxofre

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	2,262933	2	1,13146647	6035,5246	4,51E-67	3,158843
Dentro dos grupos	0,010686	57	0,00018747			
Total	2,273619	59				

A partir da Análise de Variância (ANOVA), observa-se que, como $F_{\text{calculado}} = 6035,5246 > F_{\text{crítico}} = 3,158843$ e o $\text{valor-P} = 4,51\text{E-}67 < 0,05$, rejeita-se a hipótese nula (H_0) ao nível de confiança de 95%, ou seja, há diferença estatisticamente significativa entre as médias dos resultados de enxofre dos grupos. No entanto, a partir da Tabela 3, observou-se que os grupos A e B são os que apresentam menor diferença entre suas médias. Isso fica mais bem visualizado na Figura 2.

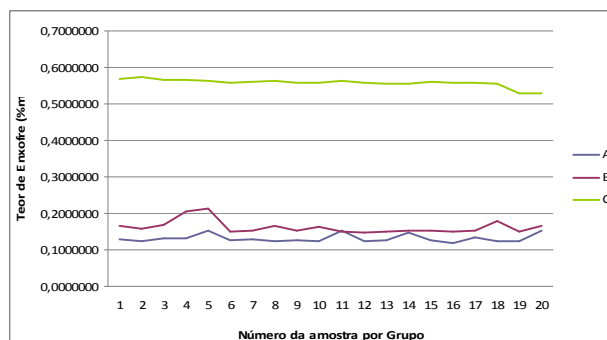
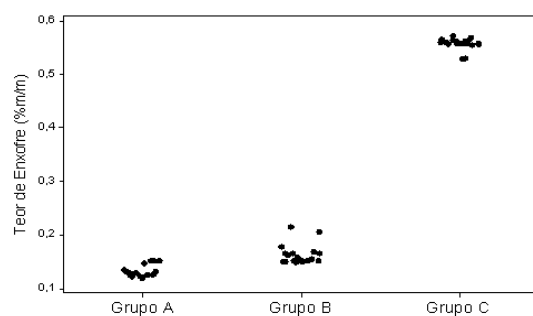


Figura 2 – Variação do teor de enxofre das amostras dos grupos selecionados

A partir desta constatação, analisou-se a média destes dois grupos (A e B). De tal forma que, havendo diferença entre estas médias, haverá diferença estatisticamente significativa entre as médias dos 3 grupos. Então, fez-se o teste F para avaliar se há diferença entre as variâncias dos grupos A e B. Como $F_{\text{calculado}} = 3,046215 > F_{\text{crítico}} = 2,168252$ e o valor $P = 0,009673 < 0,05$, há diferença estatisticamente significativa entre as médias dos resultados de enxofre dos grupos, ao nível de confiança de 95%. A partir deste resultado, fez-se um teste t presumindo variâncias diferentes. Como $t_{\text{calculado}} = 6,541095 > t_{\text{crítico}} = 2,042272$ e o valor $P = 3,11 \text{ E-}07 < 0,05$, há diferença estatisticamente significativa entre as médias dos grupos A e B. A Figura 4a mostra a dispersão pontual das amostras para cada procedência, ressaltando a separação de cada grupo em termos de conteúdo de enxofre. A diferença entre os grupos A e B fica mais nítida na Figura 4b, onde seus intervalos de confiança não se interceptam.

(4a)



(4b)

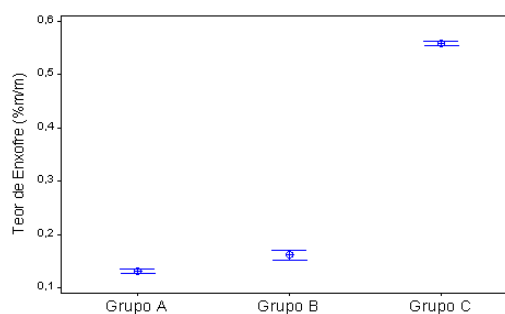


Figura 4 - Dispersão pontual das amostras para cada procedência (5.8a) e Médias com intervalos de confiança das amostras de cada procedência (5.8b)

Este estudo permitiu avaliar o perfil das amostras de cada procedência, em função do teor de enxofre.

