

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DOS TEORES DE ENXOFRE EM AMOSTRAS DE GASOLINA NAS REDES DE DISTRIBUIÇÃO DE COMBUSTÍVEIS NA CIDADE DE NATAL/RN

AUTORES:

Letícia Gracyelle Alexandre Costa¹, Larissa Sobral Hilário², Djalma Ribeiro da Silva³.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

AVALIAÇÃO DOS TEORES DE ENXOFRE EM AMOSTRAS DE GASOLINA NAS REDES DE DISTRIBUIÇÃO DE COMBUSTÍVEIS NA CIDADE DE NATAL/RN

Abstract

The sulfur content in petroleum products is an important variable, since sulfur compounds are associated with problems from storage to distribution. Currently, sulfur levels in fuels have been reduced by government agencies to reduce air pollution. According to ANP Resolution No. 40/2013 the sulfur content must be a maximum of 50 mg / kg. This study aims to evaluate the quality of petrol offered using the fluorescence technique Ultraviolet Region (FUV) based on ASTM D5453. The constructed curve showed a correlation coefficient of 0.9992. The results showed that all the samples are in conformity. And there has been a trend of additivated gasoline has higher sulfur content than regular gasoline. Therefore, it can be concluded that UV Fluorescence technique is applicable to the monitoring of gasoline marketed in Natal.

Introdução

A gasolina é um combustível destinado aos veículos à combustão interna que operam segundo o ciclo Otto (FARAH, 2013). A gasolina comercial é feita de diferentes frações, originárias tipicamente de destilação atmosférica, reforma catalítica, isomerização e unidades de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FFC), sendo as provenientes das unidades de reforma e de isomerização produzidas de cortes de destilação, e, conseqüentemente, contém pouco ou nenhum enxofre, já que os componentes sulfurosos estão presentes em maior concentração nas frações mais pesadas do petróleo e as cargas usadas na isomerização e na reforma são hidrotratadas (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012).

Por outro lado, os resíduos atmosféricos ou os gasóleos de vácuo que constituem as cargas do FCC contêm quantidades significativas de enxofre, como 0,5 -1,5% em peso. Como normalmente a nafta craqueada de FCC é o principal componente da gasolina, ela é, também, o mais importante contribuinte para o teor de enxofre no produto final, chegando até 85-95% do total. Assim, apenas a alteração da composição do *pool* (tanque) da gasolina não resolveria o problema da remoção profunda de enxofre, exigida por especificações ambientais cada vez mais restritivas (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012).

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. Compostos sulfurados, presentes nos derivados do petróleo como a gasolina, querosene, óleo diesel e óleo combustível, são corrosivos e podem inibir a desempenho dos aditivos nos produtos finais (YIN, 2001; BENDER, 1989).

Além disso, a combustão dos combustíveis fósseis é a principal causa antropogênica dos compostos sulfurados na atmosfera. A oxidação dos compostos sulfurados, quando queimados, emite uma grande quantidade de óxido de enxofre (SOx) na atmosfera, causando sérios problemas de poluição, inclusive intoxicação humana e chuva ácida (O'NEIL, 1993).

Com isso, a determinação de enxofre no petróleo e em seus derivados representa não só um interesse na área da química analítica, mas, sobretudo é de grande importância industrial e comercial, pois a qualidade e o preço do petróleo estão relacionados diretamente com a quantidade de enxofre presente, uma vez que o enxofre é o heteroátomo mais abundante nos compostos constituintes do petróleo e pode estar presente neste e em seus derivados (MELLO, 2007).

Na atualidade, os níveis permissíveis de teor de enxofre nos combustíveis automotivos têm sido reduzidos consideravelmente pelos órgãos governamentais para reduzir 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).

De acordo com a Resolução ANP N° 40, de 25.10.2013 que estabelece as especificações das gasolinas de uso automotivo, determinam que o teor de Enxofre seja no máximo de 50 mg/kg.

Sendo assim, o presente trabalho visa avaliar a qualidade da gasolina oferecida através das redes de distribuição, a fim de se saber se os limites máximos permissíveis para enxofre estão em acordo com a referida resolução. Para tal, foi utilizada a técnica analítica de Fluorescência da Região do Ultravioleta (FUV).

