



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

ESTUDO DA DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ENXOFRE ELEMENTAR E COMPOSTOS SULFURADOS EM GASOLINA

D.R. Fernandes^{1*}, E.G. Conceição¹, M.H. Frank², M. L. Tristão², J. L. Miranda¹, E. D'Elia,¹

1. Instituto de Química, Universidade do Brasil, CT, Bloco A, Labs. 640 e 636, Rio de Janeiro, RJ 21945-970

2. DIQUIM, CENPES, PETROBRAS

*daniella@iq.ufrj.br

Resumo – Foi feito um estudo dos métodos voltamétrico e potenciométrico na determinação eletroquímica de enxofre elementar em amostras de gasolina. A técnica voltamétrica utilizada foi a onda quadrada. Amostras contendo pequenas quantidades de enxofre elementar (mg/L) foram analisadas através de uma célula eletroquímica cujo solvente e eletrólito suporte foram uma mistura de ácido acético, acetato de sódio e metanol. A área da curva obtida no voltamograma foi proporcional à concentração de enxofre elementar presente na amostra. O método é livre de interferentes como mercaptanas e apresentou um limite de detecção e quantificação de 0,027 e 0,039 mg/L, respectivamente. No método potenciométrico, o enxofre elementar é reduzido a dissulfeto, o qual é titulado com solução alcoólica de nitrato de prata. Um eletrodo de íon seletivo Ag/Ag₂S foi utilizado para detectar o ponto de equivalência. O método é livre de interferentes e o limite de detecção encontrado experimentalmente foi de 10 mg/L. Os resultados obtidos pelos métodos voltamétrico e potenciométrico foram comparados com os obtidos pelo método colorimétrico, o qual foi utilizado durante um período pelo CENPES.

Palavras-Chave: enxofre elementar, voltametria, potenciometria e gasolina

Abstract – A study was done on voltammetric and potentiometric methods of elemental sulphur electrochemistry determination in gasoline samples. The square wave voltammetry was used and small amounts of elemental sulfur were analyzed using an electrochemical cell with acetic acid, sodium acetate and methanol as a solvent and support electrolyte. The curve area obtained in the voltammogram was proportional to the elemental sulfur concentration present in gasoline samples. This method is free of interferents like mercaptans and presented a detection and quantification limits of 0,027 and 0,039 mg/L, respectively. In the potentiometric method, elemental sulphur was reduced to disulfide, that was titred with silver nitrate solution. The ion selective Ag/Ag₂S electrode was used for equivalence point detection. This method is free of interferents and presented an experimental detection limit of 10 mg/L. The data already obtained were compared with the colorimetric method which was temporarily employed by CENPES

Keywords: elemental sulphur, voltammetry, potentiometry and gasoline

1. Introdução

Compostos sulfurados existem no petróleo sob várias formas, sejam elas orgânicas ou inorgânicas. Estudos antigos correlacionam a velocidade de formação do petróleo com o teor de enxofre presente nos sedimentos (LEWAN, H. D, 1998). Deste modo, destaca-se a importância de estudar estes compostos com maior afinco. Diversos trabalhos já foram realizados com objetivo de determinar estas espécies sulfuradas (PADMA, D. K, 1989) nos mais diversos derivados de petróleo, como querosene, gasolina, óleo cru e óleo lubrificante. Métodos capazes de determinar quantitativamente estas espécies sulfuradas surgiram mediante vários problemas detectados, tanto nos processos de refino (catalíticos e hidrocraqueamentos), quanto no próprio uso dos derivados de petróleo. Como alguns destes problemas tem-se como exemplos: os altos índices de corrosão, envenenamento de catalisadores, alteração das propriedades do produto final e a inibição da performance de alguns aditivos; sem destacar, contudo, os danos ambientais ocasionados pelas espécies SOx formadas durante a combustão dos gases contendo enxofre.

