

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
2917 - 92**

**AGUAS NATURALES,
INDUSTRIALES Y RESIDUALES.
DETERMINACIÓN DE FENOL**



PDVSA



COVENIN

TRAMITE

COMITE TECNICO CT4: PETROLEO, GAS Y SUS DERIVADOS
PRESIDENTE: JESUS GONZALEZ ESCOBAR
VICEPRESIDENTE: GILBERTO ARAUJO
SECRETARIA: MARGARITA LAFRATTA
SUBCOMITE TECNICO CT4/SC5: METODOS DE ENSAYO
GRUPO DE TRABAJO GT1: AGUAS
COORDINADORAS: MARIELA VILORIA
 MARGARITA LAFRATTA

PARTICIPANTES

<u>ENTIDAD</u>	<u>REPRESENTANTE</u>
CORPOVEN, S.A.	ALBERTINA FERREIRA MARIA ASENJO HILDA MEDINA MIGUEL MANZANILLA RIGOBERTO SANTAELLA VICTOR MORENO
INTEVEP, S.A.	GUILLERMO RODRIGUEZ MENCIA DE LA ROSA MARCELO CARRILLO
LAGOVEN, S.A.	ALEJANDRO GUERRA EMERITA MACHADO
MARAVEN, S.A.	ISIDORO RODRIGUEZ RITA MEDINA
M.A.R.N.R.	OMAR LAMEDA
MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS DIRECCION MERCADO INTERNO	JESUS GONZALEZ E.
PETROLEOS DE VENEZUELA, S.A.	HERNANI MEINHARD
SIDOR	EMELYS DE DURAN NIEVES LEOMBRUNO
U.C.V.	MARIA VIRGINIA NAJUL REBECA SANCHEZ

ENVIO A DISCUSION PUBLICA:

FECHA: 24-07-91
DURACION: 60 DIAS
FECHA DE APROBACION POR EL COMITE: 16-07-92
FECHA DE APROBACION POR LA COVENIN: 05-08-92

NORMA VENEZOLANA
AGUAS NATURALES, INDUSTRIALES
Y RESIDUALES. DETERMINACION
DE FENOL

COVENIN
2917-92

INTRODUCCION

Los compuestos fenólicos, definidos como derivados hidroxilados del benceno y sus condensados, pueden estar presentes en aguas residuales de origen doméstico e industrial, aguas naturales y fuentes de abastecimiento de agua potable. Su presencia puede causar sabores y olores desagradables al producirse los clorofenoles cuando se aplican procesos de coloración a estas aguas. Además son compuestos tóxicos que pueden causar daños a la salud y al ambiente.

Para la determinación de fenoles en aguas se aplican dos métodos, los cuales se basan en técnicas colorimétricas utilizando 4-aminoantipirina bajo condiciones controladas de pH para determinar fenoles orto y meta sustituidos y aquellos para-sustituidos donde la sustitución es con un grupo carboxilo, halógeno, metoxi o ácido sulfónico. Con estos métodos no se puede determinar los componentes fenólicos para-sustituidos donde la sustitución sea un grupo alquilo, arilo, nitro, benzoilo, nitroso o aldehído.

1 NORMAS COVENIN A CONSULTAR

COVENIN 2634-89 Aguas naturales, industriales y residuales. Definiciones

COVENIN 2709-90 Aguas naturales, industriales y residuales. Procedimientos para el muestreo.

2 OBJETO Y CAMPO DE APLICACION

Esta Norma Venezolana establece dos métodos para la determinación de fenoles en aguas naturales, industriales y residuales:

2.1 METODO A. Colorimétrico de extracción con cloroformo, en concentraciones menores a 100 µg /L.

2.2 METODO B. Colorimétrico directo, en concentraciones mayores a 0,1 mg/L.

3 METODO A. COLORIMETRICO DE EXTRACION CON CLOROFORMO

3.1 RESUMEN.

3.1.1 Este método incluye un primer paso de separación de los compuestos fenólicos de sus impurezas no volátiles por destilación. Debido a que la volatilización de los fenoles es gradual, el volumen final de destilados

/2

3.1.2 Los compuestos fenólicos destilados, reaccionan con la 4-aminoantipirina bajo condiciones controladas de pH y en presencia del ferrocianuro de potasio, para formar un complejo coloreado con la antipirina.

3.1.3 El complejo coloreado se extrae de la solución acuosa con cloroformo (CHCl_3) y la intensidad del color se mide a una longitud de onda de 460 nm.

3.1.4 La concentración de compuestos fenólicos en la muestra se expresa en términos de fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).

