

# Impactos das Tecnologias nas Engenharias 5

**Franciele Bonatto  
João Dallamuta  
Rennan Otavio Kanashiro  
(Organizadores)**

**Franciele Bonatto**  
**João Dallamuta**  
**Rennan Otavio Kanashiro**  
(Organizadores)

# **Impactos das Tecnologias nas Engenharias**

## **5**

Atena Editora  
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

**Editora Chefe:** Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Diagramação e Edição de Arte:** Lorena Prestes e Geraldo Alves

**Revisão:** Os autores

### Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília  
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa  
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista  
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia  
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria  
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice  
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense  
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão  
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista  
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas  
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande  
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

#### **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)**

134 Impactos das tecnologias nas engenharias 5 [recurso eletrônico] / Organizadores Franciele Bonatto, João Dallamuta, Rennan Otavio Kanashiro. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Impactos das Tecnologias nas Engenharias; v. 5)

Formato: PDF  
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader  
Modo de acesso: World Wide Web  
Inclui bibliografia  
ISBN 978-85-7247-195-4  
DOI 10.22533/at.ed.954191503

1. Engenharia. 2. Inovações tecnológicas. 3. Tecnologia.  
I. Bonatto, Franciele. II. Dallamuta, João. III. Kanashiro, Rennan Otavio.

CDD 658.5

**Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422**

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

## APRESENTAÇÃO

Caro leitor(a)

A engenharia, em um aspecto etimológico é derivada do latim ingenium , cujo significado é "inteligência" e ingeniare , que significa "inventar, conceber". A inteligência de conceber define o engenheiro.

Fácil perceber que aqueles cujo ofício está associado a inteligência de conceber, dependem umbilicalmente da tecnologia. Mostrar parte desta ligação é o principal propósito desta obra.

Nela reunimos várias contribuições de trabalhos, ligados sobretudo a indústria petroquímica com potencial de impacto nas engenharias. São apresentados vários trabalhos de cunho tecnológico associados a temas como Biodiesel, Offshore, técnicas e ensaios associados a manutenção e segurança, processos químicos, entre outras temáticas. Todos com resultados e discussões enriquecedoras.

Aos autores dos diversos trabalhos que compõe esta obra, expressamos o nosso agradecimento pela submissão de suas pesquisas junto a Editora Atena. Aos leitores, desejamos que esta obra possa colaborar com suas carreiras e gerar uma reflexão mais aprofundada sobre a relação entre a tecnologia e a engenharia.

Boa leitura!

Franciele Bonatto  
João Dallamuta  
Rennan Otavio Kanashiro

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO RESIDUAL E CATALISADOR DO TIPO ZS/MCM-41	
<i>Heloísa do Nascimento Souza</i>	
<i>Mateus Andrade Santos da Silva</i>	
<i>Carlos Eduardo Pereira</i>	
<i>José Jailson Nicacio Alves</i>	
<i>Bianca Viana de Sousa Barbosa</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9541915031</b>	
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>12</b>
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE ADULTERANTES NO DIESEL S10 COM ÓLEOS VEGETAIS	
<i>Anne Beatriz Figueira Câmara</i>	
<i>Fernanda Maria de Oliveira</i>	
<i>Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura</i>	
<i>Leila Maria Aguilera Campos</i>	
<i>Clenildo de Longe</i>	
<i>Luciene da Silva Santos</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9541915032</b>	
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>24</b>
BENTONITA CÁLCICA TRATADA QUIMICAMENTE VIA ACIDIFICAÇÃO E IMPREGNADA COM ÓXIDO METÁLICO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL	
<i>Renan Pires de Araújo</i>	
<i>Yasmin Maria da Silva Menezes</i>	
<i>Erivaldo Genuino Lima</i>	
<i>Adriana Almeida Cutrim</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9541915033</b>	
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>32</b>
REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO MICROEMULSÃO COM TENSOATIVO VEGETAL	
<i>Jôsy Suyane de Brito Souza</i>	
<i>Luiz Mário Nelson de Góis</i>	
<i>José Roberto de Souza</i>	
<i>George Simonelli</i>	
<i>Luiz Carlos Lobato dos Santos</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9541915034</b>	
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>45</b>
REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR DO TIPO MOO <sub>3</sub> /MCM-41 NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	
<i>Heloísa do Nascimento Souza</i>	
<i>André Miranda da Silva</i>	
<i>José Jailson Nicacio Alves</i>	
<i>Bianca Viana de Sousa Barbosa</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.9541915035</b>	