O enxofre elementar, apesar de existir em menor concentração em relação às outras espécies orgânicas sulfuradas no petróleo, merece uma preocupação maior. Alguns estudos evidenciaram que este elemento catalisa a formação de outras espécies sulfuradas no petróleo e tem correlação com a corrosividade. Tendo como outro agravante, não existem tratamentos capazes de remover o enxofre elementar e, em alguns casos, os tratamentos existentes ainda aumentam sua concentração no petróleo.

Não existem métodos para determinação quantitativa de enxofre elementar otimizados no Brasil, e o petróleo brasileiro apresenta um óleo muito rico em compostos sulfurados. O CENPES empregou durante um período o método colorimétrico (BARTLLET, J. K., SKOOG, D. A, 1954), contudo este mostrou ser muito pouco preciso e prático, gerando a necessidade de sua rápida substituição. Desta forma este trabalho tem como objetivo desenvolver um método para determinação quantitativa de enxofre elementar em amostras de gasolina e realizar uma especificação dos interferentes sulfurados mais encontrados nestas amostras.

2. Parte Experimental

2.1. Método Colorimétrico

O método de referência empregado pelo CENPES baseou-se no estudo de Bartellet e Skoog (BARTLLET, J. K., SKOOG, D. A, 1954), que consiste na reação do enxofre elementar com os íons cianeto, formando íons tiocianato, que complexam com os íons ferro (III), que são então analisados espectrofotometricamente.

A curva de calibração foi realizada a partir de uma solução mãe de 50 mg/L de enxofre elementar em n-heptano. (1) 1 a 5 mL da solução mãe foram diluídas a 5 mL com n-heptano (Solução A); (2) 5 mL da solução A mais 15 mL de solução de cianeto de potássio foram diluídos a 25 mL com acetona 95% (Solução B); (3) 5 mL da solução B foram diluídas a 10 mL com solução de cloreto férrico hexaidratado (Solução C); (4) As soluções C foram analisadas imediatamente no espectrofotômetro em célula de 1cm a 462 nm; (5) Antes da análise, as amostras reais de gasolina foram lavadas com solução de cloreto mercúrico a fim de eliminar interferentes como mercaptanas, sulfetos e dissulfetos, então o mesmo procedimento foi executado a partir do item 2.

2.2. Método Potenciométrico

O método potenciométrico estudado seguiu a referência normalizada UOP 165-69, que consiste na reação entre o enxofre elementar presente na amostra e a n-butil-mercaptana formando o dissulfeto em meio alcalino. O dissulfeto (RSSH), que é titulado com uma solução alcoólica de nitrato de prata, é precipitado sob a forma de dissulfeto de prata no ponto de equivalência e detectado por um eletrodo de íon seletivo para sulfetos (Ag/Ag₂S).

Foram preparadas amostras padrões de enxofre elementar em n-heptano nas concentrações 9 e 10 mg/L. Em um becher foi adicionado (1) 50 mL de solução alcoólica de acetato de sódio 0,1 M; (2) 10 mL de solução alcoólica de n-butil-mercaptana 0,01 M; (3) 10 mL de solução padrão (amostra); (4) A mistura foi titulada com solução alcoólica de nitrato de prata 0,01 M; (5) As amostras reais (25 mL) de gasolina foram submetidas à aquecimento, em banho maria, para remoção do ácido sulfídrico. Em seguida, foram avolumadas a 50 mL com n-heptano (Solução A); (6) O mesmo procedimento foi executado a partir do item 1.

2.3. Método Voltamétrico

O método voltamétrico utilizado foi de pulso de onda quadrada [4]. Utilizou-se uma célula eletroquímica composta por um eletrodo de mercúrio de gota suspensa como eletrodo de trabalho, um eletrodo de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de referência de prata/ cloreto de prata saturado em solução de KCl 3 M. Como solvente e eletrólito suporte utilizou-se uma mistura de acetato de sódio 1,4 M, ácido acético 2% e metanol 98%.

