

CONTEC - SC-20

Técnicas Analíticas de
Laboratório

**DETERMINAÇÃO DE
FENÓIS EM ÁGUAS**

1ª Emenda

Esta é a 1ª Emenda da Norma PETROBRAS N-1355 REV. Ø, devendo ser grampeada na frente da Norma e se destina a modificar o seu texto nas partes indicadas a seguir.

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 segui-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 no texto 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.

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, 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.

1ª Emenda

Substituir a redação do item 8.5 do “Método A”, por:

Tratar a amostra como descrição a seguir: Misture 12,0 ml de solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) 0,5N e imediatamente ajustar o pH no valor de $7,9 \pm 0,1$ com solução tampão de fosfato. Aproximadamente, 10 ml de solução tampão de fosfato são necessários. Transferir para um funil de separação de 1l, adicionar 3,0 ml de solução de aminoantipirina, misturar bem, adicionar 3,0 ml de solução de ferricianeto de potássio [K₃Fe(CN)₆], misturar bem, e esperar o desenvolvimento de cor por 15 min. A solução resultante dever ser límpida e amarelo claro.

Nota: É permitido ajustar pH da solução em $10 \pm 0,1$.

Substituir redação do item 11 do “Método A”, por:

A quantidade mínima detectável é de 0,5 µg de fenol de fenol para uma extração que utilize 25 ml de clorofórmio e uma célula de 5 cm de caminho ótico, ou que utilize 50 ml de clorofórmio e uma célula de 10 cm na leitura fotométrica. Essa quantidade mínima detectável é equivalente a 1 µg de fenol/l em 500 ml de destilado. A precisão deste método dependerá da habilidade do analista e de interferências presentes após o procedimento de destilação. Sendo o teor de fenol determinado com base em C₆H₅OH, os resultados são aproximados e representam a quantidade mínima de fenóis presentes, porque o teor de fenóis varia com o tipo de fenol existente em cada amostra.

DETERMINAÇÃO DE FENÓIS EM ÁGUAS

Método

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 segui-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.

DETERMINAÇÃO DE FENÓIS EM ÁGUAS
(método)

CONSIDERAÇÕES PRÉVIAS

Os fenóis, definidos como derivados hidroxilados do benzeno e seu núcleo condensado, podem ocorrer em despejos domésticos, industriais e em fornecimentos de águas potáveis. A cloração de tais águas pode produzir clorofenóis, compostos de sabor e cheiro desagradáveis, que podem incluir o-clorofenol, p-clorofenol, 2,6 diclorofenol e 2,4 diclorofenol. Os três procedimentos apresentados usam o método colorimétrico da 4-aminoantipirina, que determina fenol, fenóis orto e para-substituídos, e, sob condições apropriadas de pH, os fenóis para-substituídos em que o substituinte é um grupo carboxílico, metoxílico, sulfônico ou halogênico. Presumivelmente o método da 4-aminoantipirina não determina os fenóis para-substituídos nos quais o substituinte é um grupo alquílico, arílico, nítrico, benzílico, nitroso ou aldeídico. Um exemplo típico desse último grupo é o paracresol, que pode estar presente em alguns despejos industriais e em águas superficiais poluídas.

São dados os três métodos a seguir:

Método A - De grande sensibilidade e adaptável a águas contendo menos do que 1 mg/ℓ de fenol.

Método B - De menor sensibilidade, é usado em análises de águas com teores de fenóis superiores a 1 mg/ℓ.

Método C - É um procedimento-tentativa, usado quando se necessita de uma estimativa de fenóis para-substituídos, especialmente os tipos halogenados.

MÉTODO A - Método de extração com clorofórmio

1 OBJETIVO

Este método fixa o modo de proceder à determinação da concentração de fenóis presentes em águas.

2 CAMPO DE APLICAÇÃO

Aplica-se à análise de amostras contendo de 0 a 1000 µg/ℓ de fenóis, com uma sensibilidade de 1 µg/ℓ.

