

Potenciometría aplicada a TAN y TBN en derivados del petróleo

Puelles, M.M.⁽¹⁾; Acosta, O.H.⁽¹⁾; Ilgisonis, A.⁽¹⁾; Schvartz, M.⁽¹⁾; Borinsky, M.⁽¹⁾

⁽¹⁾INTI-Química

Introducción

Productos derivados del petróleo y aceites lubricantes nuevos o usados pueden contener sustancias ácidas o básicas provenientes de los aditivos o de procesos de degradación oxidativa, producto del uso.

Se trata de ácidos o bases orgánicas e inorgánicas extremadamente débiles, de baja constante de disociación aproximadamente 10^{-9} .

Los compuestos con características ácidas incluyen ésteres, compuestos fenólicos, lactonas, resinas, sales de bases débiles tales como sales de metales pesados, sales de amonio, sales ácidas de ácidos polibásicos, e incluso otros agentes como detergentes. Similarmente, entre las sustancias con propiedades básicas se encuentran bases inorgánicas y orgánicas, amino-compuestos, sales de ácidos débiles como jabones, sales básicas de bases poliacídicas y sales de metales pesados.

La cantidad relativa de estos componentes puede determinarse por titulación con bases o ácidos respectivamente.

El Número Acido Total (TAN) es una medida de la cantidad de sustancias ácidas, mientras que el Número Básico Total (TBN) es una medida de la cantidad de sustancias básicas presentes en el aceite.

Dado que, el TAN o el TBN no son una medida absoluta de la acidez o basicidad del lubricante, no sirve para estimar la performance del mismo en condiciones de uso.

Sin embargo, las Industrias afines realizan un análisis permanente de estos parámetros ya que son usados como una guía para el control de calidad de formulaciones de aceites lubricantes nuevos y también como una medida de la degradación por oxidación u operación a altas temperaturas de los equipo en contacto.

Si bien el TAN podría usarse como un indicador para estimar la tendencia a la corrosión de un aceite por contacto con metales bajo condiciones de uso, no existe una correlación directa, dado el alto número de productos de oxidación que

contribuyen a la acidez por procesos de oxidación.

Cabe destacar que el TAN es un parámetro que también esta especificado para el control de calidad de Biodiesel.

El objetivo general del trabajo fue desarrollar métodos de determinación para TAN y TBN por potenciometría.

TAN

Para la cuantificación de TAN se realizó una puesta a punto utilizando como técnica instrumental la titulación potenciométrica, tomando como referencia la Norma ASTM D664, para posteriormente comparar resultados con la titulación colorimétrica usada hasta el momento. Si bien los resultados obtenidos por ambas metodologías pueden diferir en su valor absoluto, deben tener el mismo orden de magnitud. El objetivo era encontrar un método alternativo para muestras coloreadas donde el colorimétrico no se puede aplicar.

TBN

Para la cuantificación de TBN se desarrollo un método por titulación potenciométrica en medio no acuoso usando como referencia la Norma ASTM D2896. El objetivo era poder responder a las solicitudes de los clientes utilizando un método rápido, preciso y confiable para el control de calidad del producto.

Metodología

TAN

La muestra se disuelve en una mezcla de tolueno y 2-propanol y se titula con solución alcohólica de hidróxido de potasio, utilizando detección de punto final potenciométrico.

TBN

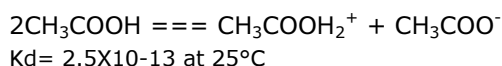
El producto se disuelve en una mezcla anhídrica de ácido acético glacial y tolueno y se titula

potenciometricamente con solución de ácido perclórico en ácido acético glacial.

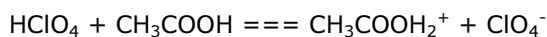
En ambos ensayos se usa un sistema de electrodos combinado que consiste en un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrodo indicador de membrana de vidrio para medio no acuoso con LiCl en etanol como electrolito interno.

Las determinaciones se realizan en solventes orgánicos porque los productos son insolubles en agua y los compuestos titulados son ácidos y bases muy débiles con $pK_a > 7$ o $pK_b > 7$ respectivamente. En agua, la inflexión en la curva de titulación resultaría muy débil y el punto final muy difícil de detectar. De esta forma, otros disolventes orgánicos pueden actuar como donores o aceptores de protones más efectivos para el analito y exhibir saltos de titulación más pronunciados.

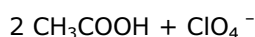
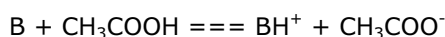
El ácido acético es un solvente anfiprótico ya que actúa como donador y aceptor de protones, su constante de autoprotólisis es:



En presencia de ácido perclórico, el ácido acético adquiere propiedades básicas y el ión generado es un potente donador de protones:



Este actúa como un ácido fuerte y es capaz de neutralizar cualquier base débil realizando sus propiedades básicas más que en agua:



Resultados

Para obtener resultados repetitivos fue imprescindible lograr un sistema de titulación ácido-base estable en medio orgánico donde el equilibrio de protones se ve seriamente alterado.

Fue necesario ajustar distintos parámetros de la titulación como solubilidad, temperatura, velocidad de titulación, rango y deriva de potencial, tiempo de reestablecimiento del equilibrio, sensibilidad del electrodo, detección del punto final, etc.