Análises de frações de petróleo de referência: Estudo da Distribuição de Enxofre em frações de petróleo

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

O teor de enxofre total das frações 2 a 19 e do resíduo foi determinado. As frações 0 e 1 não foram analisadas, devido às suas quantidades insuficientes para a realização da medição de enxofre. Os resultados gerais encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados gerais da análise das frações do petróleo de referência

Fração	Temperatura (°C)	% Massa de destilado	% Enxofre medido	% Enxofre calculado
0	17	0,203865316	-	-
1	46	1,70363449	-	-
2	67	1,788951386	0,01958	0,00035028
3	85	1,842022846	0,02317	0,0004268
4	95	1,92783094	0,03173	0,0006117
5	117	2,064808488	0,0493	0,00101795
6	124	1,946208364	0,06034	0,00117434
7	135	2,347992924	0,08263	0,00194015
8	146	1,974402346	0,0899	0,00177499
9	166	2,009735307	0,08196	0,00164718
10	177	2,066108499	0,07475	0,00154442
11	187	2,146299217	0,08632	0,00185269
12	199	2,598913457	0,102521	0,00266443
13	226,66	3,848744492	0,12332	0,00474627
14	245,5	3,838743274	0,2386	0,00915924
15	267,6	4,00496737	0,61413	0,02459571
16	288,5	4,157090783	1,08969	0,0452994
17	313,96	4,240727267	1,34076	0,05685797
18	345,39	4,470803311	1,74626	0,07807185
19	352,86	4,064431781	2,2095	0,08980362
SOMA:				0,32353898
% Resíduo		46	3,24775	1,493965
SOMA:				1,81750398
% S medido no petróleo:				1,8809
Perda:				0,06339602

O estudo da distribuição de enxofre em frações de petróleo requer a utilização dos valores de porcentagem em massa de destilado, obtidos na destilação do petróleo de referência. Isto porque os resultados de enxofre obtidos experimentalmente para cada fração não representam os teores reais de enxofre das frações, uma vez que estão relacionados às massas das frações e não à massa total de petróleo utilizado na destilação. Para a obtenção dos teores de enxofre reais nas frações, faz-se necessário um cálculo simples que envolve o produto do teor de enxofre obtido experimentalmente pelo valor de porcentagem em massa de destilado, dividido por 100 (cem). Este cálculo é realizado pontualmente para cada fração, segundo a seguinte equação:

$$(Equação 1) \quad \% (m/m) S_{real} = [\% (m/m) S_{exp} \times \% \text{ em massa da fração}] / 100$$

Onde S_{real} é o teor de enxofre real da fração, S_{exp} é o teor de enxofre da fração obtido experimentalmente e $\% \text{ em massa da fração}$ é a porcentagem em massa da fração retirada durante a

destilação. O mesmo cálculo foi realizado para o resíduo, onde o teor de enxofre obtido experimentalmente para o resíduo, 3,24775% (m/m), foi multiplicado por sua porcentagem em massa em relação à carga original submetida à destilação, 46% em massa, e dividido por 100, obtendo-se assim o teor de enxofre real no resíduo, que foi de 1,4939% (m/m). Os mesmos cálculos foram realizados para cada fração e os resultados estão dispostos na Tabela 5. Realizando-se a somatória de todos os produtos de teor de enxofre obtido experimentalmente pela porcentagem em massa de destilado, no caso das frações, ou pela porcentagem em massa em relação a carga original, no caso do resíduo, obteve-se o teor de enxofre calculado para o petróleo de referência, que foi de 1,8175% (m/m). O teor de enxofre no petróleo de referência havia sido previamente obtido experimentalmente, sendo de 1,8809% (m/m). Comparando-se os dois valores de teor de enxofre, um medido experimentalmente (1,8809% m/m) e um obtido mediante cálculos a partir dos teores de enxofre reais para as frações (1,8175% m/m), observa-se uma proximidade considerável entre eles. A diferença, de aproximadamente 0,06%, entre estes resultados pode ter várias justificativas, dentre elas: não foi realizada a medição de enxofre das frações 0 e 1, desta forma, o teor de enxofre destas frações que seria adicionado aos demais durante o cálculo, não foi considerado; perdas por volatilidade durante as medições de enxofre; perdas de compostos de enxofre durante o processo de destilação para obtenção das frações, entre outras razões. A partir dos teores de enxofre reais para cada fração e dos respectivos números das frações ou das temperaturas de ebulição, é possível construir um gráfico que mostre a distribuição do enxofre nas frações (Figura 5).

