

## DESTILADO DE PETRÓLEO DETERMINAÇÃO DE CLORETO POR COLORIMETRIA

### 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 cloretos totais, por redução com difenila de sódio, em hidrocarbonetos líquidos, livres de H<sub>2</sub>S e com teor de enxofre inferior a 100 µg/g.

## 2 CAMPO DE APLICAÇÃO

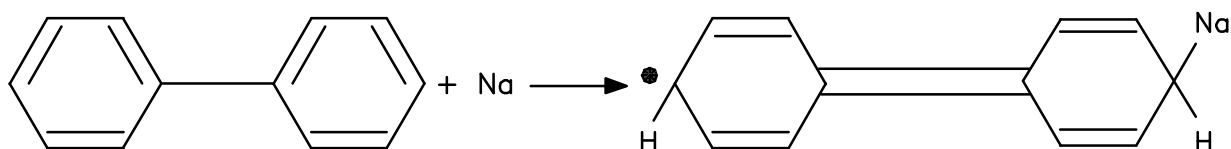
2.1 O método é aplicável em amostras contendo cloreto na faixa de 0,1 a 5,0 µg/g de cloreto.

2.2 O teor de enxofre não deve exceder a 10 µg/g em amostras contendo menos que 1,0 µg/g de cloreto e não mais que 10 a 100 µg/g de enxofre para níveis de cloreto de 1,0 a 5,0 µg/g, respectivamente.

2.3 Caso os teores de enxofre da amostra ultrapassem os limites acima mencionados, utilizar a norma PETROBRAS [N-1975](#).

## 3 RESUMO

A amostra é transferida para um Erlenmeyer contendo o reagente difenila de sódio em tolueno. Este reagente é um composto de adição de sódio e difenila em etileno glicol éter dimetílico podendo ser representado da seguinte forma:



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

Substitui e cancela a N-1722.

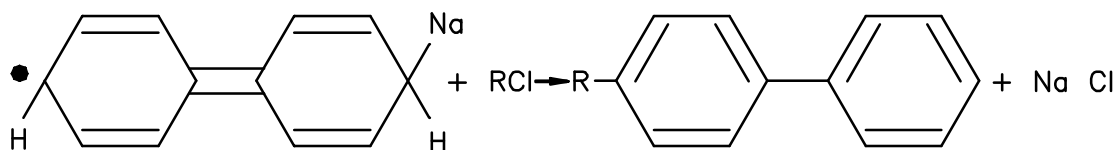
Foi baseada no método UOP-395-79 - Total chloride in low-sulfur distillates by sodium biphenyl reduction with colorimetric finish.

Linha vertical na margem da página assinala trecho desta Norma alterado da anterior para a presente revisão. A alteração pode ser: modificação, inserção ou supressão do trecho.

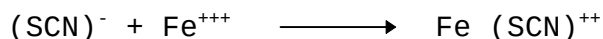
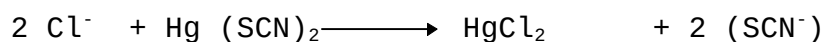
Toda Norma é dinâmica, estando sujeita a revisões. Comentários e sugestões, para seu aprimoramento, devem ser encaminhados à Comissão de Normas Técnicas da PETROBRAS - CONTEC.

Palavras-chaves: cloretos - hidrocarbonetos líquidos - sódio difenila de sódio - colorimetria.

Esta estrutura é uma das várias possíveis de serem obtidas pela adição de um elétron e um cátion sódio às várias duplas ligações da difenila. A natureza do radical livre do reagente promove uma rápida conversão dos halogênios orgânicos a haletos inorgânicos.



Este reagente solubiliza o sódio metálico em compostos orgânicos. O excesso de reagente é decomposto, a mistura acidificada e as fases separadas. A fase aquosa é analisada colorimetricamente, usando-se o método do tiocianato mercúrico e íon férrico.



