

DETERMINAÇÃO DE CLORO RESIDUAL EM ÁGUAS

CETESB

MÉTODO DA ORTOTOLIDINA-ARSENITO

L5.114

MEDIDA DE CAMPO

SUMÁRIO

	<u>Página</u>
Introdução	1
1 Objetivo	1
2 Definições	2
3 Aparelhagem	2
4 Execução do ensaio	3
5 Resultados	5
Anexo A	7

INTRODUÇÃO

A cloração de águas de abastecimento e águas poluídas tem como objetivos principais destruir ou desativar a presença nociva de microrganismos, bem como melhorar as características de qualidade física, química e organolépticas da água, pela reação do cloro com amônia, ferro, manganês, sulfetos, matéria orgânica em geral e outras substâncias presentes.

O cloro livre reage com amônia e certos compostos nitrogenados formando monocloro amina, dicloroamina e tricloreto de nitrogênio. A presença dessas formas combinadas e a concentração delas dependem das condições da temperatura, pH e da relação inicial de Cloro - Nitrogênio. A cloração pode também produzir efeitos indesejáveis como a intensificação do gosto e odor característicos de fenol e de outros compostos orgânicos eventualmente presentes nas águas de abastecimento. O cloro aplicado, quer na sua forma elementar, quer na forma de hipoclorito, reage com a água hidrolizando com produção de cloro livre (Cl_2), ácido hipocloroso ($HClO$) e ion hipoclorito (ClO^-).

A produção dessas diversas formas de cloro depende do pH.

Podemos encontrar simultaneamente as duas formas de cloro, a livre e a combinada. Um dos métodos para determinação de cloro residual no campo é o da OTA: ortotolidina-arsenito.

Há outros métodos para execução no campo, que são:

- 1- DPD ferroso - que é o da N, N dietil-p-fenilenodiamina, por titulação ou por colorimetria.
- 2- LCV - usando a violeta cristal como indicador, que não é sensível quando nítrito e formas oxidadas de manganês interferem na determinação do cloro livre.
- 3- Iodométricos, para concentrações superiores a 1 mg/l, que não são sensíveis para baixas concentrações de cloro e em presença de interferentes.
- 4- Amperométrico - exige equipamento elétrico e é especialmente empregado quando se deseja determinar a concentração de cloro livre na presença de outras formas combinadas.

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método de determinação de cloro residual em a mostras de águas de abastecimento.

1.2 O presente método se aplica para a determinação de cloro residual a partir de 10 µg/l de cloro na forma de cloro livre, em campo.

2 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma são adotadas as definições dos itens 2.1 a 2.3.

2.1 Cloro residual total

Cloro residual total é a quantidade de cloro presente na água em um período subsequente à adição de cloro. Compreende cloro residual livre mais cloro residual combinado.

2.2 Cloro residual livre

Cloro livre consiste em ions hipoclorito (ClO^-), ácido hipocloroso (HClO), ou a combinação de ambas as formas.

2.3 Cloro residual combinado

Consiste no cloro combinado com amônia, nitrogênio ou outros compostos nitrogenados.

3 APARELHAGEM

3.1 Vidraria, materiais e equipamentos

3.1.1 Comparador colorimétrico de:

- disco de cores e cubetas graduadas.

3.1.2 Alternativa

Soluções-padrão de cloro para comparação.

3.1.3 Pipetas graduadas e volumétricas

3.1.4 Balões volumétricos de 100 ml e de 1000 ml

3.2 Reagentes

3.2.1 Solução de ortotolidina (estabilidade 6 meses)

Dissolver 1,35 g de cloridrato de ortotolidina ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2$), p.a., em 500 ml de água destilada.

Adicionar à solução, com agitação constante, uma mistura de 350 ml de água destilada e 150 ml de ácido clorídrico concentrado.

Para esse reagente não deve ser usada a ortotolidina básica.

Guardar em frasco ambar ao abrigo do sol. Evitar contato com borracha. Evitar ingestão, inalação ou contato com a pele.

3.2.2 Solução de arsenito de sódio

Dissolver 5,0 g de Na As O₂, p.a., em 1 litro de água destilada. Substância tóxicas: evitar ingestão.

3.2.3 Soluções-padrão de cloro para comparação (caso não se tenha disco de cores)

3.2.3.1 Solução-tampão de fosfato 0,5 M. Dissolver 22,86 g de Na₂HPO₄, p.a., fosfato de sódio dibásico, e 46,16 g de K H₂PO₄ p.a., fosfato de potássio monobásico, (ambos previamente secos em estufa a 105° - 110°C durante 12 h.) em 1 litro de água destilada.

Deixar a solução em repouso alguns dias. Filtrar antes de usar.

3.2.3.2 Solução-tampão de fosfato 0,1 M. Filtrar a solução acima, coletar 200 ml e diluir para 1 litro com água destilada. O pH dessa solução é 6,45.

3.2.3.3 Solução de cromato-dicromato. Dissolver 1,55 g K₂ Cr₂ O₇, p.a., dicromato de potássio, e 4,65 g de K₂ Cr O₄, p.a., cromato de potássio, em solução de tampão de fosfato 0,1 M para 1 litro. Essa solução corresponde à cor produzida por 10 mg/l e de cloro com ortotolidina.

3.2.3.4 Solução de cromato-dicromato diluída. Dissolver 0,155 g de K₂Cr₂O₇, p.a., dicromato de potássio, e 0,465 g de K₂ Cr O₄, p.a., cromato de potássio, em 1 litro de solução-tampão de fosfato 0,1 M.

