

ÁGUA – DETERMINAÇÃO DE SULFETO

Método de Ensaio

Esta Norma substitui e cancela a sua revisão anterior.

Toda esta Norma foi alterada em relação à 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-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."

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.

1 OBJETIVO

Esta Norma prescreve uns métodos para determinação titulométrica e colorimétrica de sulfeto total e sulfeto dissolvido em águas naturais, de abastecimento, industriais e residuais.

2 CAMPO DE APLICAÇÃO

2.1 O método titulométrico aplica-se para determinações de sulfeto em concentrações acima de 1 mg/L, desde que sejam eliminados os interferentes e evitada a perda de sulfeto.

2.2 O método colorimétrico do azul de metileno aplica-se para determinações de sulfeto entre 0,1 e 20 mg/L.

3 RESUMO DOS MÉTODOS

3.1 Método Titulométrico

O sulfeto, presente na amostra, reage com o iodo em ácido, sendo oxidado a enxofre. O iodo remanescente é determinado por titulação com tiosulfato de sódio, em presença de amido.

3.2 Método Colorimétrico do Azul de Metileno

O sulfeto, presente na amostra, reage com a solução de ácido amino-sulfúrico, na presença de cloreto férrico, fornecendo uma coloração azul devido à formação do azul de metileno. A intensidade da cor, proporcional à concentração de sulfeto, é medida por espectrofotometria.

4 DEFINIÇÕES

Para efeito desta Norma são adotadas as seguintes definições:

4.1 Sulfetos Totais

Sulfetos constituídos por H_2S dissolvido, HS^- dissolvido e sulfetos metálicos do material em suspensão, solúveis em meio ácido. O íon S^{2-} é desprezível, constituindo menos do que 0,5% dos sulfetos solúveis em pH 12, e menos do que 0,05% em pH 11. Os sulfetos de cobre e de prata são tão insolúveis que não são detectados pelos procedimentos analíticos e podem ser desprezados para efeito prático.

4.2 Sulfetos Dissolvidos

Sulfetos que Permanecem na amostra após remoção do material em suspensão, por floculação e sedimentação.

5 SIGNIFICADO E USO

5.1 O sulfeto está freqüentemente presente em águas subterrâneas, especialmente em fontes quentes, sendo comum em águas residuais, como resultado da decomposição da matéria orgânica, algumas vezes de despejos industriais, principalmente pela redução bacteriológica do sulfato.

5.2 Despejos aquosos contendo sulfetos contaminam a atmosfera com gás sulfídrico, causando odores desagradáveis. O gás sulfídrico é muito tóxico e tem causado a morte de operadores em decantadores de esgotos. Ataca diretamente os metais e, indiretamente, provoca severa corrosão no concreto dos decantadores de esgotos, pois é oxidado biologicamente a ácido sulfúrico nas paredes das tubulações.

6 INTERFERENTES

6.1 Método Titulométrico

6.1.1 O método iodimétrico sofre interferência de quaisquer substâncias redutoras que reajam com o iodo, incluindo tiosulfato, sulfito e diversos compostos orgânicos, tanto sólidos como dissolvidos.

6.1.2 Sulfetos insolúveis em meio ácido não são determinados.

6.2 Método Colorimétrico do Azul de Metileno

6.2.1 Agentes redutores fortes interferem nos ensaios colorimétricos, por inibição da cor azul. O tiosulfato, em concentrações acima de 10 mg/L, pode retardar a formação da cor ou impedi-la totalmente. O iodeto, normalmente presente em águas produzidas junto com o petróleo, pode diminuir a cor desenvolvida, se sua concentração exceder a 2 mg/L. Estes agentes redutores podem ser removidos por precipitação do sulfeto como sulfeto de zinco e separação do sobrenadante que contém os interferentes.

6.2.2 O sulfeto, por si só, impede a reação, quando em concentração na faixa de algumas centenas de mg/L. Ensaia qualitativamente, pelo método do antimônio (item 11.2.1), os despejos industriais que provavelmente contenham sulfeto, mas não desenvolvem a coloração azul, para evitar resultados falso—negativos. Amostras com concentrações de sulfeto superiores a 100 mg/L, devem sofrer diluição, de modo a eliminar esta interferência.

6.2.3 Ferrocianetos produzem coloração azul, interferindo, portanto, positivamente

6.2.4 Sulfetos insolúveis em, ácido, tais como, o sulfeto de cobre e o sulfeto de prata, não são determinados.

6.3 Pré-Tratamento da Amostra para Remover Interferentes ou Concentrar Sulfetos

Para concentrar sulfetos ou para remover sulfitos, tiosulfatos, iodetos e alguns interferentes solúveis, precipitar os sulfetos como sulfeto de zinco, acidificar com ácido sulfúrico concentrado e, com auxílio de um gás de arraste, fixar o sulfeto em um outro frasco contendo acetato de zinco, conforme item 11.3.

7 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

7.1 Foi baseada no Standard Methods - 16th Edition - 1985.

7.2 Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

PETROBRAS [N-1351a](#) - Água Reagente;

PETROBRAS [N-2350](#) - Classificação, Armazenamento Temporário e Transporte de Resíduos Industriais e Comerciais;

ACS - American Chemical society Specifications - COMMITTEE ON ANALYTICAL REAGENTS.