3.2 INTERFERENCIAS.

3.2.1 Las interferencias más comunes que se pueden presentar son bacterias degradadoras de fenoles, agentes oxidantes y reductores y pH alcalinos. Tales interferencias se superan acidificando con ácido fosfórico (H_3PO_4); se debe destacar que las condiciones del ensayo minimizan el efecto de estas interferencias.

3.2.2 En aguas residuales altamente contaminadas y cuando se trata de recuperación cuantitativa de compuestos fenólicos, se requiere de técnicas especiales para la remoción de interferencias. En esos casos, las principales interferencias se eliminan como se describe a continuación:

3.2.2.1 Agentes oxidantes como cloro y aquellos que se detectan por la liberación de iodo al acidificar la muestra en presencia de yoduro de potasio (KI), se eliminan añadiendo un exceso de sulfato ferroso (FeSO_4) inmediatamente después de captar la muestra. Si no se eliminan los agentes oxidantes, los compuestos fenólicos se oxidarán parcialmente y se obtendrán resultados bajos.

3.2.2.2 Compuestos de azufre, éstos se eliminan acidificando la muestra a pH 4.0 con H_3PO_4 y aereándola brevemente por agitación. Este tratamiento de la muestra elimina las interferencias por sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de azufre (SO_2).

3.2.2.3 Aceites y brea, si la muestra contiene aceites y brea, algunos compuestos fenólicos se pueden disolver en estas sustancias; para superar esta interferencia se efectúa una extracción alcalina ajustando el pH entre 12,0 y 12,5 con perlas de hidróxido de sodio (NaOH). El aceite y la brea se extraen de la solución acuosa con 50 mL de cloroformo (CHCl_3). Se descarta la capa que contiene el aceite y la brea y para remover el exceso de CHCl_3 de la solución acuosa, se calienta la muestra en baño de vapor antes de proceder al paso de destilación.

NOTA 1. Precaución: Los compuestos fenólicos, el tetracloruro de carbono y el cloroformo se consideran sustancias potencialmente peligrosas para la salud. Se debe evitar inhalaciones y contacto directo con estas sus-

tancias, trabajando bajo campana bien ventilada.

3.3 EQUIPOS.

3.3.1 Aparato de destilación, constituido por un balón de destilación de vidrio de borosilicato con capacidad de 1 L, condensador de vidrio tipo Graham y conexiones de vidrio.

3.3.2 Medidor de pH.

3.3.3 Espectrofotómetro, para usar a una longitud de onda de 460 nm, equipado con celdas de absorción con un paso de luz de 1 cm a 10 cm dependiendo de las absorbancias de las soluciones coloreadas y de las características particulares del espectrofotómetro.

3.3.4 Embudos de separación, de 1000 mL de capacidad con forma de pera, tapa de vidrio esmerilada y llaves de teflón. Se requieren al menos ocho (8).

3.4 REACTIVOS.

Los reactivos utilizados deberán ser de grado analítico y las soluciones se deberán preparar con agua libre de fenoles y cloro. El agua libre de fenoles se obtiene por ebullición del agua bidestilada durante 20 min.

3.4.1 Fenol (C_6H_5OH).

3.4.2 Solución de bromuro-bromato 0,10N. Se disuelven 2,784 g de $KBrO_3$ anhidro en agua, se agregan 10 g de cristales de KBr , se disuelven y se diluye a 1000 mL.

3.4.3 Acido clorhídrico, HCl , concentrado (g.e. 1,19)

3.4.4 Solución estándar de tiosulfato de sodio, 0,025N. Se disuelven 6.205 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ en agua destilada. Se agregan 1,5 mL de $NaOH$ 6N ó 0.4 g de $NaOH$ sólido y se diluye a 1000 mL.

3.4.5 Solución de almidón. Se disuelven 2 g de almidón soluble, grado analítico y 0,2 g de ácido salicílico, como preservativo, en 100 mL de agua destilada caliente.

3.4.6 Solución concentrada de fenol, (1 mL = 1,0 mg de fenol). Se disuelven 1,00 g de fenol en agua recientemente hervida y enfriada y se diluye a 1000 mL. Si se requiere exactitud extrema, se normaliza la solución como se describe a continuación:

3.4.6.1 Se agregan 100 mL de agua a un matraz Erlenmeyer de 500 mL de capacidad, se agregan 50,0 mL de solución concentrada de fenol y 10,0 mL de solución bromuro-bromato 0,1N. Inmediatamente se agregan 5 mL de HCl con-

/4

centrado y se agita suavemente.