**CAPÍTULO 6 ..... 53**

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIESEL APÓS ADIÇÃO DO BIODIESEL EM DIFERENTES PROPORÇÕES

*Lorena Silva Querino da Costa*  
*Tatyane Medeiros Gomes da Silva*  
*Rafael Viana Sales*  
*Anne Beatriz Figueira Câmara*  
*Leila Maria Aguilera Campos*  
*Luciene Santos de Carvalho*

**DOI 10.22533/at.ed.9541915036**

**CAPÍTULO 7 ..... 61**

DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO MATERIAL LIPÍDICO PRESENTE NO CHORUME: UM POSSÍVEL CAMINHO PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL

*Tamara Miranda de Moura*  
*Miguel Martins dos Santos Neto*  
*Daniele da Silva Oliveira*  
*Rafael Oliveira Batista*  
*Anne Gabriella Dias Santos*  
*Luiz di Souza*

**DOI 10.22533/at.ed.9541915037**

**CAPÍTULO 8 ..... 78**

AVALIAÇÃO DO COMPLEXO OXALATO MISTO DE NIÓBIO E TÂNTALO COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA

*Tiago Fernandes de Oliveira*  
*Maria Veronilda Macedo Souto*  
*Angelinne Costa Alexandrino*  
*Carlson Pereira de Souza*  
*Rayane Ricardo da Silva*

**DOI 10.22533/at.ed.9541915038**

**CAPÍTULO 9 ..... 87**

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZNMCM-41 E NIMCM-41 APLICADOS NA DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DO DIESEL COMBUSTÍVEL

*Rafael Viana Sales*  
*José Alberto Batista da Silva*  
*Tatiana de Campos Bicudo*  
*Maritza Montoya Urbina*  
*Leila Maria Aguilera Campos*  
*Luciene da Silva Santos*

**DOI 10.22533/at.ed.9541915039**

**CAPÍTULO 10 ..... 99**

INFLUÊNCIA DO FRACIONAMENTO DE PETRÓLEO POR SISTEMA PRESSURIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS POR GC/MS E GC×GC/TOF-MS

*Juciara dos Santos Nascimento*  
*Roberta Menezes Santos*  
*Flaviana Cardoso Damasceno*  
*Silvia Maria Silvia Egues*  
*Elton Franceschi*  
*Lisiane dos Santos Freitas*

**DOI 10.22533/at.ed.95419150310**

**CAPÍTULO 11 ..... 112**

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM PETRÓLEO PESADO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

*Álvaro Gustavo Paulo Galvão*  
*Jildimara de Jesus Santana*  
*Izabel Kaline da Silva Oliveira*  
*Emily Cintia Tossi de Araújo Costa*  
*Djalma Ribeiro da Silva*

**DOI 10.22533/at.ed.95419150311**

**CAPÍTULO 12 ..... 121**

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO SARA E USO DE CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS NA AVALIAÇÃO COMPOSICIONAL DE ÓLEOS CRUS

*Keverson Gomes de Oliveira*  
*Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura*  
*José Alberto Batista da Silva*  
*Valdic Luiz da Silva*  
*Ramoni Renan Silva de Lima*  
*Luciene da Silva Santos*

**DOI 10.22533/at.ed.95419150312**

**CAPÍTULO 13 ..... 131**

TÉCNICA DE INSPEÇÃO ULTRASSÔNICA PARA O MONITORAMENTO DO MECANISMO DE DANO EM DUTOS DE TRANSPORTE DE PETRÓLEO

*David Domingos Soares da Silva*  
*Genilton da França Barros Filho*

**DOI 10.22533/at.ed.95419150313**

**CAPÍTULO 14 ..... 138**

USO DE ENSAIO NÃO DESTRUTIVO BASEADO EM PARÂMETROS MAGNÉTICOS COMO TÉCNICAS AVANÇADAS DE MANUTENÇÃO PARA O MONITORAMENTO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL DE EQUIPAMENTOS OFFSHORE

