

DESTILADO DE PETRÓLEO E ÓLEO PESADO - DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO PELO MÉTODO KJELDAHL

Método

CONTEC

Comissão de Normas
Técnicas

SC - 20

Técnicas Analíticas
de Laboratório

Cabe à CONTEC - Subcomissão Autora, a orientação quanto à interpretação do texto desta Norma. O Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma é o responsável pela adoção e aplicação dos itens da mesma.

Requisito Mandatório: Prescrição estabelecida como a mais adequada e que deve ser utilizada estritamente em conformidade com esta Norma. Uma eventual resolução de não segui-la ("não-conformidade" com esta Norma) deve ter fundamentos técnico-gerenciais e deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "dever", "ser", "exigir", "determinar" e outros verbos de caráter impositivo.

Prática Recomendada (não-mandatária): Prescrição que pode ser utilizada nas condições previstas por esta Norma, mas que admite (e adverte sobre) a possibilidade de alternativa (não escrita nesta Norma) mais adequada à aplicação específica. A alternativa adotada deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "recomendar", "poder", "sugerir" e "aconselhar" (verbos de caráter não-impositivo). É indicada pela expressão: **[Prática Recomendada]**.

Cópias dos registros das "não-conformidades" com esta Norma, que possam contribuir para o aprimoramento da mesma, devem ser enviadas para a CONTEC - Subcomissão Autora.

As propostas para revisão desta Norma devem ser enviadas à CONTEC - Subcomissão Autora, indicando a sua identificação alfanumérica e revisão, o item a ser revisado, a proposta de redação e a justificativa técnico-econômica. As propostas são apreciadas durante os trabalhos para alteração desta Norma.

"A presente Norma é titularidade exclusiva da PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS, de uso interno na Companhia, e qualquer reprodução para utilização ou divulgação externa, sem a prévia e expressa autorização da titular, importa em ato ilícito nos termos da legislação pertinente, através da qual serão imputadas as responsabilidades cabíveis. A circulação externa será regulada mediante cláusula própria de Sigilo e Confidencialidade, nos termos do direito intelectual e propriedade industrial."

Apresentação

As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas por Grupos de Trabalho – GTs (formados por especialistas da Companhia e das suas Subsidiárias), são comentadas pelos Representantes Locais (representantes das Unidades Industriais, Empreendimentos de Engenharia, Divisões Técnicas e Subsidiárias), são aprovadas pelas Subcomissões Autoras – SCs (formadas por técnicos de uma mesma especialidade, representando os Órgãos da Companhia e as Subsidiárias) e aprovadas pelo Plenário da CONTEC (formado pelos representantes das Superintendências dos Órgãos da Companhia e das suas Subsidiárias, usuários das normas). Uma norma técnica PETROBRAS está sujeita a revisão em qualquer tempo pela sua Subcomissão Autora e deve ser reanalisada a cada 5 (cinco) anos para ser revalidada, revisada ou cancelada. As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas em conformidade com a norma PETROBRAS N-1. Para informações completas sobre as normas técnicas PETROBRAS, ver Catálogo de Normas Técnicas PETROBRAS.

DESTILADO DE PETRÓLEO E ÓLEO PESADO - DETERMINAÇÃO DE
NITROGÊNIO PELO MÉTODO KJELDAHL
(método)

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método para a determinação do teor de nitrogênio total em petróleo e seus derivados, óleos de xisto e seus derivados e óleos pesados, por digestão direta da amostra.

1.2 Amostras contendo nitrogênio cuja concentração esteja acima de 1 mg/kg, podem ser analisadas por digestão direta. O método pode ser aplicado para amostras de óleos e uma grande variedade de outros materiais, por exemplo: produtos de corrosão, depósitos, catalisadores, etc.

1.3 Entre os tipos de compostos de nitrogênio que podem ser determinados incluem-se: amidas, piridinas, pirrois e quinolinas.

1.4 O método não se aplica aos nitrocompostos orgânicos nem àqueles que apresentam ligação $-N = N-$.

2 NORMAS A CONSULTAR

2.1 Da PETROBRAS

- (a) [N-1351](#) - Água Reagente;
- (b) [N-1612](#) - Método de Preparação, Padronização e Estocagem de Soluções-Padrão para Análises Químicas.