A curva de calibração foi realizada a partir de uma solução mãe de 50 mg/L de enxofre elementar em n-heptano. (1) 10 mL do eletrólito suporte foram adicionados à célula eletroquímica; (2) O sistema foi purgado com nitrogênio de alta pureza por 200s; (3) A análise do branco foi realizada em duplicata; (4) 10 a 50 µL de amostra padrão

foram adicionados e purgados mais 100s; (5) As amostras reais foram analisadas seguindo o mesmo procedimento. Contudo, a fim de eliminar a interferência dos dissulfetos, a amostra real foi submetida a uma coluna de cobre metálico. Então, duas análises para cada amostra real foram realizadas, uma antes e outra depois da coluna de cobre, que tem por finalidade reter o enxofre elementar e as mercaptanas, deixando passar somente os dissulfetos.

3. Resultados e Discussões

Avaliou-se a recuperação de ambos os métodos, colorimétrico e voltamétrico, e verificou-se uma faixa de recuperação de 70 a 89% e 73 a 97%, respectivamente, mostrando uma boa recuperação de ambos os métodos.

Foram analisadas 18 amostras de gasolina segundo o método colorimétrico, e obtidas as concentrações de enxofre elementar antes e depois do tratamento da amostra com cloreto mercúrico (Figura 1). Este tratamento consiste na lavagem da amostra de gasolina com solução de cloreto mercúrico seguido de separação e filtração da fase orgânica, para posterior análise. Este procedimento foi realizado a fim de eliminar interferentes como mercaptanas, sulfetos e dissulfetos. A maioria das amostras apresentaram maiores quantidades de enxofre elementar sem o tratamento com

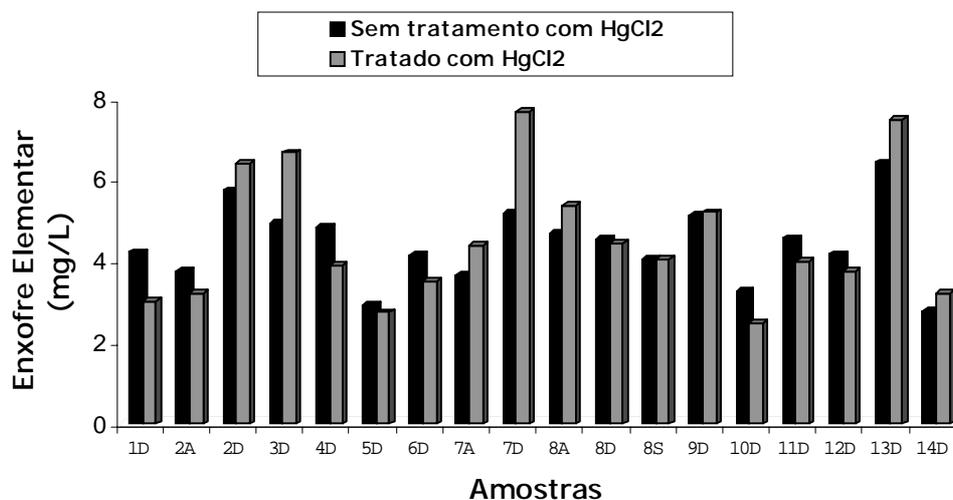


Figura 1. Comparação da quantidade de enxofre elementar obtida antes e depois do tratamento com cloreto mercúrico pelo método colorimétrico.

cloreto mercúrico, podendo isto ser atribuído a algum grau de interferência dos demais compostos sulfurados presentes nas amostras. Determinadas espécies sulfuradas podem ser mais ou menos reativas ao cloreto mercúrico do que outras, o que verificamos pela dificuldade de mensurar a concentração de cloreto mercúrico utilizada durante o tratamento, pois para determinadas amostras foi preciso realizar várias etapas de lavagem até que pouco ou nenhum precipitado ou coloração fossem observados. Estas observações mostram que cada amostra apresenta uma análise bem específica e portanto, não se espera uma correlação linear entre os resultados obtidos antes e depois do tratamento da amostra com cloreto mercúrico. Das 18 amostras de gasolina analisadas com tratamento prévio com cloreto mercúrico, a faixa média de concentração de enxofre elementar foi de 2,5 a 8,6 mg/L, concentrações consideradas bem elevadas para o tipo de amostra analisada e altamente corrosivas.

