 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	PÓ DE CARVÃO MINERAL PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE TOTAL PELO PROCESSO DE COMBUSTÃO (Hidróxido de Sódio)	Recomendação CEMP 136 Aprovada em: Out/1987 Revisada em: Nov/2015
	Método de Ensaio	Folha : 1 de 6

SUMÁRIO

- 1_ Objetivo
- 2_ Documentos a consultar
- 3_ Princípio do método
- 4_ Definição
- 5_ Aparelhagem/reagentes
- 6_ Preparação das soluções
- 7_ Execução do ensaio
- 8_ Resultados

1_ OBJETIVO

- 1.1_ Esta recomendação prescreve o método de ensaio para determinação do teor de enxofre no carvão mineral, com a finalidade de se evitar uma possível deterioração de aglomerantes no sistema de areia verde.

2_ DOCUMENTOS A CONSULTAR

- 2.1_ Na aplicação desta recomendação é necessário consultar:
 - 2.1.1_ CEMP 204 - Pó de carvão mineral para Fundição – Preparação de amostra de carvão mineral para análise.

3_ PRINCÍPIO DO MÉTODO


- 3.1_ Baseia-se na combustão dos componentes orgânicos e na oxidação do enxofre para suas formas de gases ácidos em correntes de oxigênio sob rígido controle da massa da amostra, tempo e temperatura, com absorção desses gases em água oxigenada e titulação do Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) formado com Hidróxido de Sódio (NaOH).

4_ DEFINIÇÃO


- 4.1_ Para os efeitos desta recomendação é adotada a definição:
 - 4.1.1_ Enxofre total no carvão mineral: Determinação da quantidade total de enxofre existente no carvão mineral pelo processo de combustão e Hidróxido de Sódio (NaOH).

5_ APARELHAGEM/REAGENTES

- 5.1_ Forno cilíndrico horizontal, elétrico, com controle de temperatura regulável até 1400 °C;

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	PÓ DE CARVÃO MINERAL PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE TOTAL PELO PROCESSO DE COMBUSTÃO (Hidróxido de Sódio)	Recomendação CEMP 136 Aprovada em: Out/1987 Revisada em: Nov/2015
	Método de Ensaio	Folha : 2 de 6

- 5.2_ Tubo de porcelana com ponta esmerilhada 24/24, com 600 a 700 mm de comprimento, 20 mm de diâmetro interno e 3 mm de espessura de parede;
- 5.3_ Vareta de quartzo com 600 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro;
- 5.4_ Pescador para navícula com 600 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro (arame de aço níquel - cromo);
- 5.5_ Placa de amianto;
- 5.6_ Tubo "T" de vidro;
- 5.7_ Adaptador fêmea com junta esmerilhada 24/24;
- 5.8_ Conexão de borracha;
- 5.9_ Tubos de látex de 4 e 6 mm;
- 5.10_ Frasco para purificação do oxigênio;
- 5.11_ Medidor de vazão de gases;
- 5.12_ Estufa de laboratório;
- 5.13_ Balança analítica, com uma resolução mínima de 0,0001 g;
- 5.14_ Navícula de porcelana de 82 x 10 x 13 e altura útil de 8 mm;
- 5.15_ Espátula de aço inoxidável;
- 5.16_ Pincel de cerdas macias;
- 5.17_ Bureta com capacidade de 50 ml (divisão de 0,1 ml);
- 5.18_ Frasco conta gotas;
- 5.19_ Frasco absorção de gás com capacidade de 125 ml e borbulhador com porosidade de 15 a 40 mm;
- 5.20_ Frasco para armazenar reagentes com capacidade de 4000 ml com torneira ou saída para conexão de borracha;
- 5.21_ Provetas graduadas de 10, 100 e 1000 ml;
- 5.22_ Erlenmeyer de 300 ml;
- 5.23_ Água destilada, deionizada ou de osmose reversa;
- 5.24_ Oxigênio;

