

PRODUTO DE PETRÓLEO - DETERMINAÇÃO DE CLORETO TOTAL POR POTENCIOMETRIA

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-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.

 PETROBRAS	PRODUTO DE PETRÓLEO - DETERMINAÇÃO DE CLORETO TOTAL POR POTENCIOMETRIA Método de Ensaio	N-1975A FEV/1991
--	---	--------------------------------

1 OBJETIVO

Esta Norma prescreve o método potenciométrico para determinação de cloretos totais e inorgânicos e calcular os cloretos orgânicos em produtos de petróleo.

2 CAMPO DE APLICAÇÃO

2.1 O método é aplicável para amostras com concentração de cloreto maior ou igual a $1\mu\text{g/g}$. Para níveis mais baixos ver norma PETROBRAS [N-1722a](#).

2.2 Brometos e iodetos, raramente presentes na amostra, são determinados como cloretos. Amostras que se polimerizam pela ação da difenila de sódio não devem ser analisadas por este método.

3 RESUMO

3.1 Para determinação do cloreto total, uma massa conhecida de amostra é transferida para um funil de separação, contendo tolueno. O reagente difenila de sódio é adicionado para promover rápida conversão do halogênio orgânico em inorgânico.

3.2 O excesso de reagente difenila de sódio é decomposto, a mistura acidificada e as fases separadas.

3.3 A fase aquosa é acidificada, concentrada, acetona é adicionada e a solução titulada potenciometricamente.

3.4 A determinação de cloretos inorgânicos é idêntica à de cloreto total, exceto que a adição do reagente difenila de sódio é omitida. O cloreto orgânico é calculado pela diferença entre a determinação do cloreto total e inorgânico.

Origem: CONTEC - Subcomissão nº 20 - Técnicas Analíticas de Laboratório
Foi baseada no UOP 588/88 - Total, Inorganic and Organic Chloride in Petroleum Oils.

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: cloreto - produto de petróleo - potencimetria

Propriedade da PETROBRAS

21 Páginas



Documents

Document Sharing Hub

4 INTERFERÊNCIA

4.1 A presença de compostos sulfurados interfere na dosagem potenciométrica do íon cloreto e, por esta razão, devem ser eliminados como H_2S por aquecimento.

4.2 Os íons iodeto e brometo, porventura presentes na amostra, são determinados como cloretos.

4.3 O método não é aplicável a amostras que contenham substâncias como estireno que se polimerizam pela ação da difenila de sódio, reagindo violentamente, ou que possuam hidrogênio ativo que conduz à decomposição do reagente.

5 NORMAS E/OU DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- N-1351a - Água reagente - Especificação;
- N-1722a - Produto de petróleo, determinação de cloreto total por colorimetria;
- 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 (Notas 1, 2, 3 e 4)

7.1 Funis de separação de 125 e 250 mL.

7.2 Pipetas volumétricas de 10, 20 e 50 mL.

7.3 Bureta de 10 mL.

7.4 Provetas de 10, 100 e 500 mL.

7.5 Becheres de 10 e 250 mL.

7.6 Erlenmeyer de 500 mL c/ rolha esmerilhada.

7.7 Tubo para agente secante.

Propriedade da PETROBRAS

7.8 Balão de 1 litro com 1 boca.

7.9 Balão de 1 litro com 2 bocas.

7.10 Balões volumétricos de 100, 500 e 1000 mL.

7.11 Aparelho Dean Stark.

7.12 Manta de aquecimento para balão de 1 litro.

7.13 Titulador potenciométrico.

7.14 Eletrodo de prata/cloreto de prata (ver ANEXO B).

7.15 Eletrodo de vidro.

Nota 1: Não usar materiais contendo rolhas e torneiras de material halogenado, tal como o teflon.

Nota 2: As rolhas esmerilhadas e as torneiras dos funis devem ser bem lubrificadas com graxa de silicone. Esta deve ser aplicada com espátula para evitar contaminação de cloretos.

Nota 3: O funil de separação, usado na etapa de conversão de cloreto orgânico, deve ser dimensionado de maneira que o volume de ar, acima da superfície do líquido, seja mínimo.

Nota 4: Toda vidraria deve ser exclusivamente reservada para esta análise e, antes do uso, lavada com água destilada seguida por acetona.

8 REAGENTES, MATERIAIS 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 Solução de ácido nítrico, 5 N.

8.2 Álcool isopropílico, isento de haletos.

8.3 Sódio metálico.

8.4 Difenila.

8.5 Nitrogênio seco.

8.6 Isooctano, isento de haletos (ANEXO F).

8.7 Cloreto de cálcio.

8.8 Cloreto de potássio.

8.9 1,2 - Dimetoxietano, seco (ANEXO C).

8.10 Tolueno seco, isento de haletos (ANEXO D).

8.11 Difenila de sódio (DFS) (Nota 5).

8.12 Solução-padrão de cloreto de sódio, 0,1 N

Transferir quantitativamente para balão de 1L, exatamente 5,8448 g de cloreto de sódio, previamente seco a 250°C por 1 hora, utilizando pequenas porções de água. Completar o volume com água.

8.13 Solução-padrão de cloreto de sódio, 0,01N

Pipetar 50,0 mL da solução do item 8.12 e transferir para balão de 500 mL. Completar o volume com água.