3.4.6.2 Si no persiste la coloración marrón del bromuro libre, se agregan porciones de 10,0 mL de solución de bromuro-bromato hasta que el color persista. Se tapa el matraz y se deja en reposo por 10 min; luego se agrega aproximadamente 1 g de KI. Generalmente se requieren cuatro porciones de solución de bromuro-bromato, si la solución concentrada de fenol contiene 1000 mg/L de fenol.

3.4.6.3 Se prepara un blanco exactamente de la misma manera, utilizando agua libre de fenol y 10,0 mL de solución de bromuro-bromato.

3.4.6.4 Se titula el blanco y la muestra con tiosulfato de sodio 0,025N, utilizando almidón como indicador.

3.4.6.5 La concentración de fenol, expresada en mg/L de fenol, se calcula de la siguiente manera:

$$\text{mg/L de fenol} = 7,842 ((A \times B) - C)$$

donde:

A = volumen de tiosulfato de sodio gastados en la titulación del blanco, mL.

B = volumen de solución de bromuro-bromato utilizada en la muestra, dividida por 10, mL.

C = volumen de tiosulfato de sodio gastados en la titulación de la muestra, mL.

3.4.7 Solución intermedia de fenol (1 mL = 10,0 µg de fenol). Se diluyen 10,0 mL de solución concentrada de fenol a 1000 mL con agua libre de fenol preparada recientemente. Esta solución no es estable, debe prepararse diariamente.

3.4.8 Solución patrón de fenol, (1 mL = 1,0 µg de fenol). Se diluyen 50,0 mL de solución intermedia de fenol a 500 mL con agua libre de fenol preparada recientemente. Esta solución debe ser usada en un lapso no mayor de 2 h.

3.4.9 Hidróxido de amonio (NH₄OH) 0,5N. Se diluyen 35 mL de NH₄OH concentrado (g.e. 0,90) a 1 L con agua.

3.4.10 Solución bufer de fosfato. Se disuelven 104,5 g de K₂HPO₄ y 72,3 g de KH₂PO₄ en agua y se diluye a 1 L. El pH debe ser 6,8.

3.4.11 Solución de 4-aminoantipirina. Se disuelven 2,0 g de 4-aminoantipirina en agua y se diluye a 100 mL. Se prepara diariamente.

3.4.12 Solución de ferrocianuro de potasio. Se disuelven 8,0 g de $K_3Fe(CN)_6$ en agua y se diluyen a 100 mL. Se filtra si es necesario. Se almacena en botella de vidrio ambar. Se prepara semanalmente.

3.4.13 Cloroformo, ($CHCl_3$). Precaución: (Véase Nota 1).

3.4.14 Sulfato de sodio, (Na_2SO_4) anhidro granulador.

3.4.15 Yoduro de potasio, (KI), cristales.

3.4.16 Solución de ácido fosfórico, (H_3PO_4), (1+9), se diluyen 10 mL de H_3PO_4 al 85% a 100 mL con agua.

3.4.17 Solución indicadora de anaranjado de metilo.

3.4.18 Acido sulfúrico, (H_2SO_4), 1N. Se diluyen 2,7 mL de ácido sulfúrico concentrado (g.e. 1,84) en 100 mL de agua.

3.4.19 Cloruro de sodio, (NaCl) sólido.

3.4.20 Hidróxido de sodio, (NaOH) 2,5N. Se diluyen 41,7 mL de NaOH 6N a 100 mL o se disuelven 10 g de NaOH en perlas con 100 mL de agua.

3.5 PROCEDIMIENTO.

Aquellas muestras que presentan las interferencias indicadas en 3.2 deberán ser sometidas a los pretratamientos descritos en ese mismo punto.

3.5.1 Destilación.

3.5.1.1 Se miden 500 mL de muestra y se transfieren a un vaso de precipitados, se ajusta el pH a 4,0 con solución de H_3PO_4 (1+9) usando como indicador anaranjado de metilo o un medidor de pH y se transfiere al balón de destilación. Se conecta el aparato de destilación y se utiliza como receptor de destilado un cilindro graduado de 500 mL. Si la muestra fue acidificada con H_3PO_4 para su preservación, se omite la adición de este ácido.

3.5.1.2 Se destilan 450 mL de muestra, se suspende la destilación y cuando cese la ebullición, se agregan 50 mL de agua libre de fenol caliente al balón de destilación. Se continúa la destilación hasta completar 500 mL de destilado.

