



PE-2P&D-02104 Versão @

Padrão CANCELADO

ÁGUA E FLUIDOS AQUOSOS - DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE

Gerido por CENPES/PDIDMS/PPL/LABQ

CADASTROTipo

PE - Padrão de Execução

Nível

Nível 2 - Área / Gerência Executiva

Sigla

P&D

Abrangência desse Padrão

CENPES - Pesquisa e Desenvolvimento

Aprovador

CENPES/PDIDMS/PPL/LABQ

ANP

Não

Outros FiltrosInstalaçãoPalavras-chave

Água; Fluido

Escopo da Certificação/Sistema de GestãoRequisitoMacroprocesso

Gerir Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Processo

Realizar ensaios de química analítica

Responsável Padronização

RH/DO/CLTG

VALIDAÇÃO**Padrão entrou em validação em . Prazo para validação: dias (até)**

Nome	Status	Data da Validação
------	--------	-------------------

1. OBJETIVO

Estabelecer 2 métodos de ensaio para determinar a alcalinidade em água e outros fluidos aquosos: método A - titulação potenciométrica com registro da curva de titulação; método B - titulação potenciométrica ou com indicador:

2. ABRANGÊNCIA

Este padrão se aplica ao laboratório de Eletroanálise da Gerência de Química - Cenpes.

O método "A" é o mais preciso e exato. É usado para determinar a alcalinidade através de uma curva de titulação potenciométrica que define pontos de inflexão.

O método "B" é usado para determinar a alcalinidade em relação a um ponto final preestabelecido, baseado na mudança de cor de um indicador, ou em relação ao ponto final equivalente medido por um potenciômetro, sendo que este deve ser, preferencialmente, utilizado, uma vez que a titulação com indicador é mais suscetível à ação de interferentes

3. DESCRIÇÃO

Os resultados de alcalinidade são geralmente utilizados para a identificação de fluidos de formação, avaliação e controle de processos de corrosão, incrustação e poluição.

Nos 2 métodos, os íons hidroxila presentes na amostra, provenientes de dissociação ou hidrólise, são neutralizados por titulação com solução-padrão de ácido.

3.1. Pureza dos reagentes

3.1.1. Todos os reagentes devem ser de grau p.a., com especificação equivalente à ACS.

3.1.2. Qualquer referência à água deve ser entendida como destilada ou deionizada, isenta de gás carbônico e com pH compreendido entre 6,2 e 7,2, a 25 °C.

3.2. Amostragem e preservação da amostra

3.2.1. Coletar a amostra em frasco de vidro ou plástico, com preenchimento da capacidade total do frasco utilizado.

3.2.2. Armazenar o recipiente ao abrigo da luz e à temperatura de 4 °C.

3.2.3. Analisar a amostra no prazo de 24 horas.

Nota: Se não for possível realizar o ensaio no prazo de 24 horas, informar o intervalo de tempo entre a coleta e a análise, respeitando o prazo máximo de 14 dias e as condições necessárias de armazenamento.

3.3 Método A - Titulação potenciométrica com registro da curva de titulação

3.3.1 Resumo

O método consiste em uma titulação potenciométrica de neutralização, com o acompanhamento contínuo da mudança do pH da amostra pela adição de ácido. A alcalinidade é determinada através dos pontos de inflexão da curva de titulação obtida.

3.3.2 Interferências

Matéria oleosa, sabões, sólidos em suspensão, materiais residuais ou que promovam efeito tampão, algumas vezes encontrados na amostra, podem interferir na medida do pH. A formação de precipitado durante a titulação pode tornar inerte o eletrodo de vidro, aumentando os resultados obtidos.

Matéria oleosa, sólidos em suspensão e materiais residuais devem ser removidos da amostra por filtração, embora alguns destes componentes apresentem características ácido-base que influenciam na alcalinidade da amostra.

3.3.3. Aparelhagem e Material

Potenciômetro, titroprocessador ou potenciôgrafo equipado com eletrodo combinado de pH ou par de eletrodos vidro/referência (Ag/AgCl ou calomelano).

