



# 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

## AVALIAÇÃO DA HOMOGENEIDADE DE PADRÕES DE TEOR DE ENXOFRE EM ÓLEO DIESEL

Ricardo Rezende Zucchini<sup>1</sup>, Patrícia Naomi Sakai<sup>1</sup>, Heloísa Burkhardt Antonoff<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A, Av. Prof. Almeida Prado, 532; 05508-901; São Paulo – SP; [zucchini@ipt.br](mailto:zucchini@ipt.br), [sakai@ipt.br](mailto:sakai@ipt.br), [heloisaa@ipt.br](mailto:heloisaa@ipt.br)

**Resumo** – O Agrupamento de Materiais de Referência da Divisão de Química do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo está desenvolvendo novos padrões, ou materiais de referência, para assegurar a rastreabilidade de diversos tipos de ensaios realizados pelos laboratórios da Indústria do Petróleo, dentre estes, um conjunto de padrões de óleo diesel com teores de enxofre certificados. Uma característica que deve ser garantida em todo padrão é a sua homogeneidade, pois os valores certificados a partir da medição realizada em algumas unidades do lote, devem valer para todas as unidades deste lote. Garantir a homogeneidade de um lote é uma tarefa especializada, e que demanda o emprego correto de métodos estatísticos adequados. Neste trabalho é apresentado um estudo para a avaliação da homogeneidade de um lote de óleo diesel, candidato à certificação como padrão de teor de enxofre.

**Palavras-Chave:** Homogeneidade; Materiais de Referência; Padrões; Enxofre; Diesel.

**Abstract** – The Reference Materials Group, from Chemistry Division of the Technological Research Institute from Sao Paulo State is developing new reference materials, employed to assure traceability to a number of tests carried out by laboratories of Petroleum Industry, amongst them, a set of reference materials with certified sulfur content. A standard must have its homogeneity assured, once it is certified through measurement on a limited number of units, but certified values must be valid throughout the entire lot. Assuring homogeneity of a lot is a specialized task, which demands the proper use of adequate statistical methods. In this paper it is presented a study accomplished in order to evaluate homogeneity of a Diesel fuel, candidate to the certification as a sulfur content reference material.

**Keywords:** Homogeneity; Reference Materials; Standards; Sulfur, Diesel.

## 1. Introdução

Agrupamento de Materiais de Referência da Divisão de Química do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo está desenvolvendo novos padrões para assegurar a rastreabilidade de diversos tipos de ensaios realizados pelos laboratórios da Indústria do Petróleo, dentre estes, um conjunto de quatro padrões de óleo diesel com teores de enxofre certificados entre 0,010% e 1,000%.

O teor de enxofre é uma característica extremamente importante para os produtos de petróleo, relacionada com sua reatividade, corrosibilidade, capacidade de lubrificação, potencial poluidor, entre outras. No caso do óleo diesel, pode-se destacar a questão da geração de gases poluentes pela queima nos motores de veículos, que afeta diretamente a qualidade de vida da população, e que obrigou a Agência Nacional do Petróleo a manter o controle desta propriedade através de Portarias e Regulamentos Técnicos que limitam os teores permitidos de enxofre nos combustíveis.

Existem diversas técnicas de medição dos teores de enxofre em produtos de petróleo, tais como ABNT NBR 14533, ASTM D 1552, ASTM D 2622, ASTM D 4294, ASTM D 5453, entre outras. Os padrões em desenvolvimento serão responsáveis pela calibração de instrumentos e pela validação de inúmeros métodos de análise do teor de enxofre em produtos de petróleo nacionais, em especial dos combustíveis consumidos no Brasil.

O processo de preparação de padrões engloba diversas atividades, tais como a definição de requisitos para os materiais de referência, desenvolvimento de matérias primas, embalagens, ajustes de métodos de medição, testes de homogeneidade, estudos de estabilidade e o processo de certificação.

Após a preparação das matrizes, e antes de realizar as medições para certificar os teores de enxofre dos padrões, é preciso que esteja garantida a homogeneidade química dos frascos de cada um dos lotes, pois os valores certificados são obtidos a partir da medição em algumas unidades dos lotes, mas devem valer para todas as unidades.

