

<u>Sumário</u>	Página
1 Objetivo .....	1
2 Normas Complementares .....	1
3 Definições .....	1
4 Condições Gerais .....	2
5 Condições Específicas .....	2
6 Inspeção .....	3
7 Aceitação e Rejeição .....	9
ANEXO .....	10

## 1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma fixa as condições exigíveis para sulfato ferroso utilizado no tratamento de água para abastecimento público.

1.2 O sulfato ferroso objeto desta Norma pode ser fornecido sob a forma cristalina ou em solução aquosa.

## 2 NORMAS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma poderá ser necessária a consulta às seguintes normas, em suas mais recentes edições:

- a) da ABNT  
EB-22 Peneiras para ensaio.
- b) da AWWA  
B 402 - Standard for Ferrous Sulfate.

## 3 DEFINIÇÕES

### 3.1 Sulfato Ferroso

É o produto hidratado proveniente da reação do ácido sulfúrico com ferro ou óxido ferroso, ou ainda, pode ser um sub produto de outros processos químicos.

#### 4 CONDIÇÕES GERAIS

##### 4.1 Aparência

O sulfato ferroso fornecido sob esta Norma deve ter aparência de limpo, livre de graxas ou óleos e de materiais estranhos.

##### 4.2 Acondicionamento

4.2.1 O sulfato ferroso sob a forma cristalina pode ser fornecido em sacos de papel multifolhas, à prova de umidade, em unidades de 50 kg, ou 25 kg, ou ainda sob outras formas de acondicionamento, sob acordo de fornecedor e comprador.

4.2.2 O sulfato ferroso em solução aquosa deve ser fornecido através de caminhão tanque, "containers", etc., de características construtivas específicas de modo a não alterar a qualidade do produto transportado.

##### 4.3 Identificação

Cada embalagem do produto deve portar no mínimo as seguintes informações de forma facilmente visível:

- nome do produto
- nome do fabricante
- endereço do fabricante
- peso líquido

#### 5 CONDIÇÕES ESPECÍFICAS

##### 5.1 Granulometria

5.1.1 O sulfato ferroso sob a forma cristalina, a ser utilizado em dosadores a seco, deve obedecer a seguinte granulometria:

- máximo de retenção na peneira nº 10 (ABNT - EB 22) .....10%.
- retenção na peneira de nº 4 (ABNT - EB 22).....0%.

NOTA: Dependendo do tipo de dosador a ser utilizado, outra granulometria poderá ser fornecida sob prévio acordo de comprador e fornecedor.

##### 5.2 Composição química

##### 5.2.1 Sulfato ferroso sob a forma cristalina

	% em massa
material insolúvel	< 1
ferro total solúvel	> 19
ácido sulfúrico livre, empreso em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 0,6

### 5.2.2 Sulfato ferroso em solução aquosa

	% em massa
ferro total solúvel	> 7,5
ácido sulfúrico livre, expresso em $H_2SO_4$	< 0,3
aditivos ou detergentes	ausentes

## 6 INSPEÇÃO

6.1 O inspetor deve ter livre acesso a todas as dependências do local de fabricação do material objeto desta Norma.

NOTA: A amostragem do material para fins de ensaios, poderá ser feita na fábrica ou no local de entrega ficando objeto de acordo prévio entre comprador e fornecedor.

### 6.2 Amostragem

#### 6.2.1 Material sob a forma cristalina

6.2.1.1 Deve ser obtida uma amostra total bruta de no mínimo 5 kg através mistura de amostras individuais obtidas da seguinte maneira:

- a) Se o material é fornecido em sacos, amostrar um número de sacos em torno de 5% do total, de forma que não menos que 5 sacos nem mais do que 15 sacos em qualquer lote de fornecimento. De cada saco retirar uma porção de modo a perfazer a amostra total de 5 kg, no mínimo, como dito acima.
- b) Se o material é fornecido a granel, pode ser utilizado um dispositivo mecânico ou manual de coleta de amostra. No caso de se usar um dispositivo manual, este pode ser um tubo amostrador do tipo "meia cana", com diâmetro interno por volta de 20 mm. Um mínimo de 5 porções iguais devem ser amostradas de pontos aleatórios da carga total.