3.3.4. Reagentes

Solução de ácido clorídrico 0,1 N.

Nota: Pode ser utilizada, alternativamente, solução de ácido sulfúrico.

3.3.5 Preparo

Medir 8,30 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl, d=1,19), transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 000 mL, contendo cerca de 100 mL de água, avolumar, agitar bem e

guardar num recipiente de vidro.

Nota: Para preparar soluções de HCl com outras normalidades, utilizar os volumes apresentados na TABELA 1.

TABELA 1 - INFORMAÇÕES PARA O PREPARO DE SOLUÇÕES DE HCl

Normalidade Requerida	Volume em mL de HCl a ser diluído a 1 000 mL
0,02	1,7
0,04	3,3
0,10	8,3

3.3.5.1. Padronização da Solução de HCl 0,1 N com Carbonato de Sódio (Na_2CO_3)

- secar 2 g a 4 g de carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3) em uma cápsula ou cadinho de platina a 250 °C, durante 4 horas, ou utilizar balança com sistema de secagem;
- deixar esfriar em dessecador;
- pesar 0,05 g de carbonato de sódio seco, com precisão de 0,0001 g;
- transferir quantitativamente para um béquer de 100 mL;
- adicionar 50 mL de água, agitar para dissolver o sal e titular potenciométricamente com a solução de ácido clorídrico (ver Nota); o ponto de inflexão que corresponde à completa titulação dos sais do ácido carbônico deve ser muito próximo ao pH 3,9.

Nota: Titular, alternativamente, com indicador.

3.3.5.2 Cálculo

Calcular a normalidade da solução de HCl como segue:

$$N = m / (0,053 \text{ V})$$

Onde:

N = normalidade da solução de HCl;

m = massa de Na_2CO_3 , em g;

V = volume consumido da solução de HCl, em mL.

3.3.6. Procedimento

3.3.6.1. Seguir os passos descritos nas alíneas abaixo:

calibrar o equipamento com soluções-tampão de pH 7,0 e 4,0;

pipetar 100 mL da amostra (ver Nota) para um béquer de 250 mL e mergulhar o(s) eletrodo(s) de modo a garantir que o diafragma

fique totalmente submerso e que o nível da solução eletrolítica (KCl 3 M) fique acima do nível da

amostra a ser analisada;

Nota: Antes de pipetar a amostra, caso esta apresente matéria oleosa, sólidos em suspensão e/ou materiais residuais, filtrá-la com papel de filtração rápida.

agitar a solução com bastão magnético, sem turbulência, para evitar a formação de bolhas de ar;

registrar o pH inicial da amostra;

dependendo do equipamento utilizado para a titulação da amostra, selecionar um dos procedimentos descritos para Titulação com Potenciógrafo ou Titroprocessador ou Titulação com Potenciômetro

3.3.6.2. Titulação com Potenciógrafo ou Titroprocessador

a) titular a amostra com solução de ácido 0,1 N até pH 2,0, com taxa de adição na ordem de 0,5 mL/min;

b) obter os valores de P e T a partir dos pontos de inflexão da curva de titulação, onde P é o volume de HCl consumido até o 1º ponto de inflexão (pH8,1) e T é o volume total de HCl consumido até o 2º ponto de inflexão (pH4,5);

c) submeter os valores de P e T à TABELA 3 para obter os volumes de solução de ácido consumidos na neutralização;

d) calcular a alcalinidade conforme apresentado no Capítulo 9 e reportar os resultados como hidroxila, carbonato e bicarbonato.