*David Domingos Soares da Silva*  
*Genilton da França Barros Filho*

**DOI 10.22533/at.ed.95419150314**

**CAPÍTULO 15 ..... 144**

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA (CFD) DE VAZAMENTO DE GASES INFLAMÁVEIS EM PLATAFORMAS OFFSHORE

*Davith da Silva Campos*  
*Anaximandro Anderson Pereira Melo de Souza*  
*Paulo Emanuel Medeiros Paula*  
*Lígia Maria dos Santos Barros Rodrigues*  
*Luís Jorge Mesquita de Jesus*

**DOI 10.22533/at.ed.95419150315**

**CAPÍTULO 16 ..... 153**

CONCEPTUAL DEVELOPMENT OF AN UNDERGROUND EXCAVATION TECHNIQUE

*Lidiani Cristina Pierri*  
*Rafael Pacheco dos Santos*  
*Jair José dos Passos Junior*  
*Anderson Moacir Pains*  
*Marcos Aurélio Marques Noronha*

**DOI 10.22533/at.ed.95419150316**

<b>CAPÍTULO 17</b> .....	<b>164</b>
ANÁLISE DE UM TESTE DE FORMAÇÃO A POÇO REVESTIDO DA BACIA POTIGUAR	
<i>Marcio Murinelly Josino Filho</i>	
<i>João Luiz Porfirio da Silva</i>	
<i>Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado</i>	
<i>Jardel Dantas da Cunha</i>	
<i>Antônio Robson Gurgel</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.95419150317</b>	
<b>CAPÍTULO 18</b> .....	<b>172</b>
REMOÇÃO DE ÓLEOS E TURBIDEZ DA ÁGUA PRODUZIDA DO PETRÓLEO UTILIZANDO POLIELETROLITOS COMERCIAIS	
<i>Valécia Dantas de Souza</i>	
<i>João Luiz Porfirio da Silva</i>	
<i>Márcio Murinelly Josino Filho</i>	
<i>Andrea Francisca Fernandes Barbosa</i>	
<i>Rafael Oliveira Batista</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.95419150318</b>	
<b>CAPÍTULO 19</b> .....	<b>180</b>
OBTENÇÃO DE ALUMINATO DE ZINCO ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DO BIODIESEL	
<i>Erivane Oliveira da Silva</i>	
<i>Guilherme Leocárdio Lucena</i>	
<i>Max Rocha Quirino</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.95419150319</b>	
<b>CAPÍTULO 20</b> .....	<b>191</b>
ESTUDO DA LUMINOSIDADE EM SOLUÇÃO DE NITRATO DE PRATA PARA DETERMINAÇÃO DE SULFETO EM ÁGUA POR POTENCIOMETRIA	
<i>Larissa Sobral Hilário</i>	
<i>Letícia Gracyelle Alexandre Costa</i>	
<i>Ana Gabriela Soares da Silva</i>	
<i>Henrique Borges de Moraes Juviano</i>	
<i>Djalma Ribeiro da Silva</i>	
<b>DOI 10.22533/at.ed.95419150320</b>	
<b>SOBRE OS ORGANIZADORES</b> .....	<b>199</b>



## DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM PETRÓLEO PESADO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

