



ANÁLISE COMPARATIVA DAS TÉCNICAS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E FLUORESCÊNCIA UV PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE EM AMOSTRAS DE ÓLEO DIESEL S-500

Ana Lini M. Oliveira¹, Miriam K.F. Silva¹, Andressa C.S. Lima¹, Hegel R.P. Sales¹,
Rafaela R. Oliveira¹, Jilliano B. Silva¹, Antonio S. Araújo¹ e Valter J. Fernandes Jr¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química (UFRN/IQ).

RESUMO

Neste trabalho, foram comparadas as técnicas de Fluorescência de Raios-X (FRX) e Fluorescência na região do Ultravioleta (FUV) para a determinação do teor de enxofre em amostras de óleo diesel S-500, por meio de uma avaliação estatística dos dados obtidos para cada técnica, para um mesmo conjunto de amostras. A técnica da fluorescência de raios-X pode ser usada para análise elementar quantitativa e qualitativa, utilizando radiação eletromagnética de comprimento de ondas curto produzido pela desaceleração de elétrons dos orbitais internos dos átomos. Na técnica de fluorescência por UV, a amostra é excitada, de modo a emitir radiação UV em um comprimento de onda específico. Desse modo, aplicando o método *T-Student*, foi possível comparar a eficiência das metodologias FRX e FUV, e os resultados foram satisfatórios para determinar o teor enxofre nas amostras de óleo diesel S-500 analisadas.

Palavras-chave: diesel S-500; teor de enxofre, fluorescência UV, fluorescência de raios-X, teste *T-Student*

INTRODUÇÃO

O óleo diesel é obtido a partir de gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas do processo do petróleo bruto. Assim, eles são classificados de acordo com a edição de biodiesel em diesel A e B² (CHAGAS, 2014). Devido às empresas petrolíferas buscar planos de melhoria com relação a qualidade do óleo diesel, pesquisas estão sendo desenvolvidas para quantificar o teor de enxofre, através de técnicas que mostrem os valores tanto quantitativos como qualitativos, por meio de controle de qualidade rastreável, pois o teor de enxofre em produtos derivados de petróleo é uma variável quantitativa discreta.

Assim, para determinar o teor de enxofre em óleo diesel, foram utilizadas duas metodologias. A primeira segue a norma ASTM D7220, a qual utiliza a fluorescência de raios-X para determinar o teor de enxofre em derivados de petróleo, e um dos princípios

básicos dessa técnica é uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzido pela transição energética de elétrons dos orbitais internos dos átomos de enxofre. A segunda técnica utilizada segue a ASTM D5453-06, que emprega a fluorescência por ultravioleta, na qual a amostra é inserida dentro de um forno em alta temperatura, fazendo com que todo o enxofre presente seja transformado em dióxido de enxofre, que absorve a energia da luz UV, sendo convertido na espécie excitada (SO_2)*. Esta espécie emite fluorescência na região do UV, ao retornar ao seu estado fundamental estável, sendo detectada por um tubo fotomultiplicador, e o resultado é a medida quantificada do teor de enxofre.

Neste trabalho, são apresentados os resultados do estudo realizado por dois métodos ASTM: o D7220 (FRX) e o método D5453-06 (FUV), com o objetivo de quantificar a concentração de enxofre em óleo Diesel S-500, usando teste *T-Student* como um dos parâmetros estatísticos.

METODOLOGIA

Foi realizada uma pesquisa quantitativa e qualitativa, cujos referenciais metodológicos que levaram a sua construção recorrem a uma pesquisa realizada na base de dados eletrônicos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em audiência Pública de N°19/2012, em que admitiu a variação do teor de “Enxofre Total”, entre +/- 2,0 mg/kg a partir da comercialização do produtor ou importador e de +/- 4,0 mg/kg na distribuição, revenda e TRR's (Transportador-Revendedor-Retalhista). O TRR é responsável pelo armazenamento, transporte, controle de qualidade e assistência técnica ao consumidor quando da comercialização de combustíveis.