6.2.1.2 Se necessário, a amostra total bruta, deve ser triturada e misturada totalmente. Deve ser feito um quarteamento da amostra total bruta, após misturada totalmente, de forma a se obter 3 amostras finais de no mínimo 0,5 kg cada. Estas devem ser colocadas em recipientes estanques de vidro (a prova de umidade) e devidamente identificadas conforme 6.2,3,

## 6.2.2 Material sob forma de solução aquosa

6.2.2.1 De cada lote ou carregamento (carro tanque ou "container") devem ser obtidas, no mínimo, 3 amostras de 0,5 l cada.

6.2.2.2 As amostras devem ser colocadas em recipientes estanques de vidro e identificadas conforme 6.2.3.

## 6.2.3 Identificação da amostra para laboratório

A amostra para laboratório deve ser identificada com os seguintes dados:

- a) material;
- b) local de coleta;
- c) nome do fabricante;
- e) informações outras que possam ser consideradas de interesse para o laboratório.

## 6.3 ENSAIOS

### 6.3.1 Granulometria

#### 6.3.1.1 Amostra para ensaio

- a) A amostra enviada para o laboratório deve ser homogeneizada tomando-se cuidados para evitar quebra de grãos. Esta operação deverá ser rápida a fim de minimizar mudanças no conteúdo de umidade da amostra.
- b) Retirar uma quantidade de aproximadamente 100 g para a execução do ensaio.

#### 6.3.1.2 Execução do Ensaio

- a) Montar as peneiras nº 10 e nº 4 (ABNT EB-22), com respectiva tampa e panela.
- b) Agitar moderadamente (para evitar quebra de grãos), até se notar que não há mais passagem de material pelas peneiras.
- c) Determinar as massas retidas.

#### 6.3.1.3 Resultados

Calcular os percentuais retidos em cada peneira.

### 6.3.2 Preparação da amostra antes dos ensaios químicos

A amostra do sulfato ferroso granular entregue ao laboratório deverá ser guardada para aproximadamente 200 g. Esta amostra deverá ser moída mecanicamente.

camente ou, em um almofariz, manualmente, a uma tal finura que todo o material passe através da peneira de abertura nº 30 (ABNT - EB 22).

Estas operações deverão ser rapidamente conduzidas a fim de minimizar mudanças no conteúdo de umidade da amostra. Após misturar totalmente, esta amostra deverá ser mantida em um recipiente de vidro hermeticamente fechado. A amostra de sulfato ferroso líquido levada ao laboratório deverá ser totalmente agitada antes de ser tomada cada porção de ensaio para análise.

Nota: Poderão ser utilizados métodos de ensaios alternativos àqueles a seguir descritos, desde que de comum acordo entre comprador e fornecedor do sulfato ferroso objeto desta Norma.

### 6.3.3 Material insolúvel

6.3.3.1 Reagente: água destilada contendo 1% (um por cento) de ácido sulfúrico P.A., isento de ferro.

6.3.3.2 Procedimento: Dissolver 5 g da amostra de sulfato ferroso líquido em 150 ml de água destilada contendo 1% de ácido sulfúrico. Filtrar através de um cadinho Gooch previamente "tarado" e lavar o resíduo com várias porções da água destilada acidificada. Transferir o filtrado para um frasco graduado de 500 ml e elevar o volume até a marca (500 ml) com água destilada. Secar o cadinho Gooch, até alcançar massa constante, entre 100°C e 150°C.

### 6.3.3.3 Cálculo:

$$\frac{\text{Massa do resíduo insolúvel}}{\text{massa da amostra}} \times 100 = \% \text{ do material insolúvel}$$

### 6.3.4 Ferro total

#### 6.3.4.1 Reagentes:

a) Os seguintes reagentes são usados independentemente do emprego da redução com zinco ou redução com cloreto estânico:

- Ácido fosfórico a 25%.
- Difenilamina sulfonato de bário a 0,3%.
- Dicromato de potássio, aproximadamente 0,1 N.

Este é obtido por dissolução de 4,903 g do sal desidratado recristalizado em 1 litro de água destilada; repouso desta solução por algumas horas, e a seguir, padronização com oxalato de sódio P.A., ou fio de ferro A.R. ("Analytical Reagent").

b) Os seguintes reagentes são usados para o método da redução com zinco:

- Zinco granulado; granulometria, entre peneira nº 10 e nº 20 (ABNT EB-22), isento de ferro.
- Ácido sulfúrico 1:3, isento de ferro.

c) Os seguintes reagentes são usados para o método da redução com cloreto estanoso:

- solução saturada de cloreto mercúrico.
- 5 (cinco) gramas de cloreto estanoso em 10 ml de ácido clorídrico concentrado; diluição até 50 ml com água destilada e adição de alguns pedaços de estanho metálico. (Esta solução se conserva melhor quando refrigerada).
- Ácido clorídrico concentrado, P.A..