A intensidade da cor do tiocianato férrico é proporcional à concentração do íon cloreto. O teor de cloreto é determinado diretamente em uma curva de calibração.

#### 4 INTERFERÊNCIAS

4.1 Este método somente pode ser usado em amostras livres de  $\text{H}_2\text{S}$  e que contenham menos que 100  $\mu\text{g/g}$  de enxofre total.

4.2 Cloretos orgânicos como inorgânicos são determinados por este método, bem como brometos e iodetos. No entanto, é rara a presença de brometos e iodetos em amostras de petróleo; este método trata esses halogênios como cloretos.

4.3 Não pode ser utilizado em amostras que contenham estireno, que sofrem polimerização pelo difenila de sódio, pois reagem violentamente.

#### 5 NORMAS E/OU DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- N-1351a – Água reagente – Especificação.
- N-1975a – Produto de petróleo, determinação de cloreto total por potenciometria - Método de Ensaio;
- 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 (Nota 1)

7.1 Balões volumétricos com capacidade de 25, 50, 500 e 1000 mL.

7.2 Funis de separação de 250 mL.

7.3 Pipetas graduadas de 10 mL, com subdivisão de 0,1 mL.

7.4 Pipetas volumétricas de 2 e 20 mL.

7.5 Espectrofotômetro capaz de medir absorvância em 460 nm, equipado com cubetas de 50 mm de caminho ótico.

Nota 1: Todo material de vidro utilizado neste ensaio deve ser reservado exclusivamente para o mesmo. Lavá-lo com água, depois com acetona isenta de haletos e secar com ar. Não usar graxas para torneiras que contenham cloro, tais como o polímero clorotrifluoretileno.

## 8 REAGENTES, MATERIAIS E SOLUÇÕES

Todos os reagentes devem ser do 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 Acetona, isenta de haletos.

8.2 Álcool etílico 95%

Pode ser usado álcool desnaturado, isento de haletos.

8.3 Solução-Padrão de cloreto ( $1 \text{ mL} = 100 \mu\text{g Cl}^-$ )

Colocar  $0.1648 \pm 0.0002 \text{ g}$  de cloreto de sódio em um balão volumétrico de 1000 mL, dissolver completamente com água, avolumar e homogeneizar.

#### 8.4 Solução-Padrão de cloreto ( $1\text{ mL} = 10\text{ }\mu\text{g Cl}^-$ )

Transferir, quantitativamente,  $100\text{ mL}$  da solução-padrão de  $100\text{ }\mu\text{g/mL}$  de Cl para um balão volumétrico de  $1000\text{ mL}$ , avolumar com água e homogeneizar.

#### 8.5 Solução $0.25\text{ M}$ de sulfato férrico amoniacal em ácido nítrico $9\text{ M}$

Colocar  $60,3\text{ g}$  de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)2.12\text{H}_2\text{O}$  em balão volumétrico de  $500\text{ mL}$ , adicionar  $100\text{ mL}$  de água. Cuidadosamente, adicionar  $250\text{ mL}$  de ácido nítrico concentrado, misturar o conteúdo do balão. Caso o sal não se dissolva completamente após a adição do ácido, filtrar através de cadinho de fundo de vidro sintetizado fino, recolher o filtrado em balão de  $500\text{ mL}$  e avolumar com água.

#### 8.6 Álcool isobutílico, isento de haletos.

#### 8.7 Isooctano, isento de haletos (percolado em sílica-gel - ANEXO B).

#### 8.8 Solução saturada de tiocianato mercúrico, em álcool etílico, contendo um excesso de tiocianato mercúrico sólido (Nota 2).

#### 8.9 Solução de ácido nítrico (aproximadamente $5\text{N}$ )

Adicionar, cuidadosamente,  $160\text{ mL}$  de ácido nítrico concentrado a  $200\text{ mL}$  de água e diluir a  $500\text{ mL}$ .