Metodologia

A metodologia empregada consiste em três etapas: Inicialmente, foi realizada a coleta de amostras do combustível a ser analisado na rede de distribuição da cidade de Natal. Em seguida houve a etapa de preparação de padrões para a construção da curva analítica e por fim ocorreram as análises das amostras no equipamento ANTEK 9000HNS.

Amostragem: Foram coletados 100 mL, em frascos de vidro, de amostras de Gasolina comum e aditivada de diferentes distribuidoras nas diferentes zonas da cidade do Natal, armazenadas sob refrigeração e ao abrigo da luz. Após coletadas, as amostras foram encaminhadas para a Central Analítica do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR) – UFRN, onde as mesmas receberam uma codificação interno para posterior realização dos ensaios.

Preparo dos padrões: Devido à necessidade de controle de qualidade da gasolina distribuída, de acordo com a legislação, foi decidido que a faixa de trabalho da curva analítica seria de 5 mg/L até 50 mg/L. Sendo assim, os padrões para a construção da curva foram preparados a partir da diluição de uma solução mãe padrão de 50 mg/L, utilizando o reagente sólido dibenzotiofeno em solvente tolueno de grau P.A.. As soluções foram diluídas nas concentrações dos padrões desejadas de 5, 10, 20, 30 e 40mg/L. Os padrões foram diluídos diretamente nos vials com auxílio de micropipetas calibradas e certificadas, em seguida as amostras foram dispostas no autoamostrador do equipamento e foram feitas leituras em triplicata.

Tabela 1 – Cálculo para preparo de Padrão

Padrão Inicial (mg/L)	Concentração Desejada (mg/L)	Volume desejado (mL)	Alíquota do Padrão Inicial (mL)	Alíquota de Tolueno a ser adicionada (mL)
50	40	1,5	1,2	0,3
50	30	1,5	0,9	0,6
50	20	1,5	0,6	0,9
50	10	1,5	0,3	1,2
50	5	1,5	0,15	1,35

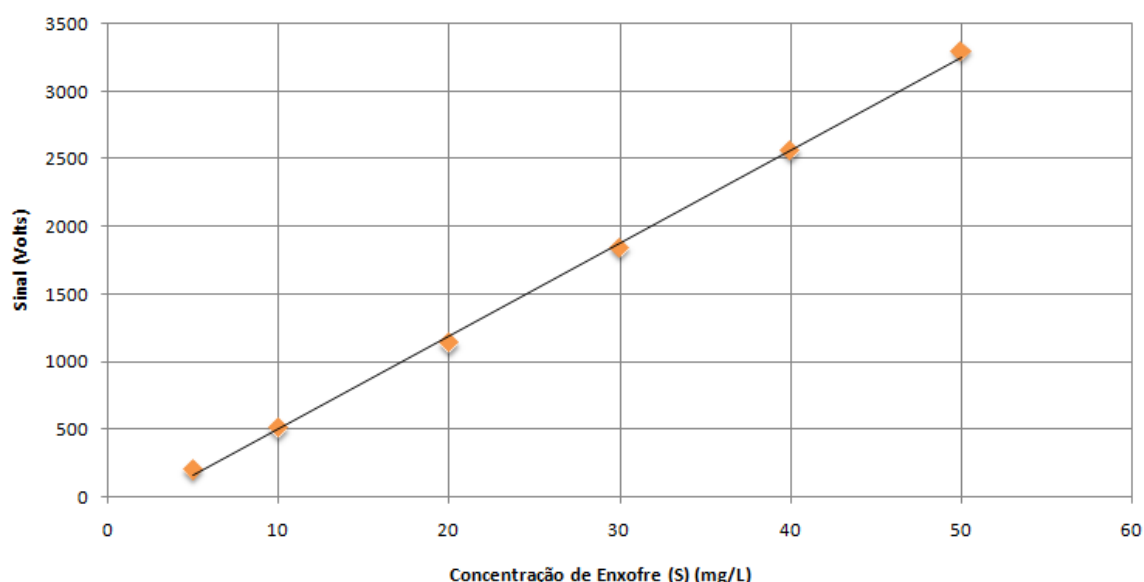
Análise das amostras: Para a determinação do teor de enxofre nas amostras foi utilizado um equipamento analisador de enxofre por fluorescência na região do ultravioleta, ANTEK 9000HNS da PAC e o *Software* utilizado para a operação do equipamento é o “Elemental Analyzer 9000 Series” da National Instruments. As amostras serão lidas em triplicadas e o resultado será fornecido através da média das leituras.