### Álvaro Gustavo Paulo Galvão

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
PPGCEP  
Natal - RN

### Jildimara de Jesus Santana

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
PPGCEP  
Natal - RN

### Izabel Kaline da Silva Oliveira

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
PPGCEP  
Natal - RN

### Emily Cintia Tossi de Araújo Costa

Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Natal - RN

### Djalma Ribeiro da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, IQ  
Natal - RN

**RESUMO:** Enxofre (S) é o terceiro elemento mais abundante no petróleo e é considerado um dos principais contaminantes presentes nessa matriz, podendo ocorrer nas formas de sulfetos, tiofenos, moléculas policíclicas contendo nitrogênio e oxigênio e  $CS_2$ . Os compostos de enxofre são indesejáveis, pois provocam corrosão, envenenam catalisadores automotivos e de processos do refino. Na queima dos combustíveis, quando presentes, dão origem aos óxidos  $SO_x$ , que são poluentes

atmosféricos e causadores da chuva ácida, elevando a acidez do solo. As principais técnicas utilizadas para determinação do teor de S em amostras de petróleo e seus derivados são: ICP-OES e UVF. Muitos laboratórios não dispõem de diferentes técnicas para determinação de uma gama variada de analitos, o que implica na necessidade de desenvolvimento de métodos alternativos. A Cromatografia Iônica (IC) é uma técnica sensível, reprodutiva, seletiva e estável, além de ser multielementar e de rápida obtenção de resultados, o que a torna perfeitamente aplicável à indústria do petróleo. Entretanto, a IC não é indicada na determinação de analitos em matrizes orgânicas, de forma direta, sendo necessário um prévio preparo a fim de tornar solúvel em água às espécies de interesse. A metodologia de preparo de amostra utilizada foi a digestão assistida por radiação micro-ondas auxiliada pela ação oxidativa do  $H_2O_2$ . As análises por IC apresentaram %DPR entre 13,7-16,7% e, para efeitos da avaliação dos resultados obtidos, realizou-se a determinação de S na amostra em estudo utilizando o método oficial ASTM D5453-12, onde correlações entre 85,5-95,5% foram alcançadas, comprovando a eficiência da metodologia proposta.

**PALAVRAS-CHAVE:** petróleo; enxofre; digestão assistida por radiação micro-ondas; Cromatografia de Íons.

**ABSTRACT:** Sulfur (S) is the third most abundant element in petroleum and is considered one of the main contaminants present in this matrix, and may occur like sulfides, thiophenes, polycyclic molecules containing nitrogen and oxygen and CS<sub>2</sub>. Sulfur compounds are undesirable because cause corrosion and act as poison to automotive and refining processes catalysts. When present in burning fuels, they give rise to SO<sub>x</sub> oxides, which are atmospheric pollutants and cause acid rain, raising soil acidity. The main techniques used to determine the S content in samples of petroleum and its derivatives are: ICP-OES and UVF. Many laboratories do not have different techniques for determining a range of analytes, which implies the need to develop alternative methods. Ionic Chromatography (IC) is a sensitive, reproducible, selective and stable technique, in addition to being multielementary and quick to obtain results, which makes it perfectly applicable to petroleum industry. However, IC is not indicated to directly determination organic analytes matrices and a previous preparation is necessary in order to make the species of interest soluble in water. The sample preparation methodology used was assisted microwave digestion followed by the oxidative H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> action. The IC analyzes showed DPR% between 13.7-16.7% and, for purpose of evaluating obtained results, the determination of S in study sample was performed using official method ASTM D5453-12, where correlations between 85.5-95.5% were reached, proving the efficiency of the proposed methodology.

**KEYWORDS:** petroleum; sulfur; radiation-assisted digestion microwave; Ion Chromatography.

## 1 | INTRODUÇÃO

A *American Society for Testing and Materials* (2011) define o petróleo como “uma mistura de hidrocarbonetos, geralmente no estado líquido, de ocorrência natural, contendo ainda compostos de nitrogênio, enxofre, oxigênio, metais e outros elementos”. É uma substância inflamável, menos densa do que a água, com cor variando entre negro e castanho-claro (SZKLO, 2008).

O registro do petróleo na vida do homem remonta a tempos bíblicos. Na antiga Babilônia, o betume era largamente utilizado pelos fenícios na calafetação de embarcações (THOMAS, 2004). Segundo Gauto (2011), este combustível fóssil é responsável por mais de 50% da matriz energética mundial, sendo uma matéria-prima essencial à vida moderna por ser o componente básico de combustíveis, lubrificantes, gás de cozinha, plásticos, tintas, asfalto, parafinas, fertilizantes entre outros.