3 RESUMO

A amostra é destilada e os fenóis do destilado reagem com 4-aminoantipirina, em $\text{pH} = 10,0 \pm 0,2$, na presença de ferricianeto de potássio, para formar um composto corado do grupo antipirina. Este composto corado é extraído da solução aquosa com clorofórmio e a absorvância é medida em 460 nm. A concentração dos compostos fenólicos é expressa em mg/ℓ de fenol.

4 INTERFERÊNCIAS

- 4.1 - Despejos industriais e domésticos podem conter interferências como bactérias destruidoras de fenóis, substâncias redutoras ou oxidantes e apresentar pH alcalino. A ação biológica é inibida pela adição de sulfato de cobre à amostra. A acidificação com ácido fosfórico garante a presença do íon cobre e elimina qualquer variação química resultante da existência de fortes condições alcalinas.
- 4.2 - Alguns dos procedimentos de tratamento, usados para remoção de interferentes antes da análise, podem resultar em uma perda de certos tipos de fenóis. Conseqüentemente, despejos altamente contaminados podem requerer técnicas especializadas de filtração para a eliminação de interferentes e para a recuperação quantitativa de compostos fenólicos.
- 4.3 - Alguns dos principais interferentes podem ser eliminados por destilação, método que será dado no item 8.1.
- 4.4 - Agentes oxidantes, como cloro e os detetados pela liberação de iodo após acidificação, na presença de iodeto de potássio, são removidos imediatamente após a amostragem, pela adição de um excesso de sulfato ferroso ou arsenito de sódio. Se os

agentes oxidantes não forem removidos, os compostos fenólicos podem ser parcialmente oxidados, dando resultados baixos.

- 4.5 - Compostos sulfurados são removidos acidificando a amostra a pH menor do que 4,0 com ácido fosfórico, usando como indicador alaranjado de metila ou potenciômetro e aerando rapidamente por agitação antes da adição de sulfato de cobre. Isso eliminará as interferências de ácido sulfídrico e dióxido de enxofre.
- 4.6 - Óleos e alcatrões contém fenóis, de forma que uma extração alcalina é necessária antes da adição do sulfato de cobre. O pH da amostra é ajustado a 12-12,5 pela adição de pastilhas de hidróxido de sódio. O óleo e o alcatrão são extraídos da solução aquosa por tetracloreto de carbono. Eliminar a fase contendo óleo ou alcatrão. Qualquer excesso de tetracloreto de carbono na camada aquosa é removido por aquecimento em banho de água, em capela, antes de iniciar a fase de destilação.

5 PRESERVAÇÃO E ESTOCAGEM DAS AMOSTRAS

- 5.1 - Fenóis existentes nas concentrações usualmente encontradas nos despejos estão sujeitos à oxidação química e bioquímica. As amostras devem ser preservadas e estocadas, a menos que possam ser analisadas dentro de 4 horas após a amostragem.
- 5.2 - Acidificar a amostra a pH 4,0 com ácido fosfórico, usando alaranjado de metila como indicador ou um potenciômetro. Estando presentes ácidos sulfídrico ou dióxido de enxofre, aerar rapidamente ou agitar a amostra com cuidado.
- 5.3 - A oxidação bioquímica dos fenóis é inibida pela adição de 1,0 g de sulfato de cobre pentahidratado por litro de amostra, que deverá então ser mantida em local frio (5 a 10°C).
- 5.4 - Analisar a amostra, assim preservada e estocada, dentro de 24 horas após a amostragem.

6 APARELHAGEM

- 6.1 - Equipamento fotométrico para trabalho em 460 nm. Deve ser equipado com células de absorção permitindo caminhos óticos de 1 a 10 cm.
- 6.2 - Cadinho com disco sinterizado ou papel de filtro.
- 6.3 - Funis de separação de 1000 mL, tipo pera, com rolhas esmerilhadas de vidro e torneiras de teflon.