3.3.6.3. Titulação com Potenciômetro

a) titular a amostra com solução de ácido 0,02 N, em incrementos de 0,5 mL ou menor;

Nota: Se for necessário para a titulação da amostra utilizar um volume superior a 25 mL da solução 0,02 N, empregar uma solução de HCl mais concentrada.

b) após cada adição da solução de ácido, registrar o pH e o volume correspondente quando a mistura tiver alcançado o equilíbrio, o que é indicado por uma leitura constante;

Nota: O tempo de equilíbrio deve variar para diferentes amostras, sendo em alguns casos necessário um período de espera de até 30 segundos. Quando se desenvolve a curva de titulação, é particularmente importante alcançar as condições de equilíbrio.

c) para traçar a curva de titulação, lançar os volumes acumulados da solução de ácido adicionada à amostra, contra os valores de pH observados;

d) proceder conforme descrito nas alíneas b) e c) do procedimento para Titulação com Potenciógrafo ou Titroprocessador

3.4. Método B - Titulação potenciométrica ou com indicador

3.4.1 Resumo

O método consiste em uma titulação de neutralização a um pH preestabelecido, sendo o ponto final determinado potenciometricamente ou pela mudança de cor de um indicador. Este método é aplicável para uma determinação rápida e rotineira da medida de alcalinidade da amostra.

3.4.2. Interferências

A cor da amostra ou a formação de precipitado durante a titulação pode mascarar a mudança de cor do indicador. Materiais residuais e substâncias oxidantes ou redutoras, quando presentes nas amostras, podem interferir quimicamente reagindo com o indicador.

Matéria oleosa, sabões, sólidos em suspensão, materiais residuais ou que promovam efeito-tampão, algumas vezes encontrados nas amostras, podem interferir na medida do pH. A formação de precipitado durante a titulação pode tornar inerte o eletrodo de vidro, aumentando os resultados obtidos.

Matéria oleosa, sólidos em suspensão e materiais residuais devem ser removidos por filtração, embora alguns destes componentes apresentem características ácido-base que influenciam na alcalinidade da amostra.

3.4.3. Aparelhagem e Material

Potenciômetro ou titroprocessador equipado com eletrodo combinado de pH ou par de eletrodos vidro/referência (Ag/AgCl ou calomelano).

3.4.4. Reagentes

3.4.4.1 Indicador Verde Bromocresol 0,1 %

Dissolver 0,1 g de verde bromocresol em aproximadamente 10 mL de álcool etílico e avolumar a 100 mL com água.

3.4.4.2 Indicador Vermelho de Metila 0,1 %

Dissolver 0,1 g do indicador em 30 mL de álcool etílico e avolumar a 100 mL com água.

3.4.4.3 Indicador Fenolftaleína 1 %

Dissolver 1,0 g do indicador em 50 mL de álcool etílico (95 %) e avolumar a 100 mL com água.

3.4.4.4 Solução-Padrão de Ácido Clorídrico 0,02 N

Nota: Pode ser utilizado, alternativamente, solução-padrão de ácido sulfúrico.

3.4.4.5. Preparo

Medir 8,30 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl, d=1,19), transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 000 mL, contendo cerca de 100 mL de água, avolumar, agitar bem e guardar num recipiente de vidro.

Nota: Para preparar soluções de HCl com outras normalidades, utilizar os volumes apresentados na TABELA 1.

3.4.4.5.1 Padronização da Solução de HCl 0,02 N com Carbonato de Sódio (Na_2CO_3)

- a) pesar, com precisão de 0,0001 g, 0,02 g de Na_2CO_3 seco [(ver alínea a)] do item 3.3.5.1.) e transferir, quantitativamente, para um erlenmeyer de 250 mL;
- b) adicionar 50 mL de água, agitar para dissolver o sal e adicionar 2 gotas de solução do indicador vermelho de metila 0,1 %;
- c) titular com a solução de ácido clorídrico 0,02 N, até aparecer uma cor vermelha;
- d) ferver a solução cuidadosamente, para evitar perdas, até desaparecer a cor;
- e) continuar a titulação, alternando a adição de ácido clorídrico e a fervura, de modo que uma tênue cor vermelha permaneça estável no aquecimento posterior.

Nota: Titular alternativamente utilizando potenciômetro ou titroprocessador.