O conhecimento da composição e das propriedades do petróleo utilizado permite a otimização do processo de produção com o intuito de obter um elevado número de produtos de alto valor comercial. Do ponto de vista ambiental, o conhecimento da composição do petróleo permite avaliar os impactos ambientais que poderão ser causados no processamento de determinado petróleo, bem como os impactos provenientes da utilização de seus derivados. Assim, a análise dos constituintes do

petróleo ganha destaque fundamental afetando diretamente o processo de produção e o mercado dos produtos acabados. 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, uma vez que a qualidade e o preço do petróleo estão relacionados diretamente com a quantidade de enxofre presente (MELLO, 2007; HILÁRIO, 2015).

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no óleo cru, onde seu teor em massa médio é de 0,65%. Ocorre em todos os tipos de petróleo nas formas de sulfetos, tiofenos, moléculas policíclicas contendo nitrogênio e oxigênio,  $CS_2$ ,  $H_2S$  e, raramente, enxofre elementar. Os compostos de enxofre são indesejáveis, pois aumentam a estabilidade das emulsões, provocam corrosão, envenenam catalisadores automotivos e de processos do refino. Na queima dos combustíveis, quando presentes, dão origem aos óxidos  $SO_x$ , que são poluentes atmosféricos e causadores da chuva ácida, do aumento da acidez do solo e responsáveis por problemas pulmonares na população (SANTELLI *et. al.*, 2008; SZKLO, 2008; BRASIL *et. al.*, 2012).

As principais técnicas utilizadas para determinação de teor de enxofre em amostras de petróleo e seus derivados são: Espectrometria de Fluorescência na Região do Ultravioleta (FUV), Espectrometria de Fluorescência de Raio-X com Energia Dispersiva (ED XRF) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Porém, nem sempre os laboratórios dispõem de diferentes técnicas para determinação de uma gama variada de analitos, o que implica na necessidade de desenvolvimento de métodos alternativos, de forma a se utilizar as técnicas já disponíveis.

A Cromatografia de Íons (IC) é uma técnica sensível, reprodutiva, seletiva e estável, além de ser multielementar e de rápida obtenção de resultados, o que a torna perfeitamente aplicável à indústria do petróleo, em que se exige eficiência e rapidez na resposta. Entretanto, a IC não é indicada na determinação de analitos em matrizes orgânicas, de forma direta, sendo necessário um prévio preparo a fim de tornar solúvel em água às espécies de interesse. Diante dessa conjuntura, é proposto neste trabalho o desenvolvimento de um método de preparo de amostras de petróleo bruto, para determinação do teor de enxofre total por Cromatografia de Íons.

## 2 | METODOLOGIA

Para realização deste trabalho foi utilizada uma amostra de petróleo pesado ( $^{\circ}API$  21,01) proveniente da Bacia Potiguar/RN. A metodologia adotada foi dividida em quatro etapas. Primeiro, a amostra foi homogeneizada em aquecedor com agitador magnético da Tecnal, modelo TE 085, à  $80^{\circ}C$ . Após homogeneização, foi pesado  $\approx 0,1$  g da amostra, em triplicata, em tubos PTFE de sistema digestor. Em seguida, foi realizada a digestão assistida por micro-ondas das triplicatas utilizando um forno

digestor da CEM, Modelo Mars Xpress. Os reagentes consumidos nesta etapa foram 50  $\mu\text{L}$  de ácido fórmico 88% (v/v), marca J.T. Baker e 20 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v), marca Dinâmica. A amostra foi digerida utilizando-se para tal uma potência máxima de 600 W e um tempo total de 80 minutos divididos em duas etapas de 40 minutos. Dois programas de digestão foram utilizados, a diferir apenas a temperatura, sendo o primeiro realizado a 170°C e o segundo a 210°C.