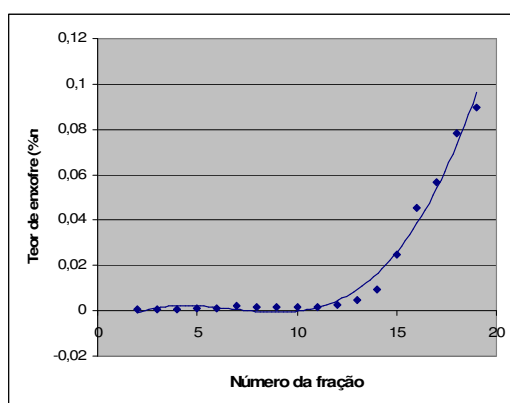


Figura 5 – Distribuição de enxofre no petróleo de referência

Como pode ser observado pela curva de distribuição de enxofre nas frações do petróleo de referência, a maior parte do enxofre está concentrada nas frações mais pesadas, como previsto. Este estudo é de grande interesse para o setor de refino de petróleo, pois auxilia na previsão de problemas associados à presença de enxofre, mostrando que em temperaturas mais altas, ou seja, nas fases finais da destilação, é que se concentram os compostos de enxofre. Esta informação direciona o tratamento do petróleo, uma vez que o enxofre é considerado uma impureza.

Análises de combustíveis de postos de Vitória/ES

As portarias da ANP mais recentes estabelecem que os teores máximos de enxofre nas gasolinas são de 0,12% em massa (tipo A comum e Premium) e 0,10% em massa (tipo C comum e Premium) (ANP, 2001); e o teor máximo de enxofre no óleo diesel automotivo é de 0,005% em massa, refletindo critérios fixados pelo Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, PROCONVE (ANP, 2007). Desta forma, é possível observar, a partir dos resultados mostrados na

Tabela 6, que todas as gasolinas (tipo C comum) analisadas estão obedecendo aos teores máximos estabelecidos pela ANP, que é de 0,10% em massa, já que os resultados de todos os postos foram de, aproximadamente, 0,04% em massa. Já o teor máximo de enxofre no óleo diesel automotivo, que é de 0,005% em massa, segundo aos critérios mais recentes estabelecidos pela ANP, não foi obedecido por nenhum dos quatro postos avaliados. O teor de enxofre no óleo diesel de todos os postos foi de, aproximadamente, 0,05% em massa, mostrando que os postos ainda não se adequaram ao Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, que restringiu drasticamente os teores de enxofre em óleo diesel.

Tabela 6 – Teores de enxofre nas amostras de combustível			
GASOLINA		DIESEL	
POSTO	Teor de enxofre (% m/m)	POSTO	Teor de enxofre (% m/m)
A	0,04393	A	0,049585
B	0,04428	B	0,04739
C	0,04323	C	0,048335
D	0,044365	D	0,05026

Conclusões

A análise de uma amostra de referência de diesel de um programa interlaboratorial permitiu validar as curvas de calibração utilizadas. Quanto à análise de amostras de petróleo, foi possível estabelecer um perfil de petróleos de diferentes procedências no que se refere ao teor de enxofre. Também foi possível construir a curva de distribuição de enxofre em frações de um petróleo de referência, podendo-se inferir que as frações mais pesadas possuem maior quantidade de compostos de enxofre. Já a análise de derivados, gasolina e diesel coletados em postos, permitiu aplicar a legislação que regula os teores máximos de enxofre permitidos para combustíveis, avaliando o atendimento por parte destes ou não.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleos (LABPETRO/UFES), ao Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) e ao Laboratório de Ensaios de Combustíveis (LEC/UFMG).

Referências Bibliográficas

ANP. **Portaria nº 309, de 27.12.2001 – DOU 28.12.2001**. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2001.

_____. **Portaria nº 32, de 16.10.2007 – DOU 17.10.2007**. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2007.

ASTM. **Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry**. ASTM Standard D 4294 – 08. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2008.

MARAFI, A.; AL-HINDI, A.; STANISLAUS, A. Deep Desulfurization of full range and low boiling diesel streams from Kuwait Lower Fars heavy crude. **Fuel Processing Technology**, 88, p. 905-911, 2007.

RIAZI, M. R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. Kuwait: American Society for Testing and Materials International, 2005.

SCHULZ, H.; BÖHRINGER, W.; OUSMANOV, F.; WALLER, P. Refractory sulfur compounds in gas oils. **Fuel Processing Technology**, 61, p. 5-41, 1999.

SELLEY, R. C. **Elements of Petroleum Geology**. California: Academic Press, 1998.

SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. **Crude Oil Chemistry**. New York: Marcel Dekker, 2003.

SOARES, Karine Oliveira. **Estudo das Especificações dos Derivados de Petróleo – Gasolina e Óleo Diesel – Histórico e Perspectivas**. 2002. 115 f. Dissertação (Mestrado em Regulação da Indústria de Energia) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia da Energia, Universidade Salvador, Salvador, 2002.