

DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FOSFORADOS EM ÁGUA

Método de Ensaio

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 seguí-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.

PREFÁCIO

Esta Norma PETROBRAS N-1588 REV.A AGO/99 é a Revalidação da Norma PETROBRAS N-1588 REV. Ø NOV/78, não tendo sido alterado o seu conteúdo.

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma descreve três métodos que fixam o modo de se proceder à determinação de compostos fosforados em água. A seleção de um deles vai depender do teor de fósforo, tipo de amostra e dos interferentes presentes na mesma.

Método “A” - método colorimétrico por redução com ácido ascórbico.

Método “B” - método colorimétrico por amino redução.

Método “C” - método colorimétrico pelo fosfomolibdovanadato.

1.2 Estes métodos se baseiam em reações específicas do íon ortofosfato. Para os 2 primeiros, entretanto, o esquema analítico apresentado na FIGURA A-1 do ANEXO A é usado para medir as várias formas de fósforo em água. As separações destas diferentes formas são analiticamente definidas, porém as diferenças entre elas foram selecionadas, com a finalidade de facilitar as interpretações apropriadas.

1.3 Esta Norma se aplica a determinações de compostos fosforados em água a partir da data de sua edição.

1.4 Esta Norma contém Requisitos Mandatórios e Práticas Recomendadas.

2 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Os documentos relacionados em 2.1 e 2.2 contêm prescrições válidas para a presente Norma.

2.1 Referência Normativa

ASTM D1193 - Specification for Reagent Water.

2.2 Bibliografia

ASTM – Standard Test Methods for Phosphorous in Water. *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, 1988. Part 23 – D515-88.

3 CONSIDERAÇÕES PRÉVIAS

3.1 Formas de Fósforo

A separação do fósforo em formas dissolvidas e recuperáveis, em água, depende de filtração através de uma membrana de 0,45 µm. Uma separação a grosso modo, porém reproduzível entre fósforo dissolvido e particulado, é feita, com uma filtração através de uma membrana com porosidade uniforme, não se podendo, contudo, assegurar que a separação tenha sido completa. A amostra deve ser filtrada logo que possível, após a amostragem, se o fósforo dissolvido tiver sido determinado, pois a razão fósforo dissolvido/particulado modifica-se com o tempo. O fósforo total recuperável inclui todas as formas de fósforo existentes em amostra não filtrada, agitada e aquecida na presença de ácido sulfúrico e persulfato de amônio.

3.1.1 Ortofosfato (A)

Somente o ortofosfato e quantidade desprezível de fósforo hidrolizável são dosados quando o ensaio é executado em amostra não digerida. Uma fração insignificante de fósforo hidrolizável pode ser convertido a ortofosfato pela adição do reagente ácido durante o ensaio, particularmente se a execução do mesmo é feita muito tempo após a adição do ácido.

3.1.2 Fósforo Hidrolizável + Ortofosfato (B)

Pela ebulição da amostra na presença de ácido, fósforo hidrolizável como meta-piro e tripolifosfato são convertidos a ortofosfato. A dosagem inclui estas formas de fósforo mais o ortofosfato presente na amostra não fervida e pequena quantidade de fósforo orgânico.

3.1.3 Fósforo Total (C)

A digestão da amostra com ácido-persulfato converte a ortofosfato todas as formas de fósforo, incluindo as orgânicas, exceto, possivelmente, certos fosfatos de metais pesados, presentes nos sedimentos.

3.2 Cálculo

O cálculo seguinte deve ser feito para as formas específicas de fósforo:

Fósforo orgânico = C - B;

Fósforo hidrolizável = B - A;

Fósforo particulado = (Fósforo total recuperável) - (Fósforo total dissolvido).

3.3 Seleção de Método

A seleção do método a ser usado na amostra específica de água depende principalmente do conteúdo de fósforo. Todas as formas de fósforo são dosadas tanto pelo método do ácido ascórbico como pelo método de amino redução (colorimétricos). Para concentrações mais baixas de fósforo, usa-se o método do ácido ascórbico. O método do fosfomolibdovanadato é aplicável em águas industriais contendo ortofosfato em concentrações acima de 0,5 mg/ℓ, como fósforo.

4 MÉTODO “A” (ÁCIDO ASCÓRBICO)

4.1 Campo de Aplicação

Este método é mais específico para formas de compostos de fósforo em águas de superfície, industriais, de salinas, e de despejos domésticos e industriais. É usado na faixa de 0,01 mg/ℓ a 0,5 mg/ℓ de fósforo, sendo a medida fotométrica feita a 880 nm em células de 20 mm a 25 mm. Altas concentrações podem também ser determinadas por diluição da amostra ou efetuando a medida entre 625 nm e 650 nm.

4.2 Resumo

4.2.1 O molibdato de amônio e o tartarato de potássio e antimônio reagem com os ortofosfatos, para formar o complexo antimonofosfomolibdato; este é reduzido pelo ácido ascórbico, para formar o complexo azul de molibdênio. A intensidade da cor é proporcional à concentração de fósforo.

4.2.2 Embora o ensaio seja específico para ortofosfatos, outros compostos fosforados podem ser convertidos às formas reativas, pelos vários pré-tratamentos prescritos no método.

