

PRODUTO DE PETRÓLEO - DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM ALTA TEMPERATURA / TITULAÇÃO

Método de Ensaio

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-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."

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

Esta Norma prescreve o método para determinação de enxofre total em produtos de petróleo, utilizando forno de indução ou resistência, para a queima da amostra em alta temperatura, e a titulação iodométrica para a detecção do elemento.

2 CAMPO DE APLICAÇÃO

2.1 O método é aplicável a amostras de produtos de petróleo possuindo ponto de ebulição acima de 177°C, incluindo óleos lubrificantes contendo aditivos e aditivos concentrados, e contendo no mínimo 0,06 %, em massa, de enxofre.

2.2 É, também, aplicável em amostras de coque contendo até 8%, em massa, de enxofre.

3 INTERFERENTES

3.1 O cloro interfere quando em concentrações maiores que 1%, em massa.

3.2 O nitrogênio pode interferir quando em concentrações superiores a 0,1%, em massa, e esta interferência é função do composto nitrogenado como, também, das condições da combustão.

3.3 Os metais alcalinos e alcalinos-terrosos, assim como, zinco, fósforo e chumbo não interferem.

4 RESUMO

4.1 A amostra é queimada em corrente de oxigênio a uma temperatura suficientemente elevada, para converter cerca de 97% de enxofre a dióxido de enxofre. Um fator de calibração é utilizado, para obtenção de resultados mais confiáveis. Uma vez que estes métodos de combustão rápida envolvem, a reação reversível, $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, não é possível transformar todo o enxofre em SO_2 . O equilíbrio da reação depende da temperatura e da atmosfera de oxigênio.

Origem: CONTEC - Subcomissão nº 20 - Técnicas Analíticas de Laboratório

Substitui e cancela a N-1699

Foi baseada na norma ASTM D 1552/90.

Toda Norma é dinâmica, estando sujeita a revisões. Comentários e sugestões, para seu aprimoramento, devem ser encaminhados à Comissão de Normas Técnicas da PETROBRAS - CONTEC.

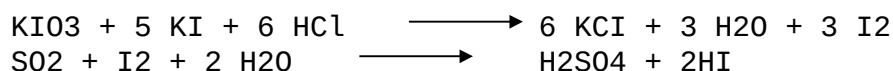
Palavras-chaves: enxofre - produto de petróleo - alta temperatura - titulação

4.2 Os produtos da combustão são passados através de um absorvedor contendo solução ácida de iodeto de potássio e goma de amido como indicador. Uma cor azul-claro é desenvolvida na solução absorvedora pela adição da solução-padrão de iodato de potássio.

4.3 À medida em que a combustão se processa, descorando a cor azulada do complexo iodo-amido. devido ao SO₂ oriundo da queima, é adicionada, automaticamente, mais solução de iodato de potássio.

4.4 A quantidade da solução de iodeto de potássio, consumida durante a combustão, é proporcional ao teor de enxofre da amostra.

4.5 A reação que se processa é a seguinte:



5 NORMAS E/OU DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

N-1351a	- Água reagente - Especificação:
ASTM D 1266	- Test method for sulfur in petroleum products (Lamp Method);
ACS	- American Chemical Society Specifications - COMMITTEE ON ANALYTICAL REAGENTS.

6 PRECAUÇÕES DE SEGURANÇA

6.1 Antes de iniciar qualquer manuseio com reagentes, materiais e equipamentos consultar e aplicar os procedimentos apropriados de segurança e de operação dos equipamentos.

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

7 APARELHAGEM E MATERIAIS

(1)

7.1 Sistema de combustão

Pode ser utilizado um dos dois tipos de fornos disponíveis, que são diferenciados pelo processo de obtenção de altas temperaturas, tais como:

7.1.1 Aquecimento por indução

7.1.1.1 O aquecimento deve ser produzido por indução elétrica em alta frequência.

(1) Podem ser utilizados os modelos DB64 ou 518 da Leco Corporation ou equivalente.

7.1.1.2 Deve ser capaz de atingir uma temperatura de, no mínimo, 1482°C na zona de combustão da amostra, sob as condições do ensaio.

7 1.1.3 Deve estar equipado com uma bobina de indução adicional localizada acima da zona de combustão (Figura 1 do ANEXO B)

7.1.2 Aquecimento por resistência

7.1.2.1 Deve utilizar resistências de elementos de carbetto de silício.

7.1.2.2 Deve ser capaz de manter a temperatura, no mínimo em 1371°C (2500°F).

7.2 Absorvedor

Deve ser utilizado o absorvedor descrito na norma ASTM D 1266 (Figura 2 do ANEXO B).

7.3 Bureta

Podem ser usadas buretas específicas ou automáticas com capacidade de 25 ml (Nota 1).

7.4 Aparelhagem diversa (Nota 2)

7.4.1 Cadinho ou navícula de cerâmica (Nota 3).

7 4.2 Cobertura porosa para cadinho de cerâmica.

7.4.3 Colher dosadora.

7.4 4 Pedestal para cadinho.

7 4.5 Temporizador.

7.4.6 Sistema para purificação e ajuste da vazão de oxigênio.

7 4.7 Espaçador para bobina de indução.

7.4.8 Inseridor de navícula.

7.4.9 Lã de vidro.

7.5 Peneira de 250 mm (60 mesh).

Nota 1: Podem ser utilizados os tituladores projetados especialmente para iodometria, pois combinam as funções de absorção e titulação a um ponto final predeterminado, utilizando uma fotocélula para ambos os tipos de fornos.