6.3.4.2 Procedimento: Homogeneizar o filtrado da determinação do material insolúvel (item 6.3.3), pipetar porções de 100 ml desta solução em frascos Erlenmeyer de 250 ml. Preparar a solução para titulação por meio de um dos seguintes métodos:

a) Método da redução com zinco

Adicionar à solução 1 g de zinco granulado, 20 ml de ácido sulfúrico diluído e fechar com uma válvula de Bunsen. Aquecer suavemente. O zinco não deverá se dissolver em menos de 25 minutos. Após o mesmo ter-se dissolvido, ferver vagarosamente por 5 minutos e resfriar à temperatura ambiente com a válvula de Bunsen no lugar. Lavar a válvula de Bunsen com água destilada, adicionar 30 ml de indicador definilamina sulfonato de bário. O volume total da solução deverá estar entre 150 a 200 ml.

Nota: A concepção da válvula de Bunsen é basicamente a seguinte: Um tubo de vidro que atravessa uma rolha de borracha que tampa um Erlenmeyer, tem conectada em sua extremidade fora do Erlenmeyer uma mangueira de borracha flexível. A extremidade livre desta mangueira é obturada com um pequeno bastão de vidro. Na mangueira, faz-se então um corte longitudinal, de aproximadamente 1 cm, com auxílio de uma lâmina cortante. Desta forma, quando o gás gerado no Erlenmeyer está sob pressão, este escapa pelo corte na mangueira e haverá impedimento de entrada de gases do exterior.

### b) Método da redução com cloreto estanoso

Adicionar à solução, 10 ml de ácido clorídrico e aquecer até a fervura. Adicionar por gotas a solução de cloreto até que desapareça o último traço da coloração amarelo esverdeada. Adicionar então, a última gota em excesso para assegurar a completa redução. Esfriar até 20°C, adicionar 60 ml de água destilada e a seguir de uma só vez, adicionar 20 ml da solução de cloreto mercúrico saturada, e com agitação, para assegurar mistura instantânea. Se houver formação de um precipitado branco sedoso, adicionar 30 ml da solução de ácido fosfórico a 25% e 7 a 10 gotas do indicador defenilamina sulfonato de bário. O volume da solução deverá estar entre 150 e 200 ml. Se houver formação de um precipitado escuro, existe demasiado cloreto estanoso. Se não formar precipitado, existe muito pouco cloreto estanoso. Em ambos os casos, o procedimento total deverá ser repetido em uma nova amostra.

#### 6.3.4.3 Titulação

Titular vagarosamente a solução preparada com solução padronizada de dicromato de potássio, agitando constantemente. Próximo ao ponto final (viragem), a solução de cor verde passa para um verde azulado, ou em presença de grande quantidade de ferro, para um azul cinzento. Além deste ponto (viragem) a solução de dicromato é adicionada em gotas até que sua cor mude para azul violeta. Subtrair como correção do indicador 0,05 ml do volume usado do dicromato.

#### 6.3.4.4 Cálculo

$$\frac{\text{ml de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (0,1N) \times 0,005584}{\text{massa da amostra}} \times 100 = \% \text{ de ferro total solúvel (Fe)}$$

Nota 1: O cobre em quantidade acima de 1mg abaixa os valores dos resultados; o arsênio trivalente aumenta os valores dos resultados.

Nota 2: Usando-se dicromato de potássio na titulação, não há possibilidade da solução se desbotar, permitindo a titulação de retorno com uma solução padrão de ferro II. Outrossim, não há interferência (usando-se dicromato de potássio) tanto de substâncias orgânicas, como zinco, alumínio, manganês, níquel, cobalto ou cromo.

### 6.3.5 Ácido livre

#### 6.3.5.1 Reagentes

- a) Álcool isopropílico a 99%;
- b) Hidróxido de sódio (isento de carbonato) 0,05N;
- c) Indicador fenolftaleína.