4.3 Interferências

4.3.1 Valores até 50 mg/ℓ do íon férrico, 10 mg/ℓ de cobre e 10 mg/ℓ de sílica não interferem no ensaio. Altas concentrações de sílica causam interferências positivas em toda a faixa do ensaio como se segue: para 20 mg/ℓ, tem-se uma elevação de 0,005 mg/ℓ de fósforo, para 50 mg/ℓ, de 0,015 mg/ℓ, e para 100 mg/ℓ, de 0,025 mg/ℓ. Concentrações de cloreto de sódio da ordem de 20% causam erro em torno de 1%.

4.3.2 O arsênico é determinado similarmente ao fósforo e deve ser levado em consideração quando presente em maiores concentrações que as desse elemento. Interferências de nitrito ou sulfeto podem ser eliminadas pela adição de excesso de água de bromo ou solução saturada de permanganato de potássio.

4.4 Aparelhagem

4.4.1 Fotômetro

Pode ser usado espectrofotômetro adequado para medidas a 880 nm, provido de células de caminho ótico de 20 mm ou mais. A cor pode ser também medida entre 625 nm a 650 nm, em espectrofotômetro ou fotômetro de filtro, porém com sensibilidade três vezes menor.

4.4.2 Lavagem do Material de Vidro

Todo o material de vidro usado na determinação deve ser lavado com ácido clorídrico quente 1:3 e enxaguado com água. Detergentes comerciais não devem ser usados para limpar o material de vidro.

4.5 Reagentes

Todos os reagentes aqui mencionados são de grau p.a. e qualquer referência a água se entende como água reagente (conforme norma ASMT D1193).

4.5.1 Persulfato de Amônio

Cristais de persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

4.5.2 Reagente Combinado

Duas maneiras alternativas são dadas abaixo para a preparação desta solução relativamente instável; a escolha é opcional.

4.5.2.1 Preparação da mistura seca:

a) mistura reagente:

- fazer cuidadosamente uma mistura seca, da 6,0g de molibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 5,3g de ácido ascórbico e 0,14 g de tartarato de potássio e antimônio $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}]$;
- alguns grânulos podem ser triturados antes da pesada, particularmente o sal de antimônio, mas a mistura não;
- a mistura, quando guardada em um frasco âmbar hermeticamente fechado, permanece estável por 3 a 6 meses;
- desprezar a mistura quando ela produzir um ensaio em branco significativo;

b) ácido sulfúrico (7:93):

- adicionar vagarosamente 70 ml de H_2SO_4 (H_2SO_4 , $d = 1,84$) em cerca de 800 ml de água;
- resfriar à temperatura ambiente e diluir para um litro com água;

c) reagente combinado:

- dissolver de 0,9 g a 1,1 g da mistura reagente em 100 mL de H_2SO_4 7:93;
- o reagente é estável por uma semana, se conservado a 4 °C, ou pode ser preparado de acordo com as necessidades.

4.5.2.2 Preparação da solução mistura

a) solução de molibdato de amônio 40 g/L:

- dissolver 20 g de molibdato de amônio em 500 mL de água;
- estocar a solução em frasco plástico a 4 °C;

b) solução de tartarato de antimônio e potássio 2,74 g/L:

- dissolver 1,37 g de tartarato de antimônio e potássio em torno de 400 mL de água e completar para 500 mL;
- estocar a solução em frasco de vidro com rolha esmerilhada;

c) solução de ácido ascórbico 17,6 g/L:

- dissolver 1,76 g de ácido ascórbico em 100 mL de água;
- a solução é estável por uma semana, se preparada com água que não contenha mais que traços de metais pesados e seja estocada a 4 °C;

d) ácido sulfúrico (7:43):

- adicionar vagarosamente 70 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , $d = 1,84$) a cerca de 400 mL de água;
- resfriar a solução à temperatura ambiente e diluir a 500 mL com água;

e) reagente combinado:

- misturar as soluções mencionadas nos quatro itens anteriores, resfriadas à temperatura ambiente, na seguinte ordem e volumes, agitando bem a solução antes da adição de cada reagente: 50 mL de H_2SO_4 7:43, 5 mL de solução de tartarato de antimônio e potássio, 15 mL de solução de molibdato de amônio e 30 mL de solução de ácido ascórbico;
- se houver turvação, agitar a solução e deixar em repouso por alguns minutos, até seu desaparecimento, antes de usar;
- o reagente é estável por uma semana, se estocado a 4 °C; desta maneira, deve-se preparar a solução de acordo com as necessidades.

4.5.3 Solução Indicadora de Fenolftaleína (5 g/L)

Dissolver 0,5 g de fenolftaleína em uma mistura de 50 mL de álcool etílico ou isopropílico e 50 mL de água.

4.5.4 Solução-Padrão de Fósforo (1 mL = 0,0025 mg de P)

Preparar primeiro uma solução-estoque (1 mL = 0,05 mg de P), pela dissolução de 0,2197 g de fósforo diácido de potássio (KH_2PO_4), secado por 1 hora em uma estufa, a 105 °C, em água, e diluir a solução a exatamente 1 L com água. Preparar a solução-padrão pela diluição de 50 mL da solução-estoque a exatamente 1 L com água. Cada mL da solução-padrão contém 0,0025 mg de fósforo.