#### 8.10 Reagente difenila de sódio (Nota 3).

#### 8.11 Tolueno seco, isento de haletos (ANEXO G).

Nota 2: Guardar em frasco âmbar e em local escuro, considerando que a solução é sensível à luz. Após longo período de tempo ou em presença de luz, o tiocianato mercúrico libera íons tiocianato, possivelmente devido à reação de redução a tiocianato mercurioso. Esta decomposição do reagente se torna aparente no branco da curva de calibração que possui uma absorvância de  $0,14$  a  $0,18$  unidades, quando a solução de tiocianato mercúrico é recentemente preparada. Quando a absorvância do branco for superior a  $0,20$  unidades, descartar a solução saturada sobrenadante, lavar os cristais de tiocianato mercúrico com álcool e, só então, preparar uma nova solução do reagente.

Nota 3: Opcionalmente esse reagente pode ser preparado conforme ANEXO C.

## 9 PROCEDIMENTO

### 9.1 Amostragem

9.1.1 Deve ser tomado extremo cuidado, durante a amostragem e o ensaio, para prevenir perdas.

9.1.2 Pode ser utilizada na amostragem, garrafa nova de vidro, com tampa rosqueadas e capacidade de 250 ou 500 ml. A tampa deve possuir camada interposta de preferência plástica, do que papel revestido de parafina (Nota 4).

9.1.3 Lavar a garrafa com água destilada e a seguir com acetona isenta de haletos. Secar com ar.

9.1.4 Enxaguar, de 3 a 4 vezes, a garrafa com a amostra, antes da coleta.

Nota 4: Latas soldadas com estanho podem ser usadas para frasco de amostragem como segunda opção. Nesses casos, o cloreto contido na massa da solda deve ser primeiro removido pela lavagem com água quente e, a seguir, proceder da mesma maneira como é feito com a garrafa de vidro.

### 9.2 Execução do ensaio

#### 9.2.1 Preparação da curva de calibração

9.2.1.1 Pipetar exatamente 0,5: 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 ml da solução-padrão de cloreto (item 8.4) para, respectivamente, sete balões volumétricos de 25 ml; diluir; cada porção para cerca de 20 ml com água.

9.2.1.2 Pipetar exatamente 2,0 ml da solução de sulfato férrico amoniacal 0,25 M para cada balão e misturar.

9.2.1.3 Pipetar exatamente 2,0 ml da solução alcoólica saturada de tiocianato mercúrico para cada balão e misturar.

9.2.1.4 Avolumar e homogeneizar.

9.2.1.5 Preparar um branco de reagentes colocando 20 ml de água em cada um de dois balões volumétricos de 25 ml; a seguir, adicionar 2,0 ml da solução de sulfato férrico amoniacal e 2,0 ml da solução de tiocianato mercúrio, avolumar e homogeneizar.

9.2.1.6 Deixar em repouso por 10 minutos para desenvolvimento da cor. Medir a absorvância no comprimento de onda de 460 nm, em cubetas de 50 mm de caminho óptico, usando água como referência. Corrigir a leitura de absorvância pela subtração da média das leituras do branco dos reagentes. Construir um gráfico, usando os dados da absorvância corrigida versus a massa de cloreto (em µg) por 25 mL. Uma curva de calibração típica é amostrada na Figura do ANEXO D; como o equipamento varia, cada laboratório deve construir sua curva de calibração. Testar um ponto da curva toda vez que for preparada uma nova solução de sulfato férrico amoniacal ou tiocianato de mercúrio.

## 9.2.2 Análise da amostra

9.2.2.1 Este procedimento é amostrado no diagrama de blocos (Figura do ANEXO E). As letras que aparecem na parte de baixo da figura correspondem às letras usadas como símbolo no cálculo. Consultar a TABELA 1 para selecionar a quantidade de amostra.