Nota 2: O equipamento adicional depende do tipo de forno utilizado. Portanto, deve ser consultado o manual do fabricante de cada unidade específica de combustão.

Nota 3: Quando a amostra contiver baixos teores de enxofre os cadinhos de cerâmica usados no forno de indução, devem ser calcinados em mufla a 1371°C, por 4 horas pelo menos, antes do ensaio.

8 REAGENTES, SOLVENTES E SOLUÇÕES

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

8.1 Óxido de alumínio (Al_2O_3) ou óxido de magnésio (MgO).

8.2 Solução de ácido clorídrico (HCl)

Diluir 30 ml de ácido clorídrico concentrado (densidade = 1,19) para 2000 ml de água.

8.3 Perclorato de magnésio ($\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$) ou pentóxido de fósforo (P_2O_5).

8.4 Oxigênio

Deve ter pureza mínima de 99,5% e confirmar ausência de enxofre no ensaio em branco.

8.5 Solução-Padrão de iodato de potássio, 0,06238 N (1 ml = 1 mg S))

Dissolver, em água, 2.225 g de KI_3 , previamente seco a 180°C até massa constante, avolumar com água para 1000 ml e homogeneizar.

8.6 Solução-Padrão de iodato de potássio, 0,006238 N (1 ml = 0,1 mg S)

Transferir, exatamente, 100 ml da solução de KI_3 0,06238 N (item 8.5) para um balão volumétrico de 1000 ml, avolumar com água e homogeneizar.

8.7 Solução-Padrão de iodato de potássio, 0,01248 N (1ml = 0,2 mg S)

Transferir, exatamente, 200 ml da solução KI03 0,06238 N (item 8.5) para o balão volumétrico de 1000 ml, avolumar com água e homogeneizar.

8.8 Ascarite, 8 a 20 mesh.

8.9 Reagentes específicos para o forno de indução

8.9.1 Estanho ou cobre, 20 a 30 mesh.

8.9.2 Acelerador de aparas de ferro ou ferro em pó, possuindo teor de enxofre inferior a 0,005%.

(2)

8.10 óleo-padrão

8.11 Solução de amido-iodeto de potássio

Fazer uma pasta pela adição de 9 g de amido de araruta solúvel em 15 ml de água. Adicionar esta pasta, com agitação, a 500 ml de água em ebulição, esfriar e adicionar 15 g de iodeto de potássio. Diluir para 1000 ml com água.

8.12 Ácido sulfúrico concentrado. (H_2SO_4 d = 1,84).

8.13 Pentóxido de vanádio (V_2O_5) seco e pulverizado.

9 PROCEDIMENTO

9.1 Preparação da aparelhagem

9.1.1 Forno de indução

9.1.1.1 Montar o aparelho de acordo com as instruções fornecidas pelo fabricante. A Figura 3 do ANEXO B mostra de forma esquemática a montagem do equipamento.

9.1.1.2 Purificar o oxigênio, passando-o através de ácido sulfúrico, ascarite e perclorato de magnésio ou pentóxido de fósforo (Nota 4).

9.1.1.3 Conectar um rotâmetro entre o sistema de purificação do oxigênio e o forno.

(2) Pode ser utilizado o óleo mineral padrão da Leco Corporation ou similar.

9.1.1.4 Colocar um pequeno tampão de lã de vidro na conexão em ângulo reto localizada na extremidade superior do tubo de combustão que liga o forno ao absorvedor, para reter o óxido de estanho.

9.1.1.5 Ligar a saída do tubo de combustão ao absorvedor, por meio de um tubo de vidro, usando-se conexão de borracha, e posicionar o absorvedor, de modo que o tubo de vidro seja o mais curto possível.

9.1.1.6 Ajustar a vazão de oxigênio para $1 \pm 0,05$ L/min.

9.1.1.7 Adicionar 65 ml da solução de HCl e 2 ml da solução de amido-iodeto de potássio ao absorvedor.

9.1.1.8 Adicionar uma quantidade suficiente da solução-padrão de KI03 de concentração adequada (Tabela 1), para produzir uma cor azul-pálido. Esta cor indica o ponto final da titulação. Ajustar a bureta no zero.

TABELA 1 - Massa da amostra para o forno de indução

Estimativa do teor de S, % em massa	Massa da amostra, mg (Nota 5)	Normalidade da Solução-padrão de KI03
0 a 2	± 90	0,006238
2 a 4	50 a 90	0,006238
4 a 10	50 a 90	0,01248
Acima de 10	(Nota 6)	(Nota 6)

9.1.1.9 Ligar a chave da corrente do filamento do forno e deixar aquecer, pelo menos, por 1 minuto antes de iniciar os ensaios.

Nota 4: O perclorato de magnésio deve ser manipulado com cuidado. Evitar contato com ácidos e matéria orgânica.

Nota 5: Cuidado: Sob nenhuma condição, deve ser queimada mais do que 100 mg de amostras orgânicas em um forno de indução.

Nota 6: Soluções-padrão de KI03 mais concentradas, como aquela de 0.06238N (item 8.5), podem ser mais convenientes para amostras contendo enxofre acima de 10%. A quantidade de amostra e a concentração de KI03 devem ser escolhidas, de modo a não ser necessário consumir mais do que 25 ml do titulante.