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	PÓ DE CARVÃO MINERAL PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE TOTAL PELO PROCESSO DE COMBUSTÃO (Hidróxido de Sódio)	Recomendação CEMP 136 Aprovada em: Out/1987 Revisada em: Nov/2015
	Método de Ensaio	Folha : 3 de 6

- 5.25_ Água oxigenada 120 volumes;
- 5.26_ Álcool etílico P.A.;
- 5.27_ Hidróxido de Sódio (NaOH) P.A.;
- 5.28_ Vermelho de metila P.A.;
- 5.29_ Azul de metileno P.A.;
- 5.30_ Fenolftaleína P.A.;
- 5.31_ Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) P.A.;
- 5.32_ Biftalato de potássio P.A.;
- 5.33_ Oxicianeto de mercúrio II P.A.;
- 5.34_ Caulim, sulfato férrico ou alumina pulverizada.


6_ PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

- 6.1_ Solução padrão de água oxigenada:
- 6.1.1_ Medir 30 ml de água oxigenada a 30 % e diluir para 1000 ml com água destilada.
- 6.2_ Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,05 N:
- 6.2.1_ Dissolver 2 gramas de Hidróxido de Sódio (NaOH) em água destilada e completar o volume para 1000 ml.
- 6.2.2_ Padronização da solução de Hidróxido de Sódio (NaOH):
- a) Transferir para um erlenmeyer de 300 ml cerca de 0,200 g de biftalato de potássio (padrão primário), previamente seco entre 115 e 130 °C durante 2 horas, em 50 ml de água destilada e titular com solução padrão de Hidróxido de Sódio (NaOH), até coloração rosa usando 3 gotas de fenolftaleína como indicador, anotando os ml gastos.

$$N = \frac{m}{V \cdot 0,204228}$$

Onde:

- N = normalidade da solução;
- m = massa de biftalato de potássio, em g;
- V = volume de Hidróxido de Sódio (NaOH), em ml;
- 0,204228 = miliequivalente do biftalato de potássio.

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	PÓ DE CARVÃO MINERAL PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE TOTAL PELO PROCESSO DE COMBUSTÃO (Hidróxido de Sódio)	Recomendação CEMP 136 Aprovada em: Out/1987 Revisada em: Nov/2015
	Método de Ensaio	Folha : 4 de 6

6.3_ Indicador misto:

6.3.1_ Solução A: Dissolver 0,125 g de vermelho de metila em 60 ml de álcool etílico e completar para 100 ml com água destilada ou equivalente.

6.3.2_ Solução B: Dissolver 0,083 g de azul de metileno em 100 ml de álcool etílico. Guardar em frasco escuro.

6.3.3_ Misturar iguais volumes das soluções A e B, descartar esta solução mista após uma semana.

6.4_ Indicador fenolftaleína:

6.4.1_ Diluir 0,100 g de fenolftaleína em 60 ml de álcool etílico e completar para 100 ml com água destilada.

6.5_ Solução de oxicianeto de mercúrio II:

6.5.1_ Dissolver 1 g de oxicianeto de mercúrio II em 80 ml de água destilada, descartar esta solução após 3 dias de sua preparação.

Nota: Evitar impactos sobre o sal de óxicianeto de mercúrio II, pois o mesmo é explosivo e não deve estar em contato com fonte de calor.

6.6_ Solução de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) 0,05 N:

6.6.1_ Diluir 2,45 g de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) em água destilada e completar o volume para 1000 ml.


6.6.2_ Padronizar a solução de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) usando solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH).

7_ EXECUÇÃO DO ENSAIO

7.1_ Com auxílio da espátula, pesar em uma navícula previamente calcinada e tarada, aproximadamente 0,5 g da amostra triturada e seca. Cobrir a amostra, com aproximadamente 0,5 g de caulin ou 0,15 g de fosfato férrico, se a determinação for a 1250 ± 10 °C ou cerca de 0,5 g de Alumina (Al₂O₃) pulverizada, se for a 1350 ± 10 °C.