Propriedade da PETROBRAS

Palavras-chaves: Nitrogênio-
Kjeldahl-
Destilado
de Petróleo
Óleo Pesado

2.2 Internacionais

- (a) ASTM D 1193-77 (Reapproved 1983) - Reagent Water - Standard Specification for
- (b) UOP-269-70T - Nitrogen Bases in Hydrocarbons by Potentiometric Titration;
- (c) UOP-313-70 - Nitrogen Bases in Petroleum Distillates by color indicator Titration;
- (d) UOP-329-64T - Colorimetric Determination of Trace Nitrogen by a Modified Kjeldahl;
- (e) ACS - Reagent Chemicals - American Chemical Society - Specifications.

3 RESUMO

A amostra é digerida com ácido sulfúrico concentrado, seguindo o procedimento padrão de Kjeldahl, utilizando reagentes especialmente purificados e rígido controle de tempo e temperatura. Após a digestão a amônia formada é destilada em meio fortemente alcalino, em presença de tiosulfato de sódio. O tiosulfato de sódio precipita o mercúrio (usado como catalisador na digestão) e permite a destilação quantitativa da amônia. A amônia liberada é absorvida em solução de ácido bórico saturada contendo metil púrpura com indicador e é determinada por titulação com ácido sulfúrico 0,01 ou 0,005 N. As reações químicas envolvidas estão no Anexo I.

4 APARELHAGEM

4.1 Unidade de Digestão Kjeldahl.

4.1.1 Balão Kjeldahl de 800 ml, com poço para termômetro conforme Anexo II, Fig. 1 (Nota 1).

4.1.2 Adaptador para o distribuidor (manifold), conforme Anexo II, Fig. 2.

4.1.3 Distribuidor (manifold), conforme Anexo II, Fig. 3.

4.1.4 Aquecedor com transformador variável e potência de 750 watts.

Nota 1 - O balão de Kjeldahl poderá sofrer ataque devido ao uso contínuo com álcali. O balão deve ser descartado após 40 ou 50 análises, a menos que apresentem sinais visíveis de adelgaçamento de parede, trincas, rachaduras ou quaisquer outros danos antes de atingir o número de análises acima mencionado. Para montagem do sistema de digestão, ler as instruções constantes do Anexo II.

4.2 Unidade de Destilação

Apropriação para a utilização de balão de Kjeldahl de 800 ml, com condensador e chicana, conforme Anexo II, Fig. 4.

4.3 Coluna de Purificação para Hidróxido de Sódio e Ácido Sulfúrico

4.3.1 Coluna de vidro, com 150 cm de comprimento por 7 cm de diâmetro interno, afunilada em uma das extremidades para formar ponta de gotejamento e com placa de vidro sinterizado a 6 cm desta ponta. o topo da coluna deverá ser conectado a um reservatório de 1 litro, por meio de uma conexão esférica.

4.3.2 A coluna deverá ter uma camisa de resfriamento de 135 cm de comprimento, distante 10 cm do topo da coluna.

4.3.3 A camisa de resfriamento deverá ter bicos de conexão para entrada e saída de água de refrigeração.

4.3.4 O reservatório deverá ter na parte inferior um bloco para saída do reagente e na parte superior, uma conexão esférica, de modo a adaptá-la a um sistema de ar comprimido.

4.3.5 Usar a camisa de refrigeração com água, na purificação do hidróxido de sódio, e com ar, na purificação do ácido sulfúrico.

4.4 Coluna de Purificação para Isoctano

Coluna de vidro de 50 cm de comprimento por 4 cm de diâmetro interno biselado em uma das extremidades para formar ponta de gotejamento de 5 mm e com placa de vidro sinterizado a 3 cm desta ponta. Provida de conexão na extremidade superior, para ligação com o reservatório de 1 litro.

4.5 Termômetro de Imersão total, ASTM 8C.

4.6 Equipamentos para Titulação Potenciométrica

4.6.1 Potenciômetro capaz de medir variações de pH de 0,05 unidades (1).

4.6.2 Eletrodo de vidro padronizado pH 0-14 (2).

4.6.3 Eletrodo de calomelano (3).

(1) Titulador automático similar "Metrohn" nº 686 ou equivalente.

(2) Referência EA 107 da "Metrohn" ou equivalente.

(3) Referência EA 402 da "Metrohn" ou equivalente.

4.7 Equipamentos Convencionais

- 4.7.1 Béquers de 100 mL.
- 4.7.2 Béquers de 400 mL, forma alta.
- 4.7.3 Frascos de Polietileno, 4 litros.
- 4.7.4 Erlenmeyer de 500 mL.
- 4.7.5 Placa de aquecimento.
- 4.7.6 Pipetas de 5, 10, 25, 50 e 100 mL.
- 4.7.7 Provetas graduadas, 250 e 500 mL.
- 4.7.8 Balança analítica.