No estudo feito pelo método potenciométrico, o enxofre elementar foi reduzido por uma solução alcalina de n-butil-mercaptana a dissulfeto. Este, então, foi titulado com uma solução alcoólica de nitrato de prata, formando um precipitado de dissulfeto de prata, o qual foi detectado no ponto de equivalência por um eletrodo de prata/ sulfeto de prata. A titulação foi realizada em excesso de n-butil-mercaptana, a fim de assegurar toda redução do enxofre elementar a dissulfeto. A n-butil-mercaptana apresentou uma única inflexão em torno de -100mV (Figura 2). A amostra padrão contendo enxofre elementar a uma concentração igual ou maior do que 10 mg/L, quando titulada apresentou dois pontos de inflexão, o primeiro em aproximadamente 250 mV referente ao dissulfeto (RSSH) formado na reação do enxofre elementar e a n-butil-mercaptana, e o segundo ponto de inflexão em -100mV referente ao excesso de n-butil-mercaptana (Figura 3b). Diferentes concentrações de amostras padrões de

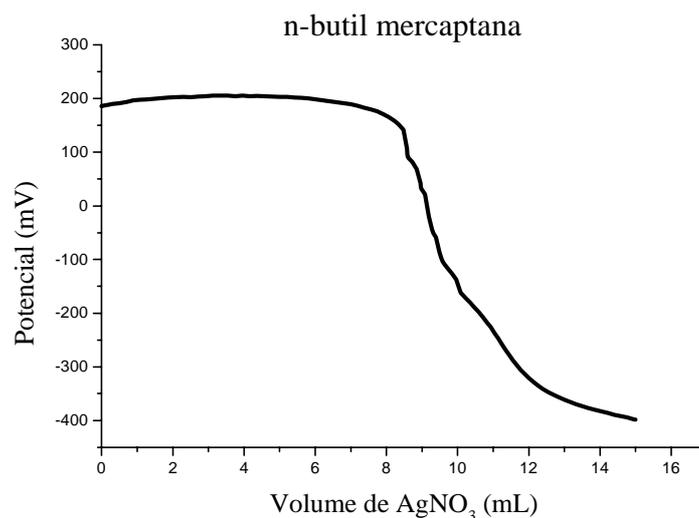


Figura 2: Curva de titulação de uma amostra padrão de n-butil-mercaptana

enxofre elementar foram analisadas potenciometricamente a fim de encontrar o limite de detecção deste método. O resultado obtido com a amostra padrão contendo 9 mg/L mostrou uma única inflexão, que corresponde à presença de n-butil-mercaptana a qual aparece em torno de -100 mV (Figura 3a), já o obtido com a amostra contendo 10 mg/L mostrou duas inflexões, a primeira em aproximadamente, 250 mV e a segunda em -100 mV. Estes resultados mostram que o limite de detecção para este método foi de 10 mg/L (Figura 3b).