Garantir a homogeneidade de um lote é uma tarefa especializada, que requer o emprego de métodos estatísticos adequados. Neste trabalho é apresentado o estudo para a avaliação da homogeneidade de um dos lotes de óleo diesel em preparação, contendo cerca de 0,10% de enxofre, que é candidato à certificação como padrão de teor de enxofre.

## 2. Planejamento do Estudo de Homogeneidade

Um estudo de homogeneidade é um experimento constituído por uma série de etapas combinadas, com o objetivo de se avaliar se todas as unidades de um conjunto podem ser consideradas equivalentes com respeito a uma certa característica, com um risco de erro estatisticamente determinado, neste trabalho fixado em 5%. A ISO Guide 35 (1989) é uma boa referência sobre os passos mais relevantes em um estudo deste tipo. A Figura 1 apresenta esquematicamente as etapas do estudo de homogeneidade apresentado neste trabalho.

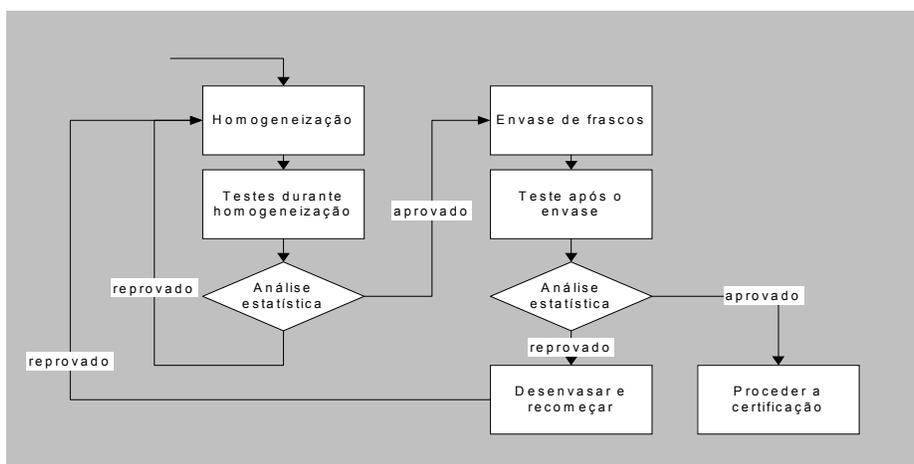


Figura 1. Etapas do estudo de homogeneidade apresentado neste trabalho.

### 2.1 Descrição geral

A homogeneização de materiais é uma técnica semi-empírica, que precisa ser bem conhecida para obter produtos homogêneos. O nosso estudo começa após algum tempo de homogeneização mecânica do material em um reator de mistura operando sob condições adequadas. São retiradas amostras do topo, do meio e do fundo do reator, que são analisadas para determinar os teores de enxofre. O processo de mistura continua enquanto os testes são realizados. Com os resultados obtidos, é feita uma análise estatística, que indica se o material pode ser envasado, ou se deve ser mantido sob homogeneização por um período adicional. Quando o material demonstra homogeneidade, ele é envasado. Os frascos envasados são numerados seqüencialmente.

São selecionados alguns frascos, retirados a intervalos regulares da seqüência de envase, para a realização do teste de homogeneidade dos frascos. Se o conjunto de resultados indicar homogeneidade, o material é aprovado para o

processo de certificação. Caso não seja atingida a homogeneidade necessária, o material envasado deve ser devolvido ao tanque de mistura, para nova homogeneização, e reinício do processo.

## 2.2. Ensaios para determinação de teor de enxofre

As análises químicas para testes de homogeneidade devem ser realizadas por um método rápido e que apresente boa repetitividade experimental. Não é necessário que a técnica de análise seja exata, muito embora isto fosse bastante vantajoso. Neste estudo de homogeneidade, foi escolhida a técnica de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva. Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes – LCL/IPT e foram realizadas no equipamento ASOMA 282T Benchtop Analyzer, da Spectro, seguindo a norma de ASTM D 4294-98 “Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry”.

## 2.3. Avaliação estatística de homogeneidade

A análise estatística para verificação de homogeneidade pode ser realizada utilizando algumas ferramentas de comparação de médias ou de variabilidades experimentais, tais como os Testes T, e a Análise de Variâncias (ANOVA).