3.5.1.3 Si el destilado obtenido es turbio, se acidifica con solución de H_3PO_4 (1+9) y se repite la destilación como se describió en 3.5.1.2. Si el segundo destilado también es turbio, se aplica el proceso de extracción descrito en 3.5.1.4 antes de destilar la muestra.

3.5.1.4 A 500 mL de muestra original se agregan 4 gotas de anaranjado de metilo y suficiente solución de H_2SO_4 1N para acidificar la solución. Se transfiere a un embudo de separación y se agregan 150 g de NaCl. Se mezcla bien y se realiza la extracción con 5 porciones sucesivas de cloroformo, usando 40 mL en la primera y 25 mL en cada una de las porciones sucesivas. Después de cada extracción, se separa la capa de cloroformo y se transfiere a un segundo embudo de separación. El cloroformo extraído se lava con 3 porciones sucesivas de solución de NaOH 2,5N usando 4,0 mL en la primera y 3,0 mL en las porciones sucesivas. Se combinan los extractos alcalinos y se calientan en un baño de vapor hasta eliminar el cloroformo, se enfría y se diluye a 500 mL con agua libre de fenol. Se procede con la destilación como se describe en los puntos 3.5.1.1 y 3.5.1.2.

NOTA 2. Se puede utilizar diclorometano (CH_2Cl_2) en sustitución del cloroformo, especialmente si se forma una emulsión cuando se extrae la solución de cloroformo con NaOH. Cuando se utiliza diclorometano se tiene un mejor coeficiente de distribución para el fenol entre las fases de diclorometano y agua y no es necesario agregar NaCl; sin embargo, se prefiere usar cloroformo debido a que este es menos riesgoso.

3.5.2 Determinación de fenol.

3.5.2.1 Se vierten 500 mL de destilado o una porción adecuada que no contenga más de 50 μg de fenol diluida a 500 mL con agua libre de fenol, en un vaso de precipitado de 1 L.

3.5.2.2 Se prepara un blanco con 500 mL de agua libre de fenol y una serie de patrones de 500 mL que contengan (5, 10, 20, 30, 40 y 50) μg de fenol.

3.5.2.3 A cada una de las muestras, patrones y al blanco se le agregan 12,0 mL de solución de NH_4OH 0,5N y se ajusta el pH a $7,9 \pm 0,1$ con solución bufer de fosfato para lo cual normalmente se requieren 10 mL de solución bufer. Se transfieren a embudos de separación de 1 L, se agregan 3,0 mL de solución de antipirina, se mezcla bien, se agregan 3,0 mL de solución de $K_3Fe(CN)_6$, se mezcla bien y se deja en reposo durante 3 min para permitir el desarrollo del color. La solución resultante debe ser clara y amarillenta.

3.5.2.4 Inmediatamente se realiza la extracción con 25 mL de cloroformo si se utilizan celdas de 1 cm a 5 cm de paso de luz y 50 mL si las celdas son de 10 cm. Se mezcla por inversión al menos 10 veces, se deja separar la capa de cloroformo, se mezcla nuevamente por inversión unas 10 veces más y se permite la separación de las capas. El extracto de cloroformo se filtra a través de papel de filtro cubierto con una capa formada con 5 g de Na_2SO_4 anhidro. El extracto seco se recoge en una celda limpia para medir la absorbancia.

3.5.2.5 Se mide la absorbancia de la muestra y los patrones a una longitud de onda de 460 nm utilizando el blanco para ajustar el cero de absorbancia

en el aparato.

3.5.2.6 Se prepara una curva de calibración graficando microgramos de fenol en el eje horizontal vs absorbancia en el eje vertical. A partir de esta curva se determina la cantidad de fenol presente en la muestra.

3.6 EXPRESION DE LOS RESULTADOS.

El contenido de fenol, expresado en $\mu\text{g/L}$ de fenol, se calcula con la siguiente expresión:

$$\mu\text{g/L de fenol} = \frac{A}{B} \times 1000$$

donde:

A = contenido de fenol en la muestra (de la curva de calibración), μg

B = volumen de muestra original, mL.

3.7 INFORME.

El informe deberá contener como mínimo lo siguiente:

3.7.1 Fecha de realización del ensayo.

3.7.2 Nombre del analista.

3.7.3 Realizado de acuerdo con la Norma Venezolana COVENIN 2917.

3.7.4 Identificación de la muestra.

3.5.4 Metodología utilizada.

3.7.6 Resultados parciales y/o finales.

3.8 PRECISION Y EXACTITUD.

Debido a que el valor determinado está expresado en términos de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, este método permite obtener un valor aproximado y representa la mínima cantidad de fenoles presente, ya que la reactividad de los compuestos fenólicos con la 4-aminoantipirina varía con el tipo de fenol. No existen datos de precisión y exactitud para la determinación de fenol extraíble en CHCl_3 a pH 7,9.

