

PETRÓLEO E DERIVADOS - DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ

Método de Ensaio

Esta Norma substitui e cancela a sua revisão anterior.

Toda esta Norma foi alterada em relação à revisão anterior.

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-mandatória): 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."

CONTEC
Comissão de Normas
Técnicas

SC - 20
Técnicas Analíticas
de Laboratório

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.

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método para determinação do índice de acidez em petróleo e derivados, por potenciometria.

1.2 Aplica-se a petróleos, óleos residuais de baixo teor salino e outros derivados de petróleo.

Nota: Nas determinações de acidez em petróleo, deve-se considerar que o consumo de álcalis pode ser devido à acidez da fase orgânica e à acidez da salmoura em suspensão. A acidez da salmoura pode ser devida à presença de sais hidrolisáveis, tais como cloreto de ferro e cloreto de magnésio. No caso de teores de sal muito elevados, pode ocorrer uma pseudo-acidez, provocada por uma precipitação e/ou hidrólise desses sais, podendo ser neste caso obtido o índice de acidez total da emulsão.

2 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

2.1 Esta Norma foi baseada na norma ABNT-MB-494 - Método de Ensaio para a Determinação do Índice de Neutralização.

2.2 Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

PETROBRÁS [N-1351a](#) - Água Reagente;
PETROBRÁS [N-2459](#) - Petróleo e Derivado - Determinação do Teor de Sal;
ABNT MB-3119 - Vidraria Volumétrica de Laboratório - Métodos de Aferição da Capacidade e de Utilização;
ACS - American Chemical Society Specification - COMMITTEE ON ANALYTICAL REAGENTS.

3 RESUMO

A amostra é solubilizada, determinando-se sua acidez através de titulação com solução de hidróxido de potássio, usando eletrodo indicador de vidro e eletrodo de referência de calomelano. Pelo consumo de álcalis quantifica-se a acidez forte e fraca.

4 SIGNIFICADO E USO

4.1 A determinação de ácidos no petróleo apresenta interesse, uma vez que os mesmos, especialmente em presença de sais inorgânicos, podem contribuir consideravelmente para a corrosão provocada pelo óleo no decorrer do processo de refinação.

4.2 O conhecimento dos tipos de acidez é especialmente importante como base para sua correlação com a corrosão de refinaria, as características de decomposição térmica dos sais no óleo e as propriedades do produto.

4.3 São dois os tipos de acidez que podem estar presentes no óleo, isolada ou simultaneamente: acidez fraca e acidez forte. A presença de ácidos fortes geralmente resulta de algum processo relacionado com os métodos de produção, como por exemplo, a acidificação dos poços com ácido clorídrico, quando podem remanescer gotículas de salmoura altamente ácidas no óleo.

4.4 Nas determinações de acidez de petróleo, deve-se ter em mente que a capacidade de consumir álcali pode ser devida não apenas à acidez da própria fase óleo, mas também dos componentes ácidos dissolvidos nas gotículas de salmoura em suspensão, já referidas.

4.5 Para estudo dos efeitos da presença de sais em óleos, tanto se pode determinar a acidez total como aquela devida aos ácidos óleo-solúveis. Isto pode ser feito, determinando-se, em separado, a acidez do óleo tal como ele é recebido e a de outra amostra em que o material disperso é previamente removido por centrifugação. Desta forma pode-se determinar a contribuição de salmoura para a acidez total.

4.6 A acidez dessa salmoura pode resultar da presença de sais hidrolisáveis, tais como cloretos de ferro e de magnésio, embora no caso de teores muito elevados de sal possa ser obtida às vezes, uma pseudo-acidez, aparentemente devido ao caráter precipitante dos sais.

5 DEFINIÇÕES

5.1 Acidez Orgânica

Acidez devida aos constituintes orgânicos de caráter ácido presentes no petróleo, tais como: ácidos naftênicos, carboxílicos alifáticos, fenóis e mercaptanos.

5.2 Acidez Naftênica

Termo genérico aplicado aos ácidos ciclo-carboxílicos, normalmente presentes no petróleo.

5.3 Índice de Acidez Total

É a massa de base, expressa em miligramas de hidróxido de potássio, necessária para neutralizar os ácidos fortes e fracos presentes em um grama de amostra. A presença de ácidos fortes geralmente resulta de algum processo de produção, como por exemplo, a acidificação dos poços com ácido clorídrico.

5.4 Índice de Acidez Forte

É a massa de base, expressa em miligramas de hidróxido de potássio, necessária para neutralizar os ácidos fortes presentes em um grama de amostra.

6 PRECAUÇÕES DE SEGURANÇA

6.1 Para a execução do ensaio, devem ser aplicados os procedimentos apropriados de segurança, manuseio dos reagentes e operação dos equipamentos.

6.2 O ANEXO A contém algumas informações de segurança referentes aos reagentes utilizados pelo método.

7 APARELHAGEM E MATERIAIS

7.1 Titulador Potenciométrico

Pode ser utilizado um voltímetro ou potenciômetro, manual ou automático, com capacidade para operar, com uma precisão de aproximadamente 0,005 V e uma sensibilidade de aproximadamente 0,002 V, em uma faixa de - 700 a + 700 mV, ou 0 a 14 de pH.

Nota: Para a instalação e operação desses equipamentos, seguir as instruções do fabricante.

7.2 Célula de Titulação

Caso seja utilizado um titulador manual (FIGURA 1), este deve consistir das seguintes partes:

7.2.1 Eletrodo indicador de vidro.

7.2.2 Eletrodo de referência de calomelano.

Nota: Os eletrodos combinados, por serem de respostas lentas, devem ser usados apenas com tituladores com velocidade de adição controlada, para permitirem a estabilização da leitura do eletrodo. O ANEXO B apresenta informações sobre os cuidados e manutenção de eletrodos.