A determinação do teor de enxofre é realizada segundo descrito no método oficial ASTM D5453, 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 (SO_2) em uma atmosfera rica em oxigênio. O SO_2 absorve a energia da luz UV e é convertido em dióxido de enxofre excitado (SO_2^*). A fluorescência emitida dos SO_2^* excitados, quando retornam para seu estado estável de SO_2 , é detectada por um tubo fotomultiplicador e o sinal resultante é a medida quantificada de enxofre na amostra.

Resultados e Discussão

Como a Resolução ANP nº 40/2013 estabelece que o limite máximo permitido de teor de enxofre é de 50 mg/L para a gasolina distribuída, portanto, esta concentração deve estar dentro da faixa de trabalho. Sendo assim, a linearidade foi testada numa faixa de concentração de interesse de 5 mg/L até 50mg/L. Para este estudo foram utilizadas soluções de padrões de enxofre com diferentes concentrações ao longo da faixa (5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L) e avaliadas em triplicata, tendo sido determinado o coeficiente de correlação (R) através da equação da reta. Após a leitura das amostras de padrões, foi obtida a curva analítica, apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Curva analítica da concentração de enxofre para determinação das amostras de gasolina, 5-50 mg/L.



Fonte: AUTOR

Foi obtida uma equação para a reta: $y = 68,881x - 186,802$, com um coeficiente de correlação (r) de: 0,9992. O coeficiente de correlação da curva apresenta um valor próximo de 1, indicando que há uma relação linear definida entre as variáveis em estudo. Também indica que a reta está de acordo com o modelo utilizado.

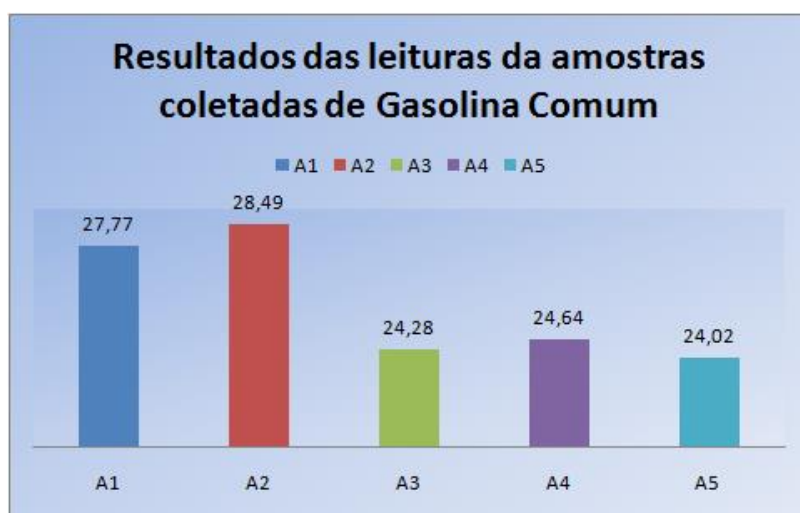
Das dez amostras de gasolina coletadas cinco eram do tipo comum e as outras cinco eram do tipo aditivada. As amostras foram descaracterizadas para proteger a identidade de sua procedência e foram codificadas de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 – Identificação das amostras coletadas

Identificação das amostras	Distribuidora	Tipo de Combustível
A1	Bandeira 1	Gasolina Comum
A2	Bandeira 1	Gasolina Comum
A3	Bandeira 2	Gasolina Comum
A4	Bandeira 2	Gasolina Comum
A5	Bandeira 3	Gasolina Comum
A6	Bandeira 1	Gasolina Aditivada
A7	Bandeira 1	Gasolina Aditivada
A8	Bandeira 2	Gasolina Aditivada
A9	Bandeira 2	Gasolina Aditivada
A10	Bandeira 3	Gasolina Aditivada

As leituras das amostras foram feitas em triplicata e os resultados serão apresentados de acordo com o seu valor médio. Primeiro, os resultados obtidos das leituras das amostras de gasolina comum estão apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – Resultados das leituras da amostras coletadas de Gasolina Comum