Após digestão, as soluções dos digeridos foram filtradas utilizando filtros de nylon com 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade, tipo Millex® – HN (Millipore, Bedford, MA, EUA) e avolumados para 25 mL com água ultrapura tipo I em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) em tubos falcon graduados de 50 mL. Por fim, as soluções foram diluídas (1:10) com água ultrapura tipo I e submetidas à análises por Cromatografia de Íons (IC) para determinação do teor de enxofre, como sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Para tal, foi utilizado um Cromatógrafo de Íons da marca DIONEX, modelo ICS-2000, com gerador de eluente *in situ*, detector de condutividade e supressão eletroquímica.

As análises foram realizadas conforme procedimentos de ensaios internos da Central Analítica do NUPPRAR e com base na norma oficial 9056 A – *Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography* (USEPA, 2000). As condições empregadas no método cromatográfico estão dispostas na Tabela 1:

	<b>Especificação</b>
<b>Coluna</b>	IonPac AS19, 2x250 mm
<b>Fluxo</b>	0,25 mL/min
<b>Eluente</b>	10 mM KOH de 0-10 min, 45 mM KOH de 10-30 min
<b>Loop</b>	10 $\mu\text{L}$
<b>Detector</b>	Condutividade com supressão eletroquímica
<b>Temperatura da coluna</b>	30°C

Tabela 1 - Condições cromatográficas.  
Fonte: Autor (2016)

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O enxofre total (S) foi determinado por Cromatografia de Íons, na forma do ânion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), após etapa de oxidação do enxofre pela ação do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Os parâmetros de méritos obtidos, após calibração utilizando-se para isso padrões multielementares, DIONEX – Thermo Fisher Scientific, rastreáveis ao NIST, estão dispostos na Tabela 2 a seguir:

<b>Parametro de mérito</b>	<b>Resultado</b>
Faixa linear ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0,2 – 20,0
Equação da reta	$y = 0,6541x - 0,0834$

Coef. de correlação ( $r^2$ )	0,9998
LQ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0,20

Tabela 2 - Parâmetros de mérito obtidos para determinação de sulfato por IC.

Fonte: Autor (2016)

Conforme Figura 1, apresentada a seguir, pode-se observar que a digestão auxiliada por micro-ondas da amostra de petróleo em estudo apresentou um resultado satisfatório, sendo possível notar uma diferença significativa na amostra quando comparado seu aspecto antes e após a etapa de digestão.



Figura 1 - Amostra de petróleo em tubo digestor antes e depois da etapa de digestão auxiliada por radiação micro-ondas.

Fonte: Autor (2016)

Antes da realização da etapa de digestão das amostras de petróleo, os tubos digestores passaram por etapa de limpeza utilizando o mesmo programa de digestão em que as amostras foram digeridas para eliminação de possíveis interferentes. Pode-se observar no cromatograma do branco de digestão, Figura 2, que a intensidade do pico de sulfato apresentado é praticamente nula, evidenciando que a limpeza realizada nos tubos antes da digestão foi eficiente. Além disso, pode-se inferir que não houve interferência/contaminação por parte dos reagentes utilizados ou por outras fontes que causassem uma errônea quantificação do analito de interesse.

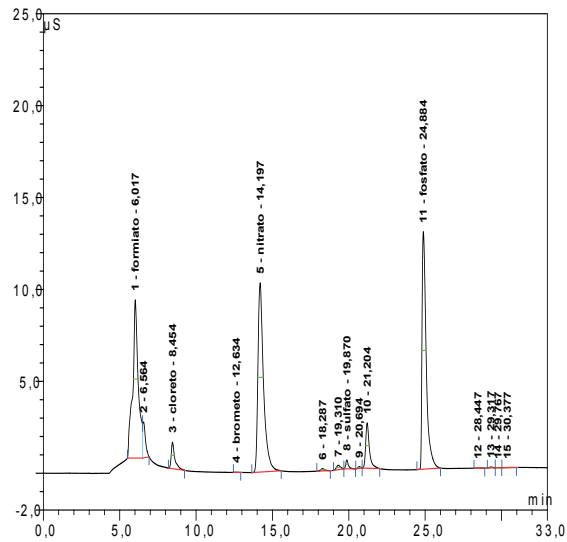


Figura 2 - Cromatograma do branco da digestão.