Neste trabalho, foi utilizada a técnica da Análise de Variâncias a Fator Único (One Way ANOVA), uma vez que é necessário realizar um conjunto de comparações múltiplas e esta técnica facilita o trabalho, além de ser estatisticamente robusta e confiável. Neste trabalho não será apresentada a teoria da Análise de Variâncias, mas recomenda-se a leitura de bibliografia especializada para uma visão geral da ferramenta, por exemplo nos livros de Drummond e Werkema (1996), Costa Neto (1977), Funk, Dammann e Donnevert (1995), em trabalhos técnicos, com os de Iamashita e Zucchini (1999), Rossbach e Grobecker (1999) e em normas técnicas tais como a ASTM E 826-85 (1997).

Mesmo sem entrar em detalhes da análise de variância, é importante observar que, como em qualquer outro método estatístico, é necessário respeitar certas condições de contorno para que sejam obtidas conclusões válidas. Dados dispersos, amostragem inadequada ou insuficiente, variâncias dissimilares nos grupos, entre outras coisas, devem ser evitadas pelo experimentador.

## 3. Testes de Homogeneidade

Foram realizados testes de homogeneidade em duas condições. A primeira durante a homogeneização do material, comparando resultados do topo, meio e fundo do reator de mistura, com objetivo de reduzir a chance de realizar um envase prematuro, e posterior retrabalho de desenvase, no caso de não se haver obtido material homogêneo.

Após uma demonstração preliminar de homogeneidade, o material foi envasado, e foi realizado o teste de homogeneidade final, comparando os resultados obtidos em diversos frascos.

### 3.1. Testes durante a Homogeneização

Na primeira etapa, durante o processo de mistura, após um tempo de homogeneização pré-estabelecido, foram retiradas três amostras do fundo, três do meio e três do topo do tanque de mistura, totalizando nove amostras. As amostras foram analisadas por Fluorescência de Raios X, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados obtidos no primeiro teste, durante a homogeneização.  
Teores de enxofre (%)

Repetição	FUNDO			MEIO			TOPO		
	Medida 1	Medida 2	MÉDIA	Medida 1	Medida 2	MÉDIA	Medida 1	Medida 2	MÉDIA
1	0,0989	0,1001	0,0995	0,0984	0,0983	0,0984	0,0977	0,0976	0,0977
2	0,0978	0,1003	0,0991	0,0970	0,0950	0,0960	0,0976	0,0979	0,0978
3	0,1011	0,0992	0,1002	0,0960	0,0971	0,0966	0,0988	0,0971	0,0980
MÉDIAS			0,0996			0,0970			0,0978
DESVIOS			0,0012			0,0013			0,0006

Com os resultados obtidos foi preparada uma planilha para a Análise de Variância, considerando as variabilidades dentro de cada posição (topo, meio e fundo), entre as posições, e a variabilidade total. A Tabela 2 apresenta a análise de variâncias dos resultados obtidos.

Tabela 2. Resultados da análise de variância do material, no primeiro teste, durante a homogeneização.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F <sub>calculado</sub>	F <sub>crítico</sub>
Entre posições	SQE = 0,000011	P-1 = 2	$s^2_p = 0,0000053$	8,65	F <sub>5%</sub> = 5,14
Dentro das posições	SQR = 0,000004	P.(R-1) = 6	$s^2_w = 0,0000006$		F <sub>1%</sub> = 10,92
Total	SQT = 0,000014	P.R - 1 = 8	$s^2_T = 0,0000018$		

Como o F calculado apresentou-se maior que o F<sub>crítico; 5%</sub>, devemos rejeitar a homogeneidade do material, com 95% de confiança. Portanto não procedemos o envase e continuamos a mistura. Observe-se que não poderíamos rejeitar a homogeneidade com 99% de confiança, pois  $F < F_{crítico; 1\%}$ . Após mais um período de homogeneização, foi realizada a coleta de mais nove amostras, da mesma maneira descrita anteriormente. Os resultados obtidos após a segunda fase de homogeneização são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados obtidos no segundo teste, durante a homogeneização.  
Teores de enxofre (%)

n	FUNDO			MEIO			TOPO		
	Medida 1	Medida 2	MÉDIA	Medida 1	Medida 2	MÉDIA	Medida 1	Medida 2	MÉDIA
1	0,0966	0,0972	0,0969	0,0998	0,0985	0,0992	0,1016	0,0984	0,1000
2	0,1024	0,1009	0,1017	0,0991	0,0957	0,0974	0,0989	0,0990	0,0990
3	0,0989	0,1036	0,1013	0,0974	0,1004	0,0989	0,0973	0,0977	0,0975
MÉDIAS			0,0999			0,0985			0,0988
DESVIOS			0,0028			0,0017			0,0015