TABELA 1 - Seleção da quantidade de amostra

| Faixa estimada, µg/g de cloretos | Quantidade de amostra, gramas |
|----------------------------------|-------------------------------|
| 2,5 a 5,0                        | 20                            |
| 0,5 a 2,5                        | 50                            |
| 0,1 a 0,5                        | 250                           |

9.2.2.2 Colocar 50 mL de tolueno em um funil de separação de 250 mL para o branco e a mesma quantidade em outro funil de separação de 250 ou 500 mL, dependendo da quantidade de amostra a ser utilizada.

9.2.2.3 Tomar a massa da amostra, de acordo com a TABELA 1, com precisão de 0,01 g, e transferir para o funil de separação da amostra.

9.2.2.4 Adicionar 20 mL do reagente difenila de sódio aos funis de separação e agitar cuidadosamente. A mistura deve ficar verde-azulada; caso contrário, adicionar nova porção até obtenção da cor (Nota 5).

9.2.2.5 Após agitar, deixar em repouso por 10 minutos, para que a reação se complete. As instruções a seguir devem ser adotadas tanto para amostra como para o branco.

9.2.2.6 Adicionar 20 mL de água e agitar suavemente o conteúdo, com o funil destampado, até que a cor verde-azulada passe a branco ou incolor; tampar o funil e agitar levemente; aliviar a pressão freqüentemente através da torneira.

9.2.2.7 Adicionar 10 ml de ácido nítrico 5N, agitar levemente, aliviar frequentemente a pressão através da torneira e adicionar 5 ml de álcool isobutílico.

9.2.2.8 Deixar separar as fases, drenar a fase aquosa para um funil de separação limpo, contendo 50 ml de isooctano. Agitar e drenar a fase aquosa para um balão volumétrico de 50 ml. Fazer uma segunda extração da amostra e do isooctano com 10 ml de água acidulada com algumas gotas de ácido nítrico 5N. Juntar essa segunda extração à primeira, avolumar e homogeneizar.

9.2.2.9 Pipetar ma alíquota de 20 ml da solução para um balão volumétrico de 25 ml. Adicionar exatamente 2,0 ml da solução de sulfato férrico amoniacal, avolumar com água e homogeneizar; estas são as soluções C (amostra) e B (branco).

9.2.2.10 Pipetar uma segunda alíquota de 20 ml do balão de 50 ml (item 9.2.2.8) para um balão volumétrico de 25 ml, adicionar exatamente 2,0 ml da solução de sulfato férrico amoniacal e 2,0 ml da solução de tiocianato de mercúrio, misturar o conteúdo do balão, avolumar e homogeneizar; estas são as soluções D (amostra) e A (branco).

9.2.2.11 Deixar em repouso por 10 minutos e ler a absorvância de cada solução no comprimento de onda de 460 nm, em cubetas de 50 mm de caminho ótico, usando água como referência (Nota 6).

9.2.2.12 Determinar um novo branco dos reagentes diariamente. A absorvância do branco dos reagentes, solução de sulfato férrico amoniacal e tiocianato de mercúrio (A, do item 10.1.1), deve ser inferior a 0,23 unidades de absorvância.

Nota 5: Caso a cor não seja obtida após adição da segunda porção do reagente, reiniciar o ensaio com menor quantidade de amostra.

Nota 6: A absorvância total do branco dos reagentes (E, do item 10.1.1) para esta análise. consiste da absorvância do branco dos reagentes (A, do item 10.1.1), acrescida da absorvância obtida da interação do íon férrico do reagente com a amostra; este acréscimo da absorvância é C-B (item 10.1.1).

## 10 RESULTADOS

### 10.1 Cálculos

#### 10.1.1 Absorvância total do branco

$$E = A + (C - B)$$

Onde:

E = absorvância total do branco;

A = absorvância do branco dos reagentes solução de sulfato férrico amoniacal e tiocianato de mercúrio;

B = absorvância da solução de sulfato férrico amoniacal;

C = absorvância da solução de sulfato férrico amoniacal na amostra.