Un punto muy importante es el cuidado del sistema de electrodos para conservar el equilibrio de protones en la membrana de vidrio: mantenimiento del puente salino, lavado con diferentes solventes, eliminación de gases,

adherencias y contaminantes y calibración con buuffers.

En la titulación con ácido perclórico en ácido acético es indispensable asegurar condiciones anhidras. El agua podría actuar como base débil e interferir en la estequiometría de la reacción, produciendo errores por exceso. El agregado de anhídrido acético evita la presencia de esta interferencia.

Las curvas de titulación obtenidas presentan puntos finales bien definidos, se grafican dos a modo de ejemplo. (Ver Fig. 1 y 2).

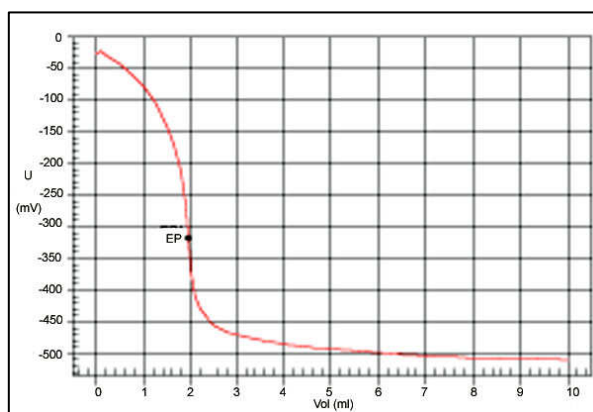


Fig.1: Curva de titulación para TAN

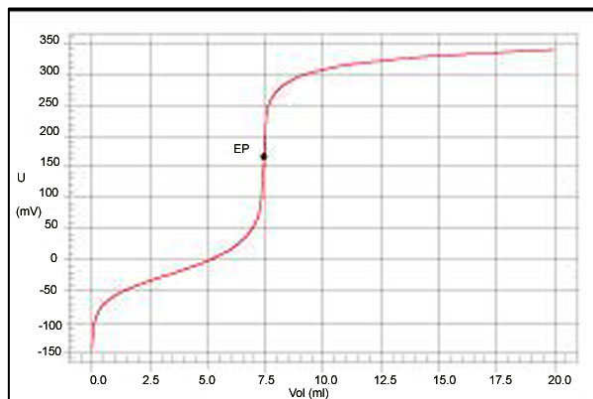


Fig.2: Curva de titulación para TBN

Para ambos TAN y TBN se analizaron muestras por las dos metodologías, titulación colorimétrica y potenciométrica, obteniéndose valores muy similares. Los resultados pueden no ser numéricamente iguales pero deben tener el mismo orden de magnitud. (Ver Tabla 1).

Tabla 1: Comparación de resultados de TAN y TBN por ambos Métodos Colorimétrico y Potenciométrico.

Muestra		Método Colorimétrico mg KOH/g	Método Potenciométrico mg KOH/g
TAN	1	0.33	0.47
	2	0.56	0.52
	3	0.62	0.65
	4	3.25	3.25
TBN	1	11.5	11.2
	2	69.7	65.0

Los resultados obtenidos entre replicados de una misma muestra fueron repetitivos.

Se evaluó la precisión del método como desviación estándar relativa porcentual, RSD, en condiciones de repetibilidad. (Ver Tabla 2).

Tabla 2: Precisión para TAN y TBN.

Muestra		RSD %
TAN	1	1.9
	2	1.9
	3	1.6
	4	0.8
TBN	1	2.1
	2	3.3

No es posible determinar un valor de exactitud dado que el TAN y el TBN quedan definidos por el mismo método aplicado.

Conclusiones

La titulación potenciométrica resulta un método sencillo, rápido, sensible y confiable para la determinación de TAN y TBN en derivados del petróleo y productos biodiesel.

Estos índices serían útiles como guía para el control de calidad de productos nuevos y estimar del grado de degradación de productos usados.

Referencias

- [1] American Society for Testing & Materials, ASTM D664-06a "Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration".
- [2] American Society for Testing & Materials, ASTM D2896-07 "Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration".
- [3] American Society for Testing & Materials, ASTM D974-06 "Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration".
- [4] American Society for Testing & Materials, ASTM D4739-06a "Standard Test Method for Base Number by Potentiometric Titration".
- [5] ISO 6619:1988 "Petroleum Products and Lubricants – Neutralization Number – Potentiometric Titration Method First Edition"
- [6] ISO 3771:1994 "Petroleum Products – Determination of Base Number – Perchloric Acid Potentiometric Titration Method"
- [7] Metrom, "Instructions for Use and Applications, Titroprocessor 686".
- [8] I.M. Kolthoff, E.B. Sandel, E.J. Meehan, Stanley Bruckenstein, "Análisis Químico Cuantitativo" 6ª Ed., 1979
- [9] H. H. Willard, L. L. Merritt, Jr., J. A. Dean, F.A. Settle, Jr "Métodos Instrumentales de Análisis" Grupo Editorial Iberoamérica, 1991.
- [10] D. A. Skoog y J. J. Leary, "Análisis Instrumental", 4ª Ed. Editorial McGraw - Hill, 1994.

Para mayor información contactarse con: puelles@inti.gov.ar