

DETERMINAÇÃO DE FENÓIS E TIOFENÓIS EM PRODUTOS DE PETRÓLEO E SOLUÇÕES CÁUSTICAS, POR ESPECTROFOTOMETRIA

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 seguí-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.

DETERMINAÇÃO DE FENÓIS E TIOFENÓIS EM PRODUTOS DE
PETRÓLEO E SOLUÇÕES CÁUSTICAS, POR ESPECTROFOTOMETRIA
(método)

1 OBJETIVO

1.1 - Esta Norma fixa o modo de se proceder à determinação de fenóis e tiofenóis em gasolina e soluções cáusticas de refinaria, aplicando-se também a ácidos cresílicos brutos derivados dessas soluções cáusticas.

O termo fenóis, nesta Norma, é usado para designar uma mistura de fenol, cresóis e xilenóis, enquanto que o termo tiofenóis designa os compostos análogos de enxofre.

O procedimento pode ser aplicado como ensaio de controle para análise de frações de petróleo de alto ponto de ebulição, tais como querosene e óleos combustíveis. Para estas frações os resultados são consistentemente mais baixos do que os valores reais, a menos que seja feita uma calibração adicional.

1.2 - Dado que os tiofenóis tendem a desaparecer rapidamente da solução de hidrocarbonetos, particularmente na presença de olefinas, é necessário que os extratos cáusticos que contenham fenóis e tiofenóis sejam preservados sempre que houver um intervalo superior a 1 hora entre a amostragem e a análise.

2 RESUMO

Os fenóis e tiofenóis são extraídos da fração de petróleo, com solução de soda cáustica a 10%. o espectro de absorção do extrato cáustico no ultravioleta é então registrado. Uma técnica de linha-base é usada para compensar a absorção de fundo da amostra. Uma calibração, de modo semelhante, com soluções conhecidas e a aplicação da lei de Beer permitem o cálculo do peso percentual de fenóis e tiofenóis.

Na presença de concentrações excessivas de mercaptãs, somente a soma de fenóis e tiofenóis pode ser determinada diretamente. Contudo, é possível obter um valor preciso para tiofenóis, usando-se um procedimento modificado, que envolve a adsorção da amostra em sílica-gel, seguida da eluição seletiva dos mesmos.

Para soluções cáusticas de refinaria e ácidos cresílicos brutos, o procedimento é idêntico ao usado para frações de petróleo, exceto que a fase de extração é emitida.

3 APARELHAGEM

- 3.1 - Coluna cromatográfica - tubo de vidro cilíndrico de 12,7 mm de diâmetro interno, 127,0 mm de comprimento, afilada numa extremidade a 6,35 mm de diâmetro interno.
- 3.2 - Balões volumétricos de rolha esmirilhada, de 10, 25 e 50 ml.
- 3.3 - Funis separadores de rolha esmerilhada, de 50, 125 e 500 ml.
- 3.4 - Pipetas de 1, 2, 5 e 25 ml.
- 3.5 - Espectrofotômetro para uso na região do ultravioleta, como o modelo DU-2 da Beckman, com os respectivos acessórios. Esse instrumento deverá ser capaz de operar na região de 2600 Å, com uma banda espectral de 10 Å, e capaz de uma precisão de 0,5% no nível de absorbância 1,0, nessa resolução.
- 3.6 - Células de absorção de quartzo ou sílica fundida, com tampa, e caminho ótico de $1,000 \pm 0,005$ cm.
- 3.7 - Provetas graduadas, de 50 e 200 ml.
- 3.8 - Garrafas de amostragem, providas de rolhas de plástico.

4 REAGENTES

Todos os reagentes serão de grau p.a. e qualquer referência a água significa água destilada ou desionizada.

- 4.1 - Solução de hidróxido de sódio, a 10%
- 4.2 - Solução de hidróxido de sódio, a 0,4% - diluir 1 ml da solução a 10%, a 25 ml, com água, logo antes de usá-la.
- 4.3 - Sílica-gel de 100 - 200 "mesh" - É satisfatória a de código 923 da Davison.
- 4.4 - Nitrogênio

5 PADRONIZAÇÃO

Usar as absorvidades médias dadas na tabela I para os comprimentos de onda de 265 mμ (n m) (absorção máxima do tiofenol) e 290 mμ (absorção máxima do fenol). Cada valor de absorvidade é a absorbância média (-log da transmitância) de fenóis e tiofenóis típicos de petróleo, medido em célula de 1 cm de caminho ótico, a uma concentração de 1 g/litro, em solução aquosa de hidróxido de sódio a 0,4%.

TABELA I

Absortividade para a Determinação de Fenóis e Tiofenóis

(litro/g x cm)

Componentes	Comprimento de onda	
	265 mμ	290 mμ
Fenóis	6,88	23,7
Tiofenóis	118,5	18,9

As absortividades acima foram determinadas, particularmente, para análise de gasolinas e soluções cáusticas de refinaria usadas no tratamento de gasolinas.

Para frações de petróleo de pontos de ebulição mais elevados, essas absortividades darão resultados inferiores aos reais. Não obstante, posto que os resultados são consistentes para uma dada fração o método é ainda útil como ensaio de controle. Quando se precisa de maior exatidão, uma calibração exata deverá ser feita, isolando os fenóis e tiofenóis.

6 AMOSTRAGEM

6.1 - No caso de ser a amostra analisada imediatamente após a sua coleta, seguir o procedimento do item 7.

6.2 - Quando somente puder ser analisada após um intervalo superior a uma hora, seguir o procedimento adiante:

Imediatamente após a amostragem, colocar 200 ml de gasolina ou hidrocarbonetos que contenham os compostos fenólicos num funil separador limpo que tenha sido purgado com nitrogênio. Juntar 50 ml da solução de hidróxido de sódio a 10% e extrair a amostra, agitando vigorosamente por 5 minutos, pelo menos. Aliviar a pressão a intervalos, invertendo e abrindo a torneira.

Purgar com nitrogênio a garrafa de amostragem vazia e drenar para o seu interior o extrato cáustico. Arrolhar a garrafa imediatamente. Desprezar a camada de hidrocarbonetos.

6.3 - É imperativo que a etiqueta de identificação da amostra informe as quantidades de hidrocarbonetos e solução de soda cáustica utilizadas.