Com os resultados obtidos foi preparada uma segunda planilha para a Análise de Variância, considerando as variabilidades dentro de cada posição (topo, meio e fundo), entre as posições, e a variabilidade total. A Tabela 4 apresenta a análise de variâncias dos resultados obtidos na primeira .

Tabela 4. Resultados da análise de variância do material, no segundo teste, durante a homogeneização.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F <sub>calculado</sub>	F <sub>crítico</sub>
Entre posições	SQE = 0,000003	P-1 = 2	$s^2_p = 0,0000017$	0,55	F <sub>5%</sub> = 5,14
Dentro das posições	SQR = 0,000019	P.(R-1) = 6	$s^2_w = 0,0000031$		F <sub>1%</sub> = 10,92
Total	SQT = 0,000022	P.R - 1 = 8	$s^2_T = 0,0000028$		

Como o F calculado apresentou-se menor que o F<sub>crítico; 5%</sub>, não é possível rejeitar a homogeneidade do material em estudo, e portanto aceitamos a homogeneidade do lote, com 95% de confiança, o que permite encerrar o processo de homogeneização e realizar o envase.

### 3.2. Teste após Envase

Na segunda etapa foram selecionados 10 frascos a intervalos regulares na numeração da seqüência de produção, e realizadas seis repetições completas da análise em cada frasco, também por fluorescência de raios X, cada uma em duplicata. Para acompanhar a estabilidade do processo de medição, utilizamos uma amostra para controle, que foi testada a intervalos regulares. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos nas seis repetições realizadas em cada um dos dez frascos selecionados.

Tabela 5. Resultados do teste preliminar 2.  
Teores de enxofre (%)

n	Frasco 1			Frasco 36			Frasco 71			Frasco 106			Frasco 141		
	Medida 1	Medida 2	Média	Medida 1	Medida 2	Média	Medida 1	Medida 2	Média	Medida 1	Medida 2	Média	Medida 1	Medida 2	Média
1	0,0965	0,0969	0,0967	0,0954	0,0953	0,0954	0,0969	0,0969	0,0969	0,0945	0,0954	0,0950	0,0987	0,0940	0,0964
2	0,0961	0,0961	0,0961	0,0984	0,1006	0,0995	0,0972	0,0920	0,0946	0,0960	0,0974	0,0967	0,0956	0,0939	0,0948
3	0,0955	0,0948	0,0952	0,0936	0,0946	0,0941	0,0961	0,0977	0,0969	0,0924	0,0944	0,0934	0,0977	0,0949	0,0963
4	0,0964	0,0966	0,0965	0,0941	0,0951	0,0946	0,0964	0,0942	0,0953	0,0949	0,0933	0,0941	0,0962	0,0961	0,0962
5	0,0949	0,0959	0,0954	0,0962	0,0969	0,0966	0,0987	0,0972	0,0980	0,0943	0,0965	0,0954	0,0918	0,0939	0,0929
6	0,0982	0,0950	0,0966	0,0955	0,0971	0,0963	0,0976	0,0951	0,0964	0,0925	0,0949	0,0937	0,0970	0,0931	0,0951
MÉDIAS			0,0961			0,0961			0,0963			0,0947			0,0952
DESVIOS			0,0007			0,0019			0,0012			0,0012			0,0014