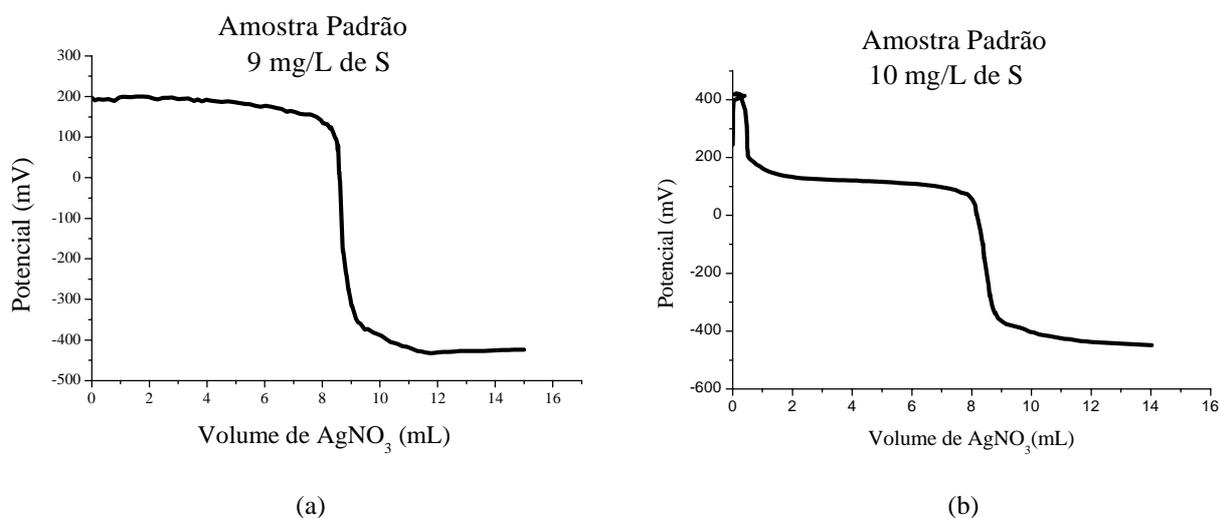


Figura 3: Curvas de titulações de amostras padrões de enxofre elementar contendo (a) 9 mg/L e (b) 10 mg/L.

As amostras reais de gasolina mostraram somente uma única inflexão em aproximadamente -100 mV (Figura 4), que deve corresponder a n-butil-mercaptana sugerindo, portanto, que a amostra deva conter um teor de enxofre elementar menor do que 10 mg/L.