5 EXECUÇÃO

5.1 Precauções de Segurança

Antes de iniciar qualquer manuseio com reagentes, materiais e equipamentos, consultar e aplicar os procedimentos apropriados de segurança descritos no Anexo V e de operação do equipamento.

5.2 Materiais, Reagentes e Soluções

Todos os reagentes aqui mencionados serão de grau ACS. Qualquer referência a água se entenderá como água reagente, de acordo ASTM-D 1193-77 (Reapproved 1983).

5.2.1 Ácido Bórico (Solução Saturada)

Dissolver aproximadamente 40 g de ácido bórico em 1 (um) litro de água.

5.2.2 Pérolas de vidro ou de carborundum (Anexo IV).

5.2.3 Isoctano (Anexo IV).

5.2.4 Óxido de mercúrio II.

5.2.5 Indicador Metil Púrpura

Solução aquosa a 0,1%. Guardar em frasco conta-gotas.

5.2.6 Sulfato de potássio (Anexo IV).

5.2.7 Sílica Gel 14-20 mesh (1).

5.2.8 Sílica Gel 60-200 mesh (2).

5.2.9 Solução Hidróxido de Sódio a 50% e Tiossulfato de Sódio a 5%

5.2.9.1 Solução de hidróxido de sódio a 50% - Tomar a massa 500 g de hidróxido de sódio e cuidadosamente adicionar 500 ml de água. Verificar o teor de nitrogênio nesta solução, utilizando o procedimento descrito no Anexo III.

5.2.9.2 Solução de tiossulfato de sódio a 5% - Tomar a massa 229 g de tiossulfato de sódio-penta hidratado em cristais dentro de um béquer de 500 ml, adicionar 200 ml de água, 10 g de solução de hidróxido de sódio a 50% e algumas pérolas de vidro. Aquecer até que a solução adquira um tom amarelo.

5.2.9.3 Solução composta hidróxido de sódio a 50% e tiossulfato de sódio a 5% - Transferir a solução preparada no item 5.9.2 para um frasco de polietileno com capacidade de 4 litros. Adicionar no mesmo recipiente, 4575 gramas da solução preparada no item 6.9.1 (Com teor de nitrogênio menor que 70 g/110ml de solução). Agitar o recipiente até completa homogeneização.

5.2.10 Graxa de Silicone

Graxa de silicone livre de matéria nitrogenada.

5.2.11 Ácido Sulfúrico 0,01 e 0,005 N

Padronizar através de método aceitável (ver [N-1612](#)).
Recomenda-se a titulação com trl (hidroximetil) aminometano.

(1) Sugere-se usar a Sílica-Gel 14-20 (mesh) grau II, tipo 3 da Davison Chemical Co. Baltimore.

(2) Sugere-se usar a Sílica-Gel mesh 60-200 Código 950 da Davison Chemical Co. Baltimore.

5.2.12 Ácido Sulfúrico Concentrado (3)

O teor de nitrogênio aceitável é de 3 mg/kg. Se exceder a este limite, purificar por destilação ou percolação através de sílica gel, conforme item 2.5 do Anexo IV.

5.2.13 Trl (hidoximetil) Aminometano.

5.2.14 Zinco Metálico Granulado 20-30 mesh (ver norma NBR-5734/80).

5.3 Procedimento

5.3.1 Quantidade de amostra usada no ensaio

Determinar o peso de amostra a ser utilizado no ensaio, de acordo com a Tabela abaixo:

Tabela

Peso de Amostra

Nitrogênio Estimado, (ppm)	Quantidades de Amostra, (g)
< 10	10,0
10 - 20	5,0 - 8,0
20 - 50	3,0 - 5,0
50 - 100	1,0 - 3,0
> 1000	0,5 - 1,0

Nota 2 - A Tabela acima foi elaborada para consumo mínimo de 1 ml de ácido sulfúrico 0,005 N.

5.3.2 Preparo da Amostra

5.3.2.1 Pesar a amostra por diferença e transferir para um balão Kjeldahl.

5.3.2.2 Adicionar ao balão por intermédio de um funil de haste comprida, $25 \pm 0,5$ g de cristais de sulfato de potássio tratado, $1,1 \pm 0,2$ g de óxido de mercúrio, uma porção de pérolas de vidro ou carborundum e 70 ml de ácido sulfúrico concentrado.

5.3.3 Digestão

5.3.3.1 Colocar o balão no suporte de digestão.

(3) Sugere-se usar ácido sulfúrico de E.I. Dupont Nemours e Company com baixo teor de nitrogênio (Menor que 1 mg/kg. A purificação deste ácido é desnecessária.