

DETERMINAÇÃO DE FERRO EM ÁGUA (MÉTODO POR EXTRAÇÃO)

Método

Esta Norma substitui e cancela a sua revisão anterior.

Esta Norma é a Revalidação da revisão anterior.

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 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."

CONTEC
Comissão de Normas
Técnicas

SC - 20
Técnicas Analíticas
de Laboratório

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.

PÁGINA EM BRANCO



Documents

Document Sharing Hub

PREFÁCIO

Esta Norma PETROBRAS N-1459 REV. B MAI/98 é a Revalidação da Norma PETROBRAS N-1459 REV. A AGO/80 não tendo sido alterado o seu conteúdo.

1 OBJETIVO

Este Método descreve a determinação colorimétrica de ferro total, dissolvido ou ferroso, por meio da ortofenantrolina.

2 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Os documentos relacionados a seguir são citados no texto e contêm prescrições válidas para a presente Norma.

APHA - Standard Method for the Examination of Water and Wastewater 14 ed.
Washington, D.C., 1975;
PETROBRAS [N-1351](#) - Água Reagente.

3 CONSIDERAÇÕES PRÉVIAS

O ferro em água normalmente está associado ao manganês, e ambos têm efeitos muito semelhantes. Do ponto de vista sanitário, pequenas quantidades de ferro e manganês não apresentam inconveniente algum. Em teor total acima de 0,3 ppm de ferro e manganês, entretanto, a água poderá produzir manchas de ferrugem nas instalações sanitárias e nos tecidos, além de provocar sabor acre-doce e adstringente, que pode ser detectado por muitas pessoas, a níveis de 1 a 2 ppm. O ferro age como incrustante, que à semelhança do cálcio e do magnésio, poderá precipitar da solução, formando incrustações e obstrução nas tubulações, daí sua restrição no caso de águas industriais. Em amostras filtradas de águas alcalinas de superfície, a concentração de ferro raramente atinge a 1 mg/ℓ. Muitas águas profundas ou águas ácidas de superfície, por outro lado, podem conter consideráveis teores de ferro. Em condições de redução, o ferro no estado ferroso, nas águas naturais, é relativamente solúvel. Na ausência de íons formadores de complexos, o íon férrico só é bastante solúvel em pH inferior a 5. Exposto ao ar ou sob a ação de oxidantes, o ferro passa ao estado férrico e pode hidrolizar para formar o óxido hidratado, insolúvel. Esta é a forma predominante do ferro na maioria das amostras de laboratório, a menos que elas sejam coletadas sob condições específicas, para evitar a oxidação. A forma de apresentação do ferro pode, também, sofrer alteração, como resultado do desenvolvimento de bactérias na amostra durante seu armazenamento ou transporte. Em resíduos ácidos, em pH inferior a 3,3, o íon férrico pode também ser solúvel. Portanto, o ferro em água pode estar tanto em solução verdadeira como em estado coloidal (que pode ser peptizado por matéria orgânica), na forma de complexos orgânicos ou inorgânicos de ferro, ou seja, na forma de partículas suspensas relativamente grosseiras. Além disso, pode-se apresentar como ferroso, férrico ou ambos. Sedimentos e argilas em suspensão podem conter ferro solúvel em ácido. Partículas de óxido de ferro são, muitas vezes, coletadas com amostras de água, como resultados de desgaste das tubulações. O ferro pode proceder das tampas de vedação dos recipientes.

4 ESCOLHA DO MÉTODO

Para águas naturais e tratadas, o método da ortofenantrolina é o mais aceito, pela confiabilidade dos seus resultados. Para baixas concentrações, os reagentes do grupo batofenantrolina têm sensibilidade quase que duas vezes superior à da ortofenantrolina. O dissulfonato de bantofenantrolina é capaz de detectar 1 micrograma por litro e não exige a extração por solvente. Na presença de interferentes existem dois métodos alternativos: o que emprega a tripiridina, com a etilenodiamina como agente complexante para substâncias interferentes, e o que usa éter diisopropílico, para extrair o ferro das substâncias interferentes. Ultimamente, o método espectrofotométrico de absorção atômica vem sendo preferido, por ser relativamente fácil e preciso. A precisão dos dados obtidos, para o ferro, num estudo de correlação do método de absorção atômica, deu resultados superiores aos dos métodos colorimétricos. É difícil distinguir-se, analiticamente, o ferro dissolvido do ferro em suspensão, porque, quando exposto ao ar, o ferro ferroso solúvel pode ser oxidado pelo oxigênio dissolvido e hidrolizado, em pH superior a 5, para íon férrico insolúvel. O ferro dissolvido poderia ser determinado por posterior análise de uma parte da amostra que tenha sido filtrada em membrana e acidificada imediatamente após ser colhida na fonte. Este processo está sujeito à oxidação do íon ferroso e hidrólise durante a filtração e tende a produzir resultados inferiores. Uma distinção quantitativa rigorosa entre íon férrico e ferroso pode ser obtida por um método especial, usando-se a batofenantrolina. Tanto a ortofenantrolina como os reagentes da tripiridina tendem a deslocar o equilíbrio férrico-ferroso solúvel para ferro-ferroso. O método sugerido tem aplicação limitada e exige uma grande quantidade de fenantrolina (razão molar do conjunto dos íons ferroso e férrico maior que 30). A amostra é estabilizada com ácido clorídrico, ao invés de ácido acético, por não proporcionar este último um pH suficientemente baixo para estabilizar o íon ferroso.