Teores de enxofre (%)

n	Frasco 176			Frasco 11			Frasco 246			Frasco 281			Frasco 316		
	Medida 1	Medida 2	Média	Medida 1	Medida 2	Média	Medida 1	Medida 2	Média	Medida 1	Medida 2	Média	Medida 1	Medida 2	Média
1	0,0930	0,0905	0,0918	0,0963	0,0977	0,0970	0,0974	0,0957	0,0966	0,0941	0,0964	0,0953	0,0963	0,0963	0,0963
2	0,0962	0,0962	0,0962	0,0942	0,0955	0,0949	0,0940	0,0922	0,0931	0,0964	0,0947	0,0956	0,0937	0,0939	0,0938
3	0,0962	0,0966	0,0964	0,0959	0,0965	0,0962	0,0948	0,0936	0,0942	0,0952	0,0952	0,0952	0,0960	0,0973	0,0967
4	0,0954	0,0937	0,0946	0,0932	0,0938	0,0935	0,0948	0,0941	0,0945	0,0963	0,0969	0,0966	0,0964	0,0949	0,0957
5	0,0963	0,0944	0,0954	0,0923	0,0938	0,0931	0,0923	0,0945	0,0934	0,0947	0,0963	0,0955	0,0959	0,0989	0,0974
6	0,0968	0,0973	0,0971	0,0961	0,0942	0,0952	0,0980	0,0964	0,0972	0,0969	0,0946	0,0958	0,0974	0,0975	0,0975
MÉDIAS			0,0952			0,0950			0,0948			0,0956			0,0962
DESVIOS			0,0019			0,0015			0,0017			0,0005			0,0014

Com os resultados obtidos foi preparada uma terceira planilha para a Análise de Variância, considerando as variabilidades dentro de cada frasco, entre os frascos, e a variabilidade total. A Tabela 6 apresenta a análise de variâncias dos resultados obtidos na primeira.

Tabela 6: Resultados da análise de variância do padrão de 0,10% de enxofre, teste final.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F <sub>calculado</sub>	F <sub>crítico</sub>
Entre frascos	SQE = 0,000020	F-1 = 9	s <sup>2</sup> <sub>F</sub> = 0,0000023	1,14	F <sub>5%</sub> = 2,39
Dentro dos frascos	SQR = 0,000099	F.(R-1) = 50	s <sup>2</sup> <sub>W</sub> = 0,0000020		F <sub>1%</sub> = 3,38
Total	SQT = 0,000120	F.R - 1 = 59	s <sup>2</sup> <sub>T</sub> = 0,0000020		

Como o F calculado apresentou-se menor que o F<sub>crítico; 5%</sub>, não é possível rejeitar a homogeneidade do material em estudo, e portanto aceitamos a homogeneidade do lote, encerrando o processo de avaliação de homogeneidade. A Figura 2 apresenta a o teste normalidade dos resultados obtidos. Pode-se observar que os valores ajustam-se bem à distribuição normal.

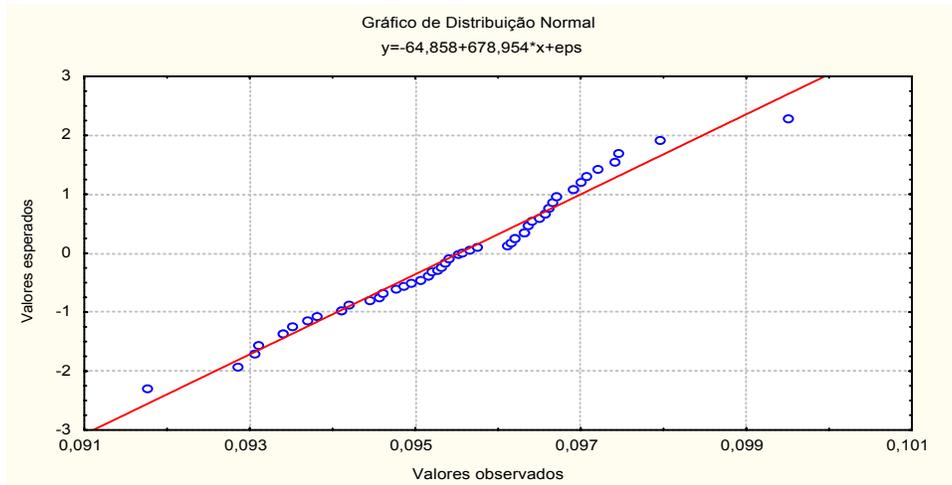


Figura 2. Teste de normalidade da distribuição obtida no estudo de homogeneidade.