8.14 Solução-padrão de nitrato de prata, 0,1N

8.14.1 Transferir para balão volumétrico de 1 L aproximadamente 16,9 g de nitrato de prata. Dissolver com 80 mL de água e completar o volume com álcool isopropílico.

8.14.2 Pipetar 5,0 mL da solução-padrão de cloreto de sódio 0,1 N do item 8.12 para bécher de 250 mL, diluir com 100 mL de água e adicionar 1 mL de HNO₃ concentrado. Titular potenciométricamente com a solução de nitrato de prata e determinar a normalidade desta.

8.15 Solução-padrão de nitrato de prata, 0,01N

8.15.1 Pipetar 10,0 mL da solução de nitrato de prata do item 8.14 para balão de 100 mL, adicionar 8 mL de água e completar o volume com álcool isopropílico.

8.15.2 Pipetar 5,0 mL da solução-padrão de cloreto de sódio 0,01 N do item 8.13 para bécher de 250 mL, diluir com 100 mL de água e adicionar 1 mL de HNO₃ concentrado.

8.15.3 Titular potenciométricamente com a solução de nitrato de prata (item 8.15) e determinar a normalidade desta.

Propriedade da PETROBRAS

8.16 Acetona, isenta de haletos

Nota 5: Opcionalmente esse reagente pode ser preparado em laboratório, conforme ANEXO D.

9 EXECUÇÃO DO ENSAIO

9.1 Cloreto total

9.1.1 Colocar 50 mL de tolueno em funil de separação de 250 mL e adicionar uma massa de amostra (Nota 6), com precisão de 0,01 g de acordo com a quantidade de cloreto estimada (ver TABELA 1).

TABELA 1 - Seleção da quantidade de amostra e concentração de reagente

Concentração estimada, ($\mu\text{g/g}$)	Massa de amostra (g)	Normalidade do reagente nitrato de prata, (N)
1 - 5	50 - 100	0,01
5 - 10	25 - 35	0,01
5000 - 10.000	3 - 5	0,1

9.1.2 Colocar 50 mL de tolueno em funil de separação de 250 mL para o ensaio em branco. As instruções a seguir devem ser adotadas para o branco e amostra.

9.1.3 Pipetar, para o funil contendo a amostra, 20 mL do reagente DFS, agitar e deixar em repouso por um minuto. A solução ou suspensão deve desenvolver uma coloração verde-azulada, caso contrário, adicionar nova porção de reagente (Nota 7).

9.1.4 Após agitar, deixar em repouso por 10 minutos, para que a reação se complete. Adicionar 5 mL de álcool isopropílico e agitar, suavemente, o funil destampado até que o excesso do reagente seja destruído (mudança da cor verde-azulada para branco).

9.1.5 Adicionar 20 mL de água, tampar o funil e agitar, suavemente, por aproximadamente 1 minuto, aliviando o excesso de pressão pela torneira.

9.1.6 Adicionar 10 mL de ácido nítrico 5 N. Agitar, suavemente, aliviando o excesso de pressão pela torneira.

9.1.7 Transferir a fase aquosa para outro funil de separação contendo 50 mL de isooctano isento de haletos, agitar, deixar separar as fases e transferir a fase aquosa para um bécher de titulação de 250 mL.

9.1.8 Lavar a fase orgânica contida no primeiro funil de separação (item 9.1.6) com 25 mL de água acidulada com 6 gotas de solução HNO_3 5N. Agitar, deixar separar as fases e transferir a fase aquosa para o funil de separação do item 9.1.7, contendo isooctano. Agitar, permitir a separação das fases e drenar a fase aquosa para o bécher de titulação (item 9.1.7), contendo a água da 1ª extração. Desprezar a fase orgânica.

9.1.9 Testar a fase aquosa com papel tornassol, evitando perda, para assegurar que esteja ácida. Caso contrário, colocar mais ácido nítrico em porções de 5 mL, até que a fase se torne ácida e a cor azul seja obtida no papel tornassol.

9.1.10 Evaporar a fase aquosa, em placa de aquecimento, à temperatura próxima à ebulição (Nota 8), até um volume de 30 mL aproximadamente (Nota 9). Esfriar e adicionar 100 mL de acetona.

9.1.11 Efetuar a titulação potenciométrica do íon cloreto com a solução padronizada de nitrato de prata, 0,01N ou 0,1N (TABELA 1), utilizando o par de eletrodos de vidro e prata/cloreto de prata.

9.1.12 Registrar o volume gasto da solução de AgNO_3 para alcançar o ponto final da titulação (Nota 10).

Nota 6: Para amostras sólidas ou muito viscosas, aquecer em estufa ou em banho de aquecimento, até torná-la fluida. Homogeneizar a amostra antes da determinação da massa.

Nota 7: Caso a cor não seja obtida após adição da 2ª porção do reagente, reiniciar o ensaio com menor quantidade de amostra.

Nota 8: Perdas de cloreto podem ocorrer, caso a temperatura de ebulição for atingida ou se o volume final for reduzido a menos de 25 mL.

Nota 9: Esta etapa de evaporação elimina H_2S e mercaptans porventura presentes na amostra original.

Nota 10: Após o término de cada análise, os eletrodos devem ser lavados com água.

9.2 Cloreto inorgânico

9.2.1 Seguir o procedimento descrito para cloreto total, sem adição do reagente difenila de sódio à amostra e ao branco.

9.3 Cloreto orgânico