Fonte: Autor (2016)

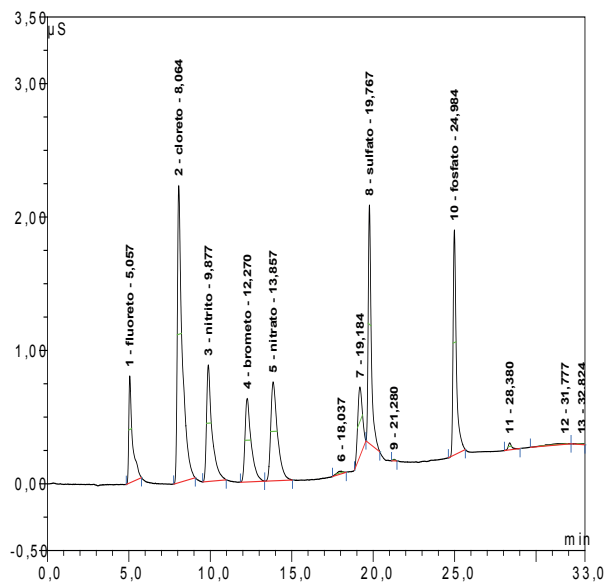


Figura 3 - Cromatograma da solução padrão de 2,00 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato.

Fonte: Autor (2016)

Ao comparar o cromatograma da solução padrão de 2,00 mg.L<sup>-1</sup>, Figura 3, com os cromatogramas apresentados na Figura 4 e 5, para a digestão realizada à 170°C e 210°C, respectivamente, pode-se observar que não houve variação significativa no tempo de retenção do pico de sulfato, evidenciando que a detecção, qualificação e quantificação de enxofre total a partir de sua oxidação a sulfato, é possível e satisfatória utilizando o método proposto.

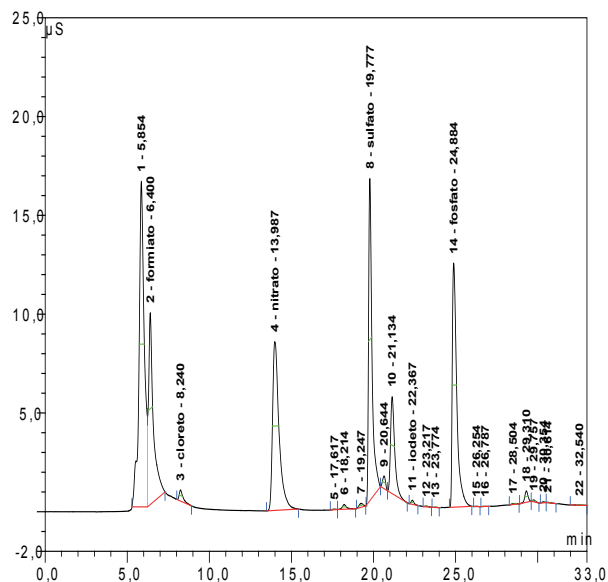


Figura 4 - Cromatograma da amostra digerida a 170°C.

Fonte: Autor (2016)

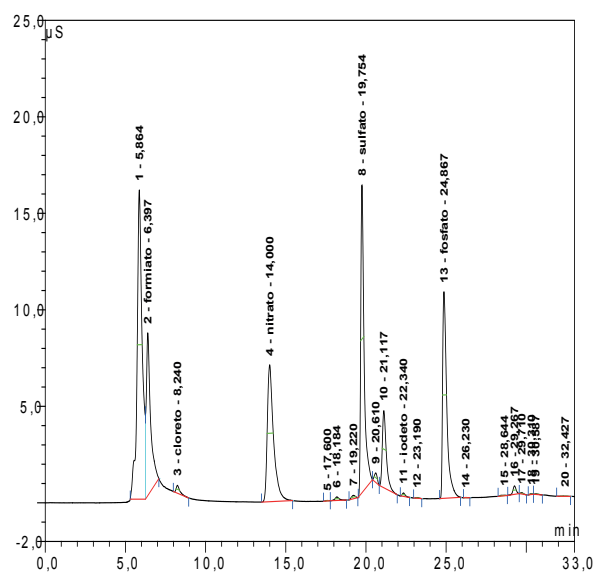


Figura 5 - Cromatograma da amostra digerida a 210°C.