#### 4. Discussão

A técnica estatística utilizada neste estudo, a Análise de Variâncias, permite realizar múltiplas comparações ao mesmo tempo, sendo portanto prática para esta aplicação. Antes de ser aplicada a técnica estatística para avaliar a homogeneidade do material, foi necessário tomar algumas precauções para que não fossem violadas as suas condições de contorno, o que invalidaria as conclusões.

Observa-se também que a análise estatística julga a homogeneidade entre frascos ou entre posições, a partir da comparação da variabilidade observada dentro dos frascos ou posições, com a variabilidade entre os frascos ou posições. Como as variabilidades estão todas contaminadas com a variabilidade do método de análise, as conclusões dependem do método de análise empregado. Quanto mais preciso for o método, maior a capacidade da técnica estatística em discernir entre o que é homogêneo e o que é heterogêneo.

Observou-se que o processo de avaliação de homogeneidade é trabalhoso, iterativo e demanda um grande número de análises. É importante citar que se o resultado do estudo indicar heterogeneidade do material, o produtor deve refazer o processo de homogeneização, até que seja possível demonstrar a homogeneidade do material. Esta atitude precisa ficar clara desde a fase de planejamento do estudo, e deve ser mantida a despeito de pressões de custo e prazo, que sempre estão presentes em processos produtivos.

#### 5. Comentários finais

Através do exemplo apresentado foi possível observar os passos básicos de um estudo de homogeneidade, que é parte fundamental da certificação de um material de referência. Trata-se de um processo trabalhoso, que demanda um número de ensaios relativamente grande, e que pode gerar um considerável retrabalho, mas é a única forma de garantir que os valores certificados são válidos para todo o lote de padrão preparado.

#### 6. Agradecimentos

Agradecemos ao Departamento de Ciência e Tecnologia – DCET, da Secretaria de Ciência, Tecnologia, Desenvolvimento Econômico e Turismo do Estado de São Paulo pelo apoio recebido, que possibilitou este trabalho.

Agradecemos o apoio do pessoal da Refinaria Petrobrás Presidente Bernardes – RPBC, em Cubatão – SP, que nos forneceram o lote de óleo diesel hidrotratado, utilizado na preparação destes padrões.

Agradecemos o apoio das equipes do Laboratório de Materiais de Referência Orgânicos e do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes, da Divisão de Química do IPT, com destaque para Juliana Themudo, Kalinca Alves Barbosa, Alessandra Aparecida da Silva, Marcelo Mendonça e Viviane, pelo apoio na preparação e na utilização de instrumentos e infra-estrutura.

#### 7. Referências

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS *ASTM E 826-85 – Standard Practice for Testing Homogeneity of Materials for the Development of Reference Materials*, USA, 1997.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS *ASTM E 122-99 Standard Practice for Choice of Sample Size to Estimate a Measure of Quality for a Lot or Process*, USA, 1999.
- COSTA NETO, P.L.O. *Estatística*, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 12ª ed, 246p., 1977.
- DRUMOND, F. B., WERKEMA, M. C. C., AGUIAR, S. *Análise de variância: Comparação de várias situações*, Fundação Christiano Ottoni – UFMG, Ed. Littera Maciel, 1996.
- FUNK, W., DAMMANN, V., DONNEVERT, G., *Quality Assurance in Analytical Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, FRG, 1995.
- IAMASHITA, C.O., ZUCCHINI, R.R. *Metodologias para Avaliação da Homogeneidade de Ferro Fundido Cinzento Visando a Preparação de um Material de Referência*, 54º Congresso Anual da ABM, São Paulo, SP, Brasil, 1999.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION *ISO Guide 35 – Certification of Reference Materials – General and Statistical Principles*, 32p., 1989.
- ROSSBACH, M., AND GROBECKER *Homogeneity studies of reference materials by solid sampling – AAS and INAA, Accred. Qual. Assur, 4: 498-503*, Springer-Verlag, 1999.
- ZUCCHINI, R.R. *O Efeito do Tamanho das Amostras na Variabilidade de Análises Químicas – Uma Abordagem Probabilística*, 2º Congresso Sul-Americano de Metrologia, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 1999.