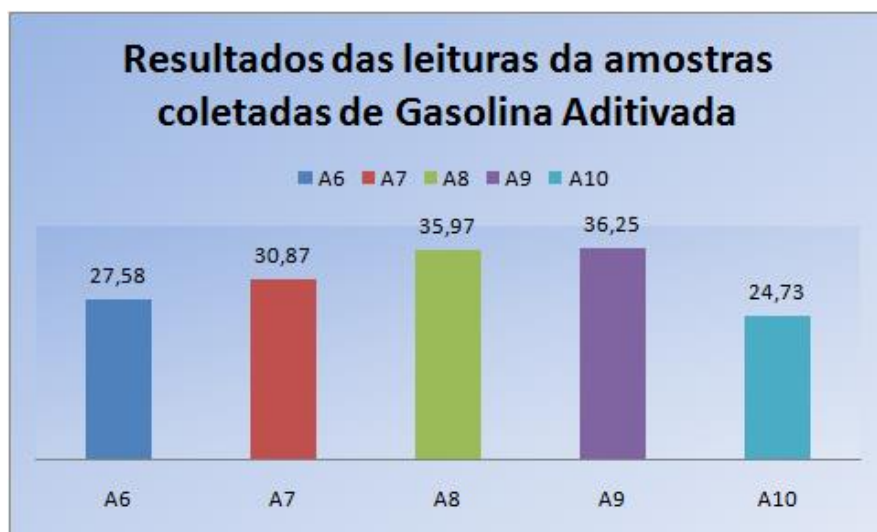


Fonte: AUTOR

Para as amostras analisadas de gasolina comum, todas as concentrações obtidas estavam abaixo do valor máximo permitido pela legislação, sendo a amostra A5 (Bandeira 3) a que apresentou

a menor concentração. Os resultados obtidos das leituras das amostras de gasolina aditivada podem ser visualizados na Figura 3.

Figura 3 – Resultados das leituras das amostras coletadas de Gasolina Aditivada

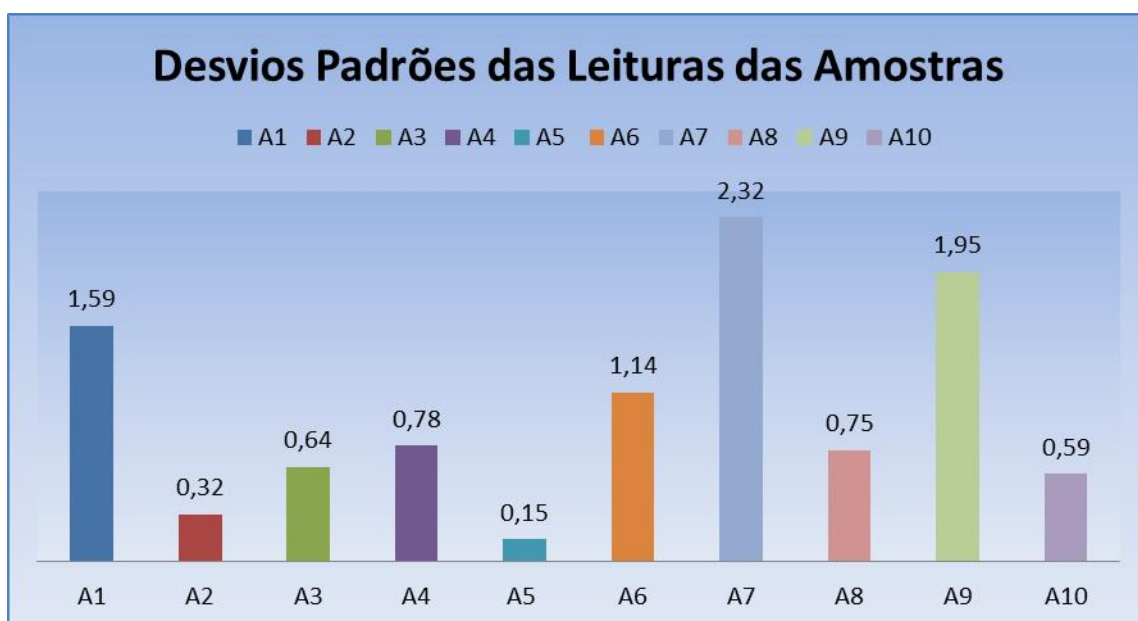


Fonte: AUTOR

Para as amostras analisadas de gasolina aditivada, todas as concentrações obtidas estavam abaixo do valor estipulado na legislação, sendo a amostra A5 (Bandeira 3) a que apresentou a menor concentração e a amostra A9 (Bandeira 2).