Nota: Com o uso do caulin como cobertura, a vazão deve ser de 700 NI/min., a fim de evitar a formação do óxido de nitrogênio

7.2_ Conectar ao adaptador, na saída do tubo de combustão, dois frascos de absorção em série contendo cada um 100 ml de água oxigenada a 1 % de modo que o nível da solução fique a 50 mm acima do borbulhador. Adicionar 3 gotas do indicador misto.

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	PÓ DE CARVÃO MINERAL PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE TOTAL PELO PROCESSO DE COMBUSTÃO (Hidróxido de Sódio)	Recomendação CEMP 136 Aprovada em: Out/1987 Revisada em: Nov/2015
	Método de Ensaio	Folha : 5 de 6

7.3_ Introduzir a navícula contendo a amostra na extremidade do tubo de combustão onde a temperatura é mais baixa, e conectar tubo "T" / vareta de quartzo. Em seguida, abrir a válvula do cilindro de oxigênio na vazão de 700 NI/min., se a determinação for a 1250 ± 10 °C / 300 NI/min., se a determinação for a 1350 ± 10 °C.

Nota: Para determinados tipos de carvão a liberação total do enxofre pode ser obtida na temperatura de 1150 ± 10 °C com a vazão de 300 NI/min..

7.4_ Empurrar a navícula com auxílio da vareta de quartzo para o centro do forno, com um avanço de 30 mm/min. durante os primeiros 5 minutos. A navícula volta a avançar no mesmo ritmo, depois de 2 minutos de interrupção, até completar 10 minutos, atingindo assim, a zona de maior temperatura, onde deve permanecer por mais 4 minutos.

7.5_ Os gases resultantes da combustão são arrastados pela corrente de oxigênio para os dois frascos de absorção em série.

7.6_ Após o término da queima, cortar a alimentação de oxigênio, desconectar o conjunto tubo "T"/ vareta de quartzo e retirar a navícula do interior do tubo de combustão com o auxílio do pescador.


7.7_ Desconectar os frascos de absorção, passar a solução do primeiro e do segundo frasco para um erlenmeyer de 300 ml.

7.8_ Lavar os frascos de absorção e os tubos de conexão com água destilada e juntar a água de lavagem com a solução contida no erlenmeyer de 300 ml.

7.9_ Titular a solução contida no erlenmeyer, adicionando 3 gotas de indicador misto com solução padronizada de Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,05 N até coloração violeta, anotando os ml gastos.

7.10_ Após a titulação, adicionar 20 ml da solução de oxicianeto de mercúrio II. Efetuar uma nova titulação com solução padronizada de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 0,05 N e anotar o volume gasto.

7.11_ Efetuar uma análise em branco, anotando os volumes gastos.

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	PÓ DE CARVÃO MINERAL PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE TOTAL PELO PROCESSO DE COMBUSTÃO (Hidróxido de Sódio)	Recomendação CEMP 136 Aprovada em: Out/1987 Revisada em: Nov/2015
	Método de Ensaio	Folha : 6 de 6

8_ RESULTADOS

8.1_ O resultado é expresso em porcentagem, com precisão de 0,01 e é obtido através da seguinte fórmula:

$$S = \frac{1,603 \cdot [N1 (V1 - V2) - N2 (V3 - V4)]}{M}$$

Onde:

S = teor de enxofre total, em %;

M = massa da amostra, em g;

V1 = volume de Hidróxido de Sódio (NaOH) gasto na determinação, em ml;

V2 = volume de Hidróxido de Sódio (NaOH) gasto na prova em branco, em ml;

V3 = volume de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) gasto na determinação, em ml;

V4 = volume de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) gasto na prova em branco, em ml;

N1 = normalidade corrigida do Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,05 N;

N2 = normalidade corrigida do Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) 0,05 N;

1,603 = miliequivalente do enxofre.