Inicialmente, foi realizado um levantamento bibliográfico como base para a construção do referencial teórico, para fomentar a base estrutural, no sentido de aprofundar os conhecimentos a respeito do teor de enxofre em amostras de óleo diesel S-500. Em seguida, foram realizados os ensaios das amostras seguindo um sistema de qualidade da ABNT NBR ISO/IEC 17025, aplicando os métodos de FRX e FUV.

Para o preparo das amostras, foram utilizados biodiesel puro (B100) e óleo diesel S500 Tipo A do lote, MES500427022023, cedidos pela empresa Alesat, com

concentrações diferentes de Biodiesel/diesel S-500: 5 % v/v, 7,5% v/v, 10 % v/v, 12% v/v e 15% v/v, a fim de obter as concentrações reais. Ao total, foram analisadas as cinco amostras em triplicata, mais o biodiesel puro (B-100) e o óleo diesel S-500 tipo A (sem biodiesel), pelas duas técnicas.

Para determinação do teor de enxofre nas amostras de diesel, foi utilizado um equipamento de fluorescência de raios-X, modelo Mesa 7220-V2, da marca HORIBA Scientific. Para a análise por fluorescência de ultravioleta, foi utilizado o equipamento modelo ANTEK da marca Herzog. Todas as amostras foram analisadas em triplicata pelas duas técnicas.

O teste *T-Student* foi utilizado como ferramenta estatística para expressar intervalos de confiança e para a comparação de resultados dos experimentos realizados pelas duas técnicas analíticas, nos níveis de confiança de 95 e 99%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o método de fluorescência ultravioleta, adotaram-se os procedimentos em conformidade com a resolução ANP, a qual estabelece limite máximo permitido de teor de enxofre de 500 mg/L para diesel S-500, assim, utilizou uma curva numa faixa de concentração de interesse. Para este estudo, foram utilizadas soluções de padrões de enxofre certificados, preparadas em tolueno, com diferentes concentrações ao longo da faixa 50 a 800 ppm, avaliadas em triplicata, tendo sido determinado o coeficiente de correlação $R^2 = 0,997953$.

Para o método de fluorescência Raios-X, de acordo com a resolução ANP, estabelece limite máximo permitido de teor de enxofre de 500 mg/L para diesel S- 500, assim, utilizou uma curva numa faixa de concentração de interesse de comparáveis com os padrões líquidos adquiridos. Para este estudo foram utilizadas soluções de padrões certificados de enxofre, com diferentes concentrações ao longo da faixa de 50 a 1000 ppm avaliadas em triplicata, tendo sido determinado o coeficiente de correlação $R^2 = 0.999659$. Após a análise da mesma série de amostras pelos dois equipamentos, os resultados obtidos foram comparados pelo teste *T-Student*.

CONCLUSÃO

Foi observado que as técnicas de fluorescência na região do ultravioleta (FUV) e de fluorescência na região do Raios-X (FRX) podem ser utilizadas para determinação de enxofre em óleo diesel, apresentando seguintes vantagens como: baixa geração de resíduos, fácil operação de software e manutenção de equipamento, quantidade mínima de amostra utilizada e resultados em um curto período de tempo (5 a 10 minutos por amostra). Finalmente, a partir do teste *T-Student*, observou-se que a técnica de fluorescência de UV mostrou-se mais precisa para a determinação do teor de enxofre, apresentando um intervalo de confiança mais estreito comparado à técnica de fluorescência de Raios-X. A maior variância da técnica FRX pode ser explicada por uma possível interferência causada pelo átomos de oxigênio presentes no biodiesel.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), IQ/UFRN, FUNPEC e CNPq.

REFERÊNCIAS

ANP, **Audiência Pública N° 19/2012**. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/consultas-e-audiencias-publicas/consulta-audiencia-publica/2012/arq-2012/cp-19-2012/apresentacao_audiencia_publica.pdf. Acesso em 29 de setembro de 2023.

CHAGAS, M.M., **Avaliação dos teores de enxofre em amostras de óleo diesel nas redes de distribuição de combustíveis na cidade de Natal/RN**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

KALPIC, D., HLUPIC, N., LOVRIC, M. Student's T-tests. In: LOVRIC, M. (eds). **International Encyclopedia of Statistical Science**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.