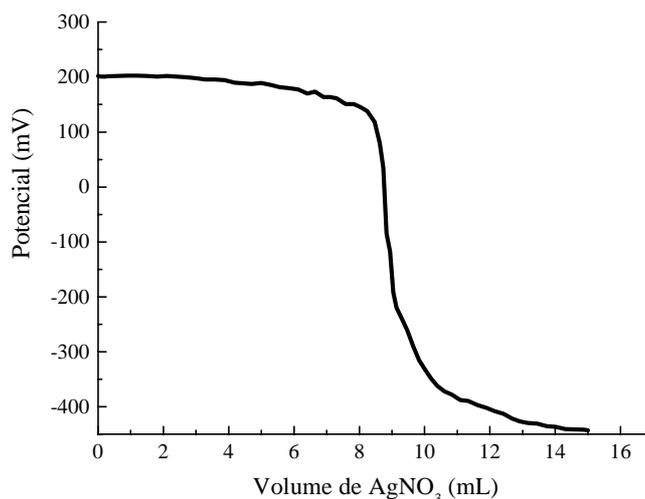


Figura 4: Curva de titulação de uma amostra real de gasolina

No método voltamétrico, os parâmetros experimentais foram obtidos aleatoriamente até encontrar um sinal de corrente catódica da espécie oxidada em estudo (enxofre elementar). Os parâmetros mais importantes foram a amplitude de pulso de -50mV e o tempo de crescimento da gota de mercúrio, 3,8 s. Através de um conjunto de medidas do branco, calculou-se os limites de detecção ($0,027\text{ mg/L}$) e quantificação ($0,039\text{ mg/L}$) segundo, respectivamente, os critérios 3σ e 10σ da leitura do branco. Estudou-se o comportamento eletroquímico de uma solução padrão de enxofre elementar em n-heptano e verificou-se que a redução do enxofre elementar ocorre na faixa de potencial de $-0,50$ a $-0,62\text{ VAg/AgCl}_{\text{sat}}$, sendo o solvente e o eletrólito suporte eletroinativos neste intervalo. Contudo, os dissulfetos são eletroativos nesta mesma faixa de potencial. Foi necessário, portanto, utilizar uma coluna de cobre metálico, a fim de eliminar esta interferência, pois a coluna retém as mercaptanas e o enxofre elementar e não os dissulfetos. Assim, a gasolina deve ser analisada antes e depois desta coluna, obtendo-se então o teor de enxofre elementar pela diferença entre as áreas das curvas obtidas no voltamograma nestas duas situações.

Foram analisadas 15 amostras de gasolina (as mesmas analisadas pelo método colorimétrico) segundo este método. A maioria das amostras analisadas apresentaram valores menores de área para análise voltamétrica após a amostra ter passado pela coluna de cobre, podendo assim ser quantificadas. Contudo para 4 amostras isto não foi observado, não sendo possível quantificar o enxofre elementar presente nas amostras. A concentração média de enxofre elementar encontrada por voltametria foi inferior a 2 mg/L , mais adequada aos tipos de amostras analisadas (Figura 6).

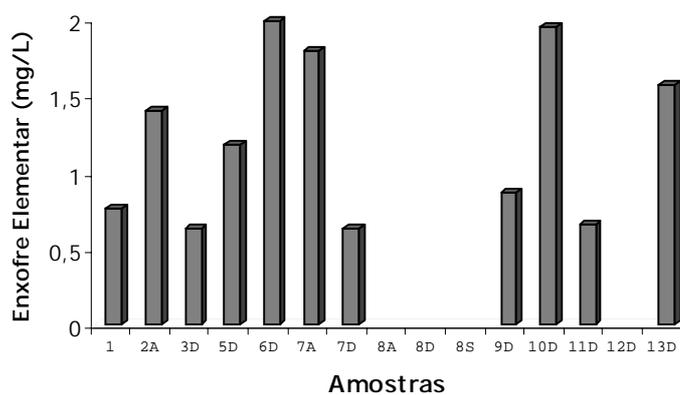


Figura 6: Concentração de enxofre elementar obtida em amostras de gasolina por voltametria

4. Conclusões

Ao comparar as análises feitas com amostras de gasolina segundo os métodos colorimétrico e voltamétrico, podemos concluir que o primeiro apresentou maiores concentrações de enxofre elementar e acima do adequado para amostras de gasolina, o que sugere forte interferência de outras espécies neste tipo de análise. Constatou-se que a lavagem com solução de cloreto mercúrico pode não ser eficiente para eliminação dos interferentes. É um método pouco preciso e prático para uma análise de rotina. O método voltamétrico mostrou-se mais viável, rápido e prático, além de apresentar resultados mais adequados de enxofre elementar aos tipos de amostras analisadas. Não apresenta as mercaptanas como interferentes, as quais estão em maior quantidade em gasolina. O método potenciométrico apresentou um limite de detecção bastante elevado (10 mg/L), superior ao que normalmente é encontrado em amostras de gasolina. Sendo assim podemos indicar o método voltamétrico como o mais apropriado para este tipo de determinação, visto que amostras de gasolina possuem baixas concentrações de enxofre elementar.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq/CTPETRO e do programa de recursos humanos da Agência Nacional de Petróleo- PRH 01-UFRJ/ANP.

6. Bibliografia

- BARTLLET, J. K., SKOOG, D. A, *Analytical Chemistry*, v. 26, n. 6, p. 1008-1010, 1954
KASHIKI, M., ISHIDA, K.; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. v. 40, p.97-101, 1967
LEWAN, H. D; *Nature*. v.391, p. 164-166, 1998
PADMA, D. K.; *Talanta*. v.36, n. 4, p. 525-526, 1989