6.3.5.2 Procedimento: Colocar 12,25 g da amostra do sulfato ferroso granulado ou 24,5 g da amostra do sulfato ferroso líquido em um frasco Erlenmeyer de 500 ml do tado de rolha de vidro. Adicionar 100 ml de álcool isopropílico e agitar com movimento rotativo por 10 minutos. Decantar e filtrar o sobrenadante em um cadinho Gooch. Lavar o resíduo do frasco com 3 porções de 25 ml de álcool e filtrar conforme acima. Titular o filtrado com hidróxido de sódio usando fenolftaleína como indicador. Fazer uma prova em branco usando o mesmo processo e o mesmo volume de álcool. Subtrair a leitura obtida da prova em branco, daquela obtida da amostra tratada.

#### 6.3.5.3 Cálculo

$$\frac{\text{ml de NaOH}(0,05\text{N}) \times 0,00245}{\text{massa da amostra}} \times 100 = \% \text{ de ácido livre (em H}_2\text{SO}_4)$$

- correção do hidróxido de sódio: A quantidade de NaOH usada na determinação inclue a quantidade destinada a reagir com o sulfato férrico que está em solução no álcool, Se a percentagem de ácido livre, conforme calculada, não exceder o máximo previsto pelas especificações, não é necessário fazer-se correção para o NaOH usado pelo sulfato férrico.

Se a percentagem de ácido livre, conforme calculada, exceder a quantidade especificada, o volume de NaOH usado na reação com sulfato férrico deverá ser subtraído da quantidade real usada na titulação da solução alcoólica. Esta correção é determinada do seguinte modo: - Após o término da titulação com NaOH, evaporar o álcool em um banho a vapor. Determinar a quantidade de ferro no resíduo, tanto colorimétrica como gravimetricamente. Em seguida calcular a quantidade de de NaOH usada na reação com ferro sob a forma de ferro III como a seguir:

$$\frac{\text{massa do ferro} \times 2,149}{0,002} = \text{ml de NaOH (0,05N)}$$

Nota: O sulfato ferroso sempre contém algum sulfato férrico. O sulfato ferroso é insolúvel em álcool isopropílico; porém, o sulfato férrico é ligeiramente solúvel e constitui a origem de ferro encontrado no extrato alcoólico.

## 7 ACEITAÇÃO E REJEIÇÃO

7.1 O lote do sulfato ferroso será aceito caso sejam obedecidos todos os requisitos previstos nesta Norma. Caso contrário será rejeitado.

7.2 A aceitação definitiva do lote será caracterizada após o conhecimento de todos os resultados de ensaios de laboratório.

7.3 Em casos de discordância entre comprador e fornecedor, com relação aos resultados de ensaios de laboratório, devem ser feitos novos ensaios com a mesma amostra do mesmo lote, num laboratório de arbítrio. Os resultados assim obtidos serão os prevalecentes.

REVOGADO

ANEXO - Considerações Toxicológicas

1 O "Committee on Water Treatment Chemicals", sob o patrocínio da "Environmental Protection Agency" (EPA), em seu projeto preliminar nº NAS/CWTC 014-82, indica:

1.1 Uma "recomendação para o conteúdo máximo de impurezas" (RMIC), baseada na dose máxima de 200 mg de sulfato ferroso/litro de água a ser tratada com relação aos seguintes elementos:

	<u>RMIC mg/kg de sulfato ferroso</u>
As	25
Cd	5
Cr	25
Pb	25
Hg	1
Se	5
Ag	25

1.2 Amostragem para ensaios, segundo AWWA B402.

1.3 Preparação da amostra para os ensaios de laboratório:

- Pesar 2,5 g de sulfato ferroso. Num bequer de 150 ml dissolver a amostra em 100 ml de água deionizada.
- Sob a capela acidificar a solução com  $\text{HNO}_3$  concentrado, até  $\text{pH} = 2$ .
- Aquecer lentamente para reduzir o volume abaixo de 100 ml, sem ferver.
- Esfriar, e quantitativamente transferir para um frasco volumétrico de 100 ml e elevar o volume com água deionizada. De forma análoga, tratar uma solução de "prova em branco".

1.4 As análises a serem efetuadas na solução de sulfato ferroso preparada conforme 1.3, serão de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15.<sup>a</sup> Edição, American Public Health Association,

Washington, D.C (1980).

As	Section 304
Cd	" "
Cr	" "
Pb	" "
Hg	" 303 F
Se	" 304
Ag	" 304

Nota: Até o presente não existe legislação ou norma brasileira a respeito dos aspectos toxicológicos do produto objeto desta Norma. Em vista disso, as Considerações Toxicológicas acima, são citadas como recomendação.