3.4.4.6 Procedimento

3.4.4.6.1 Titulação com Potenciômetro ou Titrôprocessador

Seguir os passos descritos nas alíneas abaixo:

calibrar o equipamento com soluções-tampão de pH 7,0 e pH 4,0;

pipetar 100 mL da amostra (ver Nota) para um béquer de 250 mL, ou para um erlenmeyer de 250 mL e mergulhar o(s) eletrodo(s)

de modo a garantir que o diafragma fique totalmente submerso e que o nível da solução eletrolítica (KCl 3 M) fique acima do nível da amostra a ser analisada;

Nota: Antes de pipetar a amostra, filtrá-la com papel de filtração rápida, caso ela apresente matéria oleosa, sólidos em suspensão e/ou materiais residuais.

agitar a solução com bastão magnético, sem turbulência, para evitar a formação de bolhas de ar;

titular a amostra com solução de ácido clorídrico 0,02 N (ver Nota) até pH 8,1 e registrar o volume consumido (P) neste pH;

Nota: Se for necessário usar para a titulação da amostra um volume superior a 25 mL de solução 0,02 N, tomar alíquotas menores ou utilizar uma solução mais concentrada.

prosseguir a titulação até pH 4,5 e registrar o volume de ácido acumulado (T) neste pH; submeter os valores de P e T à TABELA 3 para obter os volumes da solução de ácido consumidos na neutralização; calcular a alcalinidade conforme apresentado no item 9, reportando os resultados como hidroxila, carbonato e bicarbonato.

3.4.4.6.2 Titulação com Indicador

Seguir os passos descritos a abaixo:

- a) pipetar 100 mL da amostra (ver Nota do 2º passo no item 3.4.4.6.1) para um erlenmeyer de 250 mL;
- b) adicionar de 3 gotas a 5 gotas do indicador fenolftaleína e titular a amostra com solução de HCl 0,02 N (ver Nota da alínea a) do item 3.3.6.3.) até o ponto de viragem do indicador em torno de pH 8,1 (ver TABELA 2) e registrar o volume de ácido consumido (P) neste pH;
- c) Adicionar de 3 gotas a 5 gotas do indicador com ponto de viragem em torno de pH 4,5 selecionado de acordo com a TABELA 2; prosseguir a titulação e registrar o volume total de ácido acumulado (T) até o ponto de viragem do indicador;
- d) submeter os valores de P e T à TABELA 3 para obter os volumes consumidos na neutralização; calcular a alcalinidade conforme apresentado no Capítulo 9 e reportar os resultados como hidroxila, carbonato e bicarbonato.

TABELA 2 - INFORMAÇÕES SOBRE INDICADORES

Indicador	Faixa de pH	Mudança de Cor	Cor no Ponto de Viragem
fenolftaleína	8 a 10	incolor-vermelho	rosa
vermelho de metila	4,2 a 6,3	rosa-amarelo	laranja
verde de bromocresol	3,8 a 5,4	amarelo-azul	verde

3.4.5 CÁLCULO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

3.4.5.1 Cálculo

Utilizar a TABELA 3 para obtenção dos volumes relativos à neutralização dos ânions hidroxila,

carbonato e bicarbonato. Calcular seus teores na amostra, segundo as equações apresentadas a seguir, e reportar os resultados abaixo de 1 000 mg/L com 2 algarismos significativos e os acima de 1 000 mg/L com 3 algarismos significativos.

TABELA 3 - RELAÇÕES DE VOLUMES PARA CÁLCULOS DA ALCALINIDADE

P e T	Volumes de Solução-Padrão de Ácido Correspondentes aos Ânions
	Hidroxila (OH ⁻)Carbonato (CO ₃ ⁼)Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)
P zero	zerozeroT
P 1/2 T	zero2PT - 2P
P 1/2 T	zero2Pzero
P 1/2 T	2P - T2 (T-P)zero
P T	Tzerozero

$$\text{mg/L de OH}^- = \frac{V \cdot N \cdot 17 \cdot 1000}{V1}$$

$$\text{mg/L de CO}_3 = \frac{V \cdot N \cdot 30 \cdot 1000}{V1}$$

$$\text{mg/L de HCO}_3^- = \frac{V \cdot N \cdot 61 \cdot 1000}{V1}$$

Onde:

V = volume de ácido obtido através da TABELA 3, em mL;

N = normalidade da solução-padrão de ácido;

V1 = volume da amostra, em mL;

P = volume de HCl consumido até o 1º ponto de inflexão (pH 8,1);

T = volume total de HCl acumulado até o 2º ponto de inflexão (pH 4,5).