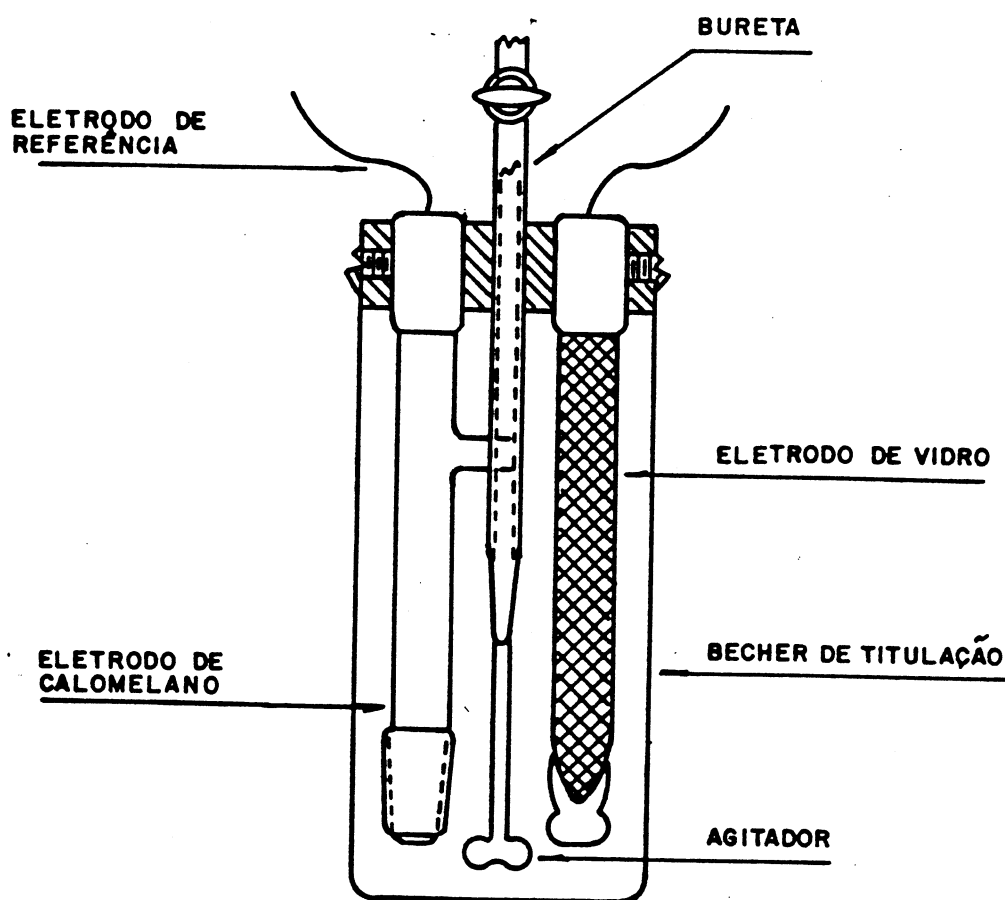


FIGURA 1 - CÉLULA DE TITULAÇÃO

7.2.3 Agitador

Pode ser utilizado um agitador mecânico equipado com palheta de agitação de vidro tipo hélice ou agitador magnético.

7.2.4 Bureta Graduada

Com capacidade de 20 mL, em subdivisões de 0,05 mL, calibrada com precisão de 0,02 mL. Calibrar conforme norma ABNT MB-3119.

7.2.5 Bécher de Titulação

Deve ser de vidro borossilicato e com capacidade de 100 mL.

7.2.6 Suporte.

8 REAGENTES, SOLVENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes devem ser de grau p.a., equivalente à especificação ACS. Qualquer referência à água deve ser entendida como água reagente tipo II, conforme norma PETROBRÁS [N-1351a](#).

8.1 Solução Alcoólica de Hidróxido de Potássio 0,1 N

Uma solução alcoólica de hidróxido de potássio sofre variações em sua concentração com o decorrer do tempo, devido à formação de carbonato de potássio pela absorção de dióxido de carbono atmosférico; portanto, deve-se fatorá-la semanalmente, sendo que soluções com mais de 15 dias devem ser descartadas.

8.1.1 Adicionar, aproximadamente, 3,5 g de hidróxido de potássio a 400 mL de álcool isopropílico anidro. Efetuar a dissolução em atmosfera de nitrogênio, sem aquecimento. Juntar 20 mL de metanol e avolumar para 500 mL com álcool isopropílico anidro. Deixar a solução repousar em frasco âmbar por 48 horas. Caso ocorra precipitação de carbonato de potássio, separá-lo por meio de sifonação, utilizando um tubo de vidro. O carbonato, juntamente com pequena quantidade da solução em contato com este, devem ser desprezados. Não filtrar a solução, para evitar contato com o CO₂ da atmosfera. A solução não deve entrar em contato com rolha de cortiça, borracha ou graxa lubrificante saponificável. Armazenar a solução em frasco âmbar de vidro borossilicato, em temperatura ambiente, e proteger da atmosfera por meio de um tubo de vidro contendo cal sodada ou drierite.

8.1.2 Padronização

Padronizar a solução de KOH, potenciometricamente contra mistura de 4,0 mL de solução 0,1 N de ácido benzóico e 50 mL de solvente de titulação. Efetuar esta padronização em duplicata. Realizar um ensaio em branco, utilizando 50 mL de solvente de titulação. Calcular a normalidade da solução de KOH, de acordo com a equação abaixo.

$$N = \frac{N1.V1}{V - C}$$