Para todas as amostras analisadas os valores de desvio padrão encontram-se na Figura 4. Todas as amostras possuem desvio padrão relativo (RSD) inferior a 3,0 %, indicando que o método apresenta boa reprodutibilidade.

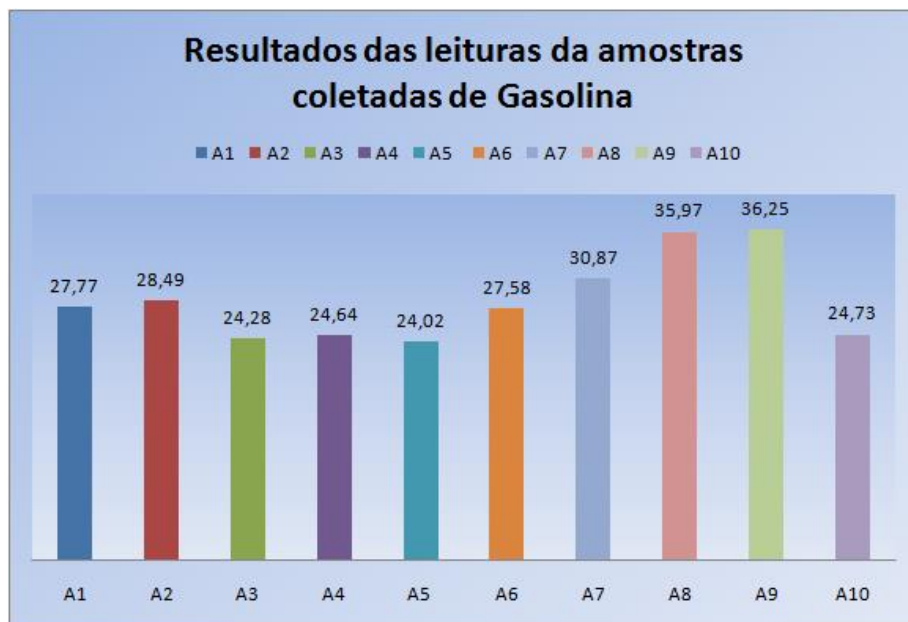
Figura 4 – Desvios Padrões das leituras das amostras



Fonte: AUTOR

Por fim, ao comparar os resultados obtidos do teor de enxofre através das análises de Fluorescência no Ultravioleta (FUV) observou-se que na maioria dos casos as amostras de gasolina do tipo aditivada possuem um teor de enxofre mais elevado do que a gasolina comum, exceto no conjunto de amostras A1 e A6 em que a amostra comum possui um teor menor do que a aditivada, porém pouco expressivo visto que essa diferença pode estar dentro do desvio padrão da amostra.

Figura 5 – Resultados das leituras das amostras coletadas de Gasolina



Fonte: AUTOR

Portanto, todas as amostras analisadas, sejam elas do tipo comum ou aditivada, apresentaram teor de enxofre inferior ao valor estipulado presente na Resolução ANP nº 40/2013 que é de 50 mg kg. Desta forma todas as amostras estão em conformidade com o especificado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Conclusões

Foi possível inferir neste trabalho que os resultados das análises indicam que o método é seletivo a Enxofre e a faixa de trabalho escolhida 5 – 50 mg/L foi adequada ao tipo de amostra trabalhada, pois todas as concentrações determinadas estavam dentro desta faixa, bem como todas as amostras estavam em conformidade com o estabelecido pela Resolução ANP nº 40/2013. Sendo assim, pode-se concluir que a técnica de Fluorescência de UV é um método simples, eficaz e reproduzível, podendo ser aplicado a amostras de gasolina, bem como ao monitoramento das concentrações de enxofre contidas na gasolina comercializada na cidade de Natal.

Agradecimentos

A Petrobrás, através do programa de Formação de Recursos Humanos PFRH- PB222, pelo auxílio financeiro. Ao NUPPRAR – Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos e a UFRN.

Referências Bibliográficas

ASTM, **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 5453-06, 2006.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução nº 40. 2013. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/legislacao/>>. Acesso em 01 jul. 2015.

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

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

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

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

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

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.