3.4.5.2 Interpretação dos Resultados

No ANEXO A estão apresentadas algumas considerações necessárias à interpretação dos resultados de análise obtidos a partir dos procedimentos descritos.

3.4.6 Precisão

Ainda não se dispõem de dados suficientes para avaliar a precisão deste método.

3.5. Conteúdo do campo Autoridade e Responsabilidade

Atividade	Responsabilidade	Autoridade
-----------	------------------	------------

Executar o Ensaio	Técnico Químico	Técnico ou Responsável Técnico do Laboratório
Verificar o Ensaio	Técnico Químico	Técnico ou Responsável Técnico do Laboratório
Liberar o Resultado do Ensaio	Técnico Químico	Técnico ou Responsável Técnico do Laboratório

3.6. Considerações relativas ao meio ambiente

Os resíduos e efluentes gerados devem ser acondicionados em uma bombona, descartados e gerenciados conforme os padrões:

- PE-2P&D-02465 – Descarte de Resíduos Químicos
- PP-2P&D-00092 – Plano de Gerenciamento de Resíduos do Cenpes
- PE-2P&D-02462 - Descarte de Solventes, Soluções, Ácidos e Resíduos dos Laboratórios da Química.

3.7. Considerações relativas a saúde e segurança

Na tabela a seguir, encontram-se relacionados os equipamentos de segurança e quando estes devem ser utilizados:

Material de Segurança	Quando utilizar
Luvas	Manuseio das amostras, padrões e produtos químicos
Máscara	Manuseio das amostras, padrões e produtos químicos
Óculos de segurança	Manuseio das amostras, padrões e produtos químicos

Deve-se realizar a análise em capela de exaustão.


- Ao armazenar os reagentes nos laboratórios observar os procedimentos do PE-2P&D-02471 – Segurança no Armazenamento e Movimentação de Produtos Químicos.
- Para utilização de Equipamentos de Proteção Individual, seguir as orientações apresentadas no padrão PP-2P&D-00086 – Gerenciamento de Equipamentos de Proteção Individual.
- Para uso de Equipamentos de Proteção Respiratória, seguir as orientações apresentadas no padrão PP-2P&D-00082 – Programa de Proteção Respiratória.

4. REGISTROS

Registro	Quem Registra	Local de Arquivamento	Como Indexar	Tempo Mínimo de Retenção
Resultado do Ensaio	Técnico Químico	Pasta de resultados e computador via SCAD	Nº de amostra no SCAD/Cronológico	3 anos

5. DEFINIÇÕES

Alcalinidade	- Capacidade quantitativa do meio aquoso de reagir com íons hidrogênio
Alcalinidade Fraca	- correspondente à presença de bases fracas como bicarbonatos e ânions orgânicos, tais como acetatos e formiatos
Alcalinidade Forte	- Alcalinidade correspondente à presença de bases fortes como hidróxidos, carbonatos, sulfetos, boratos, silicatos e fosfatos
Autoridade	- Atribuição de aprovar ou decidir
Responsabilidade	- Atribuição de executar ou providenciar a execução
PE	- Padrão de Execução
SCAD	- Sistema de Controle de Análise

As abreviaturas referentes às unidades organizacionais do CENPES encontram-se descritas no SINPEP/Administração do SINPEP/Órgãos. <Link inválido> 

6. REFERÊNCIAS

ASTM D 1067 - 92	- Standard Test Method for Acidity or Alkalinity of Water
API RP 45	- Recommended Practice for Analysis of Oil Field Waters
ACS	- American Chemical Society Specification - Committee on Analytical Reagents

ANEXO A - CONSIDERAÇÕES SOBRE ALCALINIDADE FORTE E FRACA EM FUNÇÃO DO pH INICIAL DA AMOSTRA

A-1 AMOSTRA COM $pH \geq 8$

A-1.1 O pH 8 indica a ausência de alcalinidade forte. Para algumas amostras é observada na curva de titulação uma pequena inflexão próxima ao pH entre 6 e 7, que sugere a presença de ânions orgânicos.