3.9 TIEMPO DE ANALISIS.

3.9.1 El tiempo requerido para la realización de un análisis es de 6 h.

/8

3.9.2 Las horas-hombre requeridas para la realización de un análisis son 2,5.

4 METODO B. CLORIMETRICO DIRECTO

4.1 RESUMEN DEL METODO.

4.1.1 Este método incluye un primer paso de separación de los compuestos fenólicos de sus impurezas no volátiles por destilación. Debido a que la volatilización de los fenoles es gradual, el volumen final de destilado debe ser igual al volumen original de la muestra.

4.1.2 Los compuestos fenólicos destilados, reaccionan con la 4-aminoantipirina bajo condiciones controladas de pH y en presencia del ferrocianuro de potasio para formar un complejo coloreado con la antipirina.

4.1.3 El color es persistente en soluciones acuosas y su absorbancia se mide a una longitud de onda de 500 nm. Debido a que en este método no se requiere sensibilidad extrema, se puede utilizar un volumen de destilado pequeño en la determinación.

4.1.4 La concentración de compuestos fenólicos en la muestra se expresa en términos de fenol, (C₆H₅OH).

4.2 INTERFERENCIAS.

Véase el punto 3.2.

4.3 EQUIPOS.

4.3.1 Aparato de destilación (véase punto 3.3.1).

4.3.2 Medidor de pH.

4.3.3 Espectrofotómetro para uso a una longitud de onda de 500 nm equipado con celdas de absorción con un paso de luz de 1 cm a 5 cm.

4.4 REACTIVOS.

Véase el punto 3.4.

4.5 PROCEDIMIENTO.

4.5.1 Destilación.

Véase el punto 3.5.1.

4.5.2 Determinación de fenol.

4.5.2.1 Se vierten 100 mL de destilado o una porción adecuada que no contenga más de 0,5 mg de fenol diluída a 100 mL con agua libre de fenol, en un vaso de precipitados de 250 mL.

4.5.2.2 Se prepara un blanco con 100 mL de agua libre de fenol y una serie de patrones de 100 mL que contengan (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 y 0,5) mg de fenol.

4.5.2.3 A cada una de las muestras, patrones y al blanco se le agregan 2,5 mL de solución de NH_4OH 0,5N y se ajusta el pH a $7,9 \pm 0,1$ con solución bufer de fosfato, se agrega 1,0 mL de solución de antipirina, se mezcla bien, se agregan 1,0 mL de solución de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y se mezcla bien.

4.5.2.4 Después de 15 min se mide la absorbancia de la muestra y los patrones a una longitud de onda de 500 nm utilizando el blanco para ajustar el cero de absorbancia del equipo.

4.5.2.5 Se prepara una curva de calibración graficando miligramos de fenol en el eje horizontal vs absorbancia en el eje vertical. A partir de esta curva se determina la cantidad de fenol presente en la muestra.

4.6 EXPRESION DE LOS RESULTADOS.

El contenido de fenol, expresado en mg/L de fenol, se calcula con la siguiente expresión:

$$\text{mg/L fenol} = \frac{A}{B} \times 1000$$

donde:

A = contenido de fenol en la muestra (de la curva de calibración), mg.

B = volumen de muestra original, mL.

4.7 INFORME.

Véase el punto 3.7.

4.8 PRECISION Y EXACTITUD.

Véase el punto 3.8.

4.9 TIEMPO DE ANALISIS.

4.9.1 El tiempo requerido para la realización de un análisis es de 4 h.

4.9.2 Las horas-hombre requeridas para la realización de un análisis son 1,5.

BIBLIOGRAFIA

- ASTM D 1783-87 Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water.
ASTM Annual Book. Vol. 14-02. 1988.
- SM 5530 Phenols, "Standard Methods for Examination of Water and
Wastewater", 17th ed, APHA, AWWA, WPCF, 1989.

COVENIN
2917 - 92

CATEGORÍA
C

**COMISION VENEZOLANA DE NORMAS INDUSTRIALES
MINISTERIO DE FOMENTO**

Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común piso 11 y 12

Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12

CARACAS

publicación de:



ISBN: 980-06-0957-1

CDU: 543.547.56:628.034

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS

Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: Agua, agua natural, agua industrial, agua residual, determinación de fenol, método colorimétrico, extracción.