8 PRECAUÇÕES DE SEGURANÇA E COM O MEIO AMBIENTE

8.1 Antes de iniciar qualquer manuseio com reagentes, materiais e equipamentos, consultar e aplicar os procedimentos apropriados de segurança e de operação dos equipamentos e das aparelhagens.

8.2 O descarte de produtos de laboratórios deve seguir a legislação ambiental vigente e a norma PETROBRAS [N-2350](#).

8.3 O ANEXO A contém algumas informações de segurança referentes aos reagentes a serem utilizados pelos métodos.

9 APARELHAGENS E MATERIAIS

9.1 Método Titulométrico

9.1.1 Frascos de vidro, com rolha esmerilhada, de 100, 300, 500 e 1000 mL de capacidade.

9.1.2 Frascos lavadores de gás de forma alta, com junta esmerilhada e com capacidade de 250 ou 500 mL.

9.1.3 Balões volumétricos de 500 e de 1000 mL de capacidade.

9.1.4 Funil de separação de 100 mL de capacidade.

9.1.5 Tubo de látex com diâmetro interno de aproximadamente 5 mm.

9.1.6 Erlenmeyer de 500 mL de capacidade.

9.1.7 Bureta graduada de vidro neutro, com torneira de politetrafluoretileno (TEFLON) e 50 mL de capacidade.

9.1.8 Balão de fundo chato com capacidade de 500 mL.

9.1.9 Funil de filtração.

9.1.10 Papel de filtração rápida.

9.1.11 Frasco Kitasato.

9.1.12 Vácuo.

9.2 Método Colorimétrico

9.2.1 Frascos de vidro, com rolha esmerilhada, de 100, 300, 500 e 1000 mL de capacidade.

9.2.2 Frascos lavadores de gás de forma alta, com junta esmerilhada e com capacidade de 250 ou 500 mL.

9.2.3 Balões volumétricos de 500 e de 1000 mL de capacidade.

9.2.4 Funil de separação de 100 mL de capacidade.

9.2.5 Tubo de látex com diâmetro interno de aproximadamente 5 mm.

9.2.6 Espectrofotômetro de absorção molecular, para operar em 625 nm, provido de cubetas de 10 mm de caminho ótico (NOTA 1).

Nota 1: Alternativamente, pode-se usar um fotômetro de filtro adequado para leituras na faixa de 600 e 700 nm.

9.2.7 Balão de fundo chato com capacidade de 500 mL.

9.2.8 Funil de filtração.

9.2.9 Papel de filtração rápida.

9.2.10 Frasco Kitasato.

9.2.11 Vácuo.

9.2.12 Balão volumétrico de 100 mL.

10 REAGENTES, SOLVENTES e SOLUÇÕES

Todos os reagentes devem ser de grau p.a., equivalente à especificação ACS. Qualquer referência a água deve ser entendida como água reagente tipo II, conforme norma PETROBRAS [N-1351a](#).

10.1 Método Titulométrico

10.1.1 Solução de Hidróxido de Sódio 6 N

Dissolver 240 g de hidróxido de sódio (NaOH) em água e diluir a 1000 mL.

10.1.2 Solução de Cloreto de Alumínio 6 N

Dissolver 100 g de cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 144 mL de água (NOTA 2).

Nota 2: Devido ao cloreto de alumínio ser higroscópico, recomenda-se que o conteúdo do frasco deste reagente seja totalmente utilizado.

10.1.3 Solução de Acetato de Zinco 2 N

Dissolver 220 g de acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em aproximadamente 870 mL de água e avolumar para 1000 mL.

10.1.4 Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado.

10.1.5 Gás de Arraste

Utilizar nitrogênio (N_2).

10.1.6 Solução de Dicromato de Potássio 0,025 N

Dissolver 1.226g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), previamente seco a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 2 h, em água e avolumar a 1000 mL.

10.1.7 Solução de ácido salicílico a 1,25 g/L ou tolueno.

10.1.8 Iodeto de potássio (KI).

10.1.9 Iodo (I_2).

10.1.10 Solução de Iodo 0,025 N

Dissolver 20 a 25 g de iodeto de potássio (KI) em cerca de 100 mL de água e adicionar 3,2 g de iodo. Após dissolução, avolumar a 1000 mL com água. Padronizar por titulação com solução de tiosulfato de sódio, utilizando solução indicadora de amido.

10.1.11 Solução Indicadora de Amido

Preparar uma pasta com 5 g de amido solúvel em quantidade mínima de água e adicioná-la a 800 mL de água fervendo, agitando sempre. Diluir a 1000 mL, deixar ferver por alguns minutos e manter em repouso por uma noite, coberto. Usar o sobrenadante, preservando-o com algumas gotas de solução de ácido salicílico a 1,25 g/L ou tolueno.

10.1.12 Solução-Estoque de Tiosulfato de Sódio 0,10 N

Dissolver 24,82 g de tiosulfato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em água recentemente fervida e resfriada. Preservar pela adição de 5 mL de clorofórmio ou 1,5 mL de solução de hidróxido de sódio 6 N e avolumar a 1000 mL.