A-1.2 O volume do ácido consumido até a 1ª inflexão (pH entre 6 e 7) corresponde à neutralização de ânions de ácidos orgânicos.

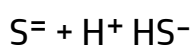
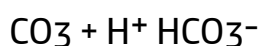
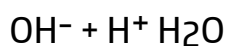
A-1.3 Usualmente, a alcalinidade fraca é calculada a partir do volume de ácido consumido até a 2ª inflexão (pH entre 3,5 e 4,5) e reportada como bicarbonato.

A-1.4 Para se obter um valor mais próximo do teor de bicarbonato real da amostra, considerar no cálculo o volume gasto entre a 1ª e a 2ª inflexão. A presença da espécie HS^- contribui para aumentar este valor.

A-2 AMOSTRA COM pH 8

A-2.1 O pH 8 indica a presença de alcalinidade forte. Neste caso são sempre observadas duas inflexões na curva de titulação.

A-2.2 O volume de ácido consumido até a 1ª inflexão corresponde basicamente à neutralização dos íons hidroxila e à neutralização parcial (50 %) do carbonato e sulfeto conforme as seguintes reações:



A-2.3 A 2ª inflexão corresponde à neutralização das espécies HCO_3^- , HS^- e ânions orgânicos.

A-2.4 É comum reportar os valores de alcalinidade forte como hidroxila e/ou carbonato e de

alcalinidade fraca como bicarbonato. A concentração dos demais íons pode ser determinada empregando métodos específicos. A contribuição destes íons no valor de alcalinidade pode ser calculada estequiometricamente.

HISTÓRICO

Data	Ação
18/07/2017 14:22:54	Sandra Machado de Andrade/BRA/Petrobras - Criou o documento
24/07/2017 11:20:36	Ana Paula Oliveira Castro/BRA/Petrobras - Enviou para o Gestor: Flavio Alves Zuim/BRA/Petrobras
24/07/2017 16:08:29	Flavio Alves Zuim/BRA/Petrobras - Aprovou o documento e ele se tornou "Ativo".
27/12/2017 12:57:30	Manoel Milla Dominguez/BRA/Petrobras - Alterou Macroprocesso/Processo
29/07/2021 16:34:17	NTFLN01/Srv/Petrobras - Cancelou o documento com o seguinte motivo: Padrão Cancelado por ter excedido o tempo máximo de Análise Crítica Pendente Permitido para a Abrangência.

SUMÁRIO DE REVISÕES

Revisão	Data	Descrição
A	24/07/2017	[23/10/2020 15:05:44] - O usuário SINPEP, Paulo Ricardo Meirelles de Freitas, executou a ação "Substituir Gestor e/ou Aprovador" a qual alterou o Gestor do padrão de CENPES/PDISO/QM para CENPES/PDIDMS/PPL/LABQ. [20/07/2017 10:30:53] - O usuário SINPEP, Michelle Bruna Santana Santos - PrestServ, executou a ação "Substituir Gestor e/ou Aprovador" a qual alterou o Aprovador do padrão de CENPES/PDISO/QM para CENPES/GTEC/GPPT. Solicitação(ões) de Revisão Aprovada: Sugestão: Atualização novo padrão SINPEP

0	28/03/2017	[28/03/2017 11:20:21] - Criado a partir da migração do Padrão PE-4CE-00725-0 na base SINPEP CENPES.
---	------------	---

ANÁLISE CRÍTICA

Data limite para análise
29 de abr de 2021

Análise crítica
Este padrão encontra-se em uso.

Responsável análise
SANDRA MACHADO DE ANDRADE

Data da análise crítica
29/07/2019

LISTA DE DISTRIBUIÇÃO

CENPES/GTEC/GPPT, CENPES/PDIDMS/PPL/LABQ

ÚLTIMA FOLHA DO PADRÃO