Fonte: Autor (2016)

Ao comparar os cromatogramas dispostos na Figura 4 e 5, pode-se verificar que o pico de sulfato da amostra digerida a 170°C apresenta uma maior intensidade quando comparado com o mesmo pico do cromatograma da amostra digerida a 210°C. A intensidade destes picos pode ser relacionada com as recuperações apresentadas na Tabela 3, onde o pico de sulfato de maior intensidade (digestão a 170°C) é coerente com a maior recuperação obtida, 95,47%.

A amostra escolhida para a realização dos ensaios foi digerida conforme descrito na seção Metodologia, porém utilizando diferentes temperaturas no programa de

digestão: 170°C e 210°C. Os resultados obtidos, já convertidos a enxofre total, estão demonstrados na Tabela 3.

Temperatura	170°C	210°C
Média (mg S/Kg)	3776,20	3263,56
DP	629,84	442,19
DPR (%)	16,68	13,55
Correlação (%)	95,47	82,51

Tabela 3 - Resultados obtidos por IC.

Fonte: Autor (2016)

Os valores das correlações apresentadas na Tabela 3, foram calculados com base no teor de enxofre (3955,25 mg S/kg) determinado pelo método oficial ASTM D5453, em um analisador de enxofre, por Fluorescência na Região do Ultravioleta, utilizando para tal o equipamento ANTEK 9000 HNS.

A partir das correlações alcançadas, nota-se que, temperaturas mais elevadas, possivelmente, podem diminuir a eficiência da digestão auxiliada por micro-ondas do petróleo utilizando peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ou ainda, a perda deste por volatilização devido a uma maior pressão dentro do sistema, que tende a ser aliviada durante o processo de digestão, eliminando assim alguns gases.

Apesar da diferença de aproximadamente 13% nas correlações obtidas, ambos os métodos apresentaram valores de correlação dentro do aceitável (80 a 120%) pelo DOQ-CGCRE-008 (2011), demonstrando, desta forma, a eficiência do método do preparo escolhido em converter o enxofre total (S) disponível na amostra em sulfato (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) para, então, ser determinado pela técnica escolhida.

#### 4 | CONCLUSÕES

Apartir dos resultados obtidos, pode-se inferir que a Cromatografia de Íons, apesar de não ser uma técnica usual para determinação do teor de enxofre em amostras de petróleo, pôde ser utilizada para determinação deste analito, entretanto a amostra deve ser submetida a um processo de preparo eficiente, a exemplo da digestão por micro-ondas.

Com base nos excelentes resultados alcançados para a determinação do teor de enxofre em amostra de petróleo pesado utilizando a metodologia apresentada neste trabalho, é interessante que se façam testes utilizando tal metodologia para a determinação de enxofre em amostras de petróleo de diferentes graus API, para que se possa avaliar a faixa de grau API em que o método proposto torna-se eficiente.



## REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Annual Book of ASTM Standards:** section 05 – Petroleum products, lubricants, and fossil fuels. Pennsylvania: ASTM, 2011.
- BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de Petróleo e Gás.** LTC, 2012.
- DOQ-CGCRE, INMETRO. 008. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos,** p. 1-19, 2011.
- GAUTO, M. A. **Petróleo S. A.:** Exploração, Produção, Refino e Derivados. Ciência Moderna, 2011.
- HILÁRIO, L. S. **Validação de Metodologia para Determinação de Teores de Enxofre em Petróleo pela Técnica de Fluorescência no Ultravioleta.** 2015, 90 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal-RN.
- 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 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Química. Santa Maria-RS.
- SANTELLI, R. E. et al. **Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions.** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 63, p. 800-804, 2008.
- SZKLO, A.; ULLER, V. C. **Fundamentos do Refino do Petróleo:** Tecnologia e Economia. Interciência, 2008.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Interciência, 2004.
- US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography,** Method 9056 A, 2000.

Agência Brasileira do ISBN  
ISBN 978-85-7247-195-4