5 AMOSTRAGEM E ESTOCAGEM

Os métodos de coleta, estocagem e pré-tratamento das amostras devem ser planejados antecipadamente. O recipiente da amostra deve ser lavado com ácido e enxaguado com água. O valor da análise depende muito do cuidado tomado em se obter uma amostra representativa. O ferro, na água de poço ou em amostras coletadas em torneiras, pode variar em concentração e forma com a duração e vazão no processo de amostragem. Ao se tomar uma porção para análise, é preciso agitar vigorosamente a amostra, para se obter uma suspensão uniforme do ferro precipitado. Cuidados especiais devem ser tomados quando o ferro coloidal aderir às paredes do recipiente. Este problema será agravado se o recipiente for de plástico. Para uma determinação precisa do ferro total, deve-se usar, para amostragem, um recipiente de vidro em separado. A fim de se evitar depósito na parede do recipiente, é essencial que esta amostra seja tratada com ácido, na hora da coleta.

6 CAMPO DE APLICAÇÃO

O Método se aplica a determinações diretas de ferro de 0,02 a 4,0 ppm em águas naturais, tratadas ou industriais. Para concentrações mais elevadas, podem-se usar alíquotas convenientemente diluídas. A concentração mínima detectável é de 50 µg, com espectrofotômetro (510 nm), usando-se célula de 100 mm, ou com tubos de Nessler.

7 RESUMO

O ferro é totalmente solubilizado e reduzido ao estado ferroso, por ebulição com ácido clorídrico e cloridrato de hidroxilamina, e tratado com ortofenantrolina a pH 3,2 - 3,3. Três moléculas de ortofenantrolina complexam cada átomo de íon ferroso, formando um composto laranja-avermelhado. A solução colorida obedece à lei de Beer; sua intensidade não depende do pH, na faixa de 3 a 9, e é estável no mínimo por seis meses. O pH entre 2,9 e 3,5 assegura rápido aparecimento de cor na presença do excesso de ortofenantrolina. Se houver presença de compostos orgânicos em excesso, deve-se primeiramente proceder a uma digestão com H_2SO_4 , para destruí-los e, assim, assegurar completa dissolução do ferro. À solução resultante, adiciona-se HCl , até que ela fique entre 7 ou 8N em HCl . O ferro é então separado das substâncias interferentes, pela extração do $FeCl_3$ em éter isopropílico. Depois da extração do ferro em água, este é reduzido com hidroxilamina.

8 INTERFERÊNCIAS

Entre as substâncias interferentes estão os oxidantes fortes, cianetos, nitritos e fosfatos-polifosfatos mais que ortofosfatos-cromo, zinco, em concentrações dez vezes superiores à concentração do ferro, cobalto e cobre acima de 5 ppm e níquel acima de 2 ppm. Bismuto, cádmio, mercúrio, molibdato e prata precipitam a fenantrolina. Fervura inicial com ácido converte os polifosfatos a ortofosfatos e remove os cianetos e nitritos que de outra forma interfeririam. A adição de excesso de hidroxilamina eliminará erros causados por concentrações excessivas de reagentes oxidantes fortes. Na presença de íons metálicos interferentes é necessária quantidade maior de fenantrolina, para substituir a que estes interferentes consomem. Em concentrações excessivas de íons metálicos interferentes pode ser usado o método da extração. Se houver cor intensa ou muita matéria orgânica, deve-se evaporar a amostra, calcinar cuidadosamente o resíduo e, então, redissolvê-lo em ácido. A calcinação pode ser feita em cadinho de sílica, porcelana ou platina que tenham sido previamente fervidos durante 2 horas em ácido clorídrico 1:1.

9 APARELHAGEM

9.1 Fotômetro provido de filtro verde (transmitância máxima próxima de 510 nm) ou espectrofotômetro para uso a 510 nm. Em ambos os casos, utilizar células de 10 mm ou mais.

9.2 Tubos Nessler idênticos - forma alta de 100 ml

10 MATERIAIS DE VIDRO

Empregar os materiais convencionais de química analítica. Todos os vidros devem ser lavados com HCl concentrado e enxaguados com água, antes do uso, a fim de remover a película de óxido de ferro adsorvido, que, via de regra, está presente.