Esta solução pode também ser preparada diluindo-se 100 ml da solução 3.2.3.3 em 1 litro de solução-tampão de fosfato 0,1 M. Esta solução corresponde à cor produzida por 1 mg/l de cloro com ortotolidina.

3.2.3.5 Preparar soluções-padrão de cromato-dicromato fazendo diluições da solução 3.2.3.4 em balão volumétrico conforme a Tabela 1.

TABELA 1 - Preparo de soluções-padrão

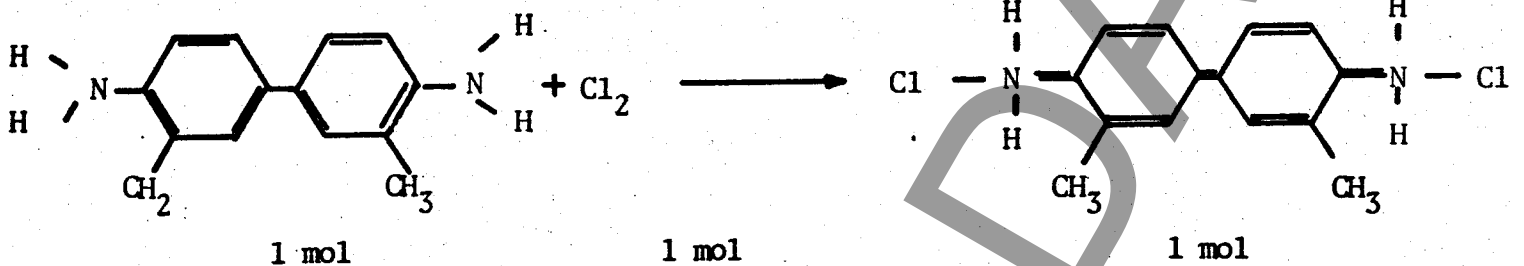
volume de solução 3.2.3.4 a elevar a 100 ml com solução 3.2.3.2, ml	cloro mg/l	volume de solução 3.2.3.4 e elevar a 100 ml com solução 3.2.3.2, ml	cloro mg/l
1	0,01	25	0,25
5	0,05	35	0,35
10	0,10	50	0,50
15	0,15	70	0,70
20	0,20	100	1,00

4 EXECUÇÃO DO ENSAIO

4.1 Princípio do método

4.1.1 A ortotolidina reage com o cloro existente na amostra, por oxidação, formando um complexo colorido que vai desde o amarelo claro até o vermelho alaranjado, dependendo do pH e da concentração de cloro residual, podendo formar precipitado de cor vermelha se a concentração de cloro for muito elevada. O efeito da acidez na reação é o mais importante fator na obtenção da reprodutibilidade do método.

4.1.2 A reação que ocorre é a seguinte:



4.2 Interferentes

4.2.1 O pH mais alto permitido para reação é de 1,8, que é conseguido pela adição de ácido clorídrico concentrado, no reagente. Se o pH for maior que 1,8 aumentam os efeitos dos interferentes como Manganês, Nitrito e Ferro, porque os potenciais de oxidação-redução destes materiais são afetados pela mudança de pH.

4.2.2 O tempo a ser observado na adição dos reagentes é importantíssimo na reprodutibilidade do método.

4.2.3 Cor e turbidez interferem no processo colorimétrico comparativo, devendo ser usado um branco.

4.2.4 Reagentes redutores como compostos ferrosos, sulfeto de hidrogênio e matéria orgânica não interferem na análise, porém interferem na manutenção do cloro residual, transformando-o em ion cloreto Cl^- , agindo unicamente como demanda de cloro.

4.2.5 Nitrito é oxidado a nitrato pelo cloro livre, dando uma leitura falsa; é eliminado pela adição de arsenito de sódio.

4.2.6 Manganês também interfere e é eliminado com arsenito de sódio.

4.3 Coleta de amostra e determinação do cloro

O cloro residual deve ser medido em campo no exato momento da coleta, no caso das águas de abastecimento público.

4.3.1 Colocar na cubeta graduada, 0,5 ml de ortotolidina e 10 ml da amostra. Agitar rapidamente. Adicionar imediatamente 0,5 ml de arsenito de sódio e agitar. Fazer a leitura imediatamente registrando o resultado A.

4.3.2 Colocar na cubeta graduada, 0,5 ml de ortotolidina e 10 ml da amostra agitar rapidamente. Fazer a leitura após 5 minutos registrando o resultado C.

4.3.3 Colocar na cubeta graduada, 0,5 ml de arsenito de sódio e 10 ml da amostra. Agitar rapidamente. Adicionar 0,5 ml de ortotolidina e agitar. Fazer a leitura imediatamente registrando o resultado B_1 .

B_1 = interferentes na leitura do cloro livre

4.3.4 Na mesma cuba fazer a leitura após 5 minutos, anotando o resultado B_2 .

B_2 = interferentes na leitura do cloro residual total

NOTA: Caso a cor seja muito intensa, ultrapassando os limites do disco de cores, devemos diluir a amostra com água destilada previamente testada para cloro residual antes de adicionar os reagentes.

5 RESULTADOS

5.1 Cálculos

Cloro residual total

$$(C) - (B_2) = (1) \text{ mg/l}$$

Cloro residual livre

$$(A) - (B_1) = (2) \text{ mg/l}$$

Cloro residual combinado

$$(1) - (2) = \text{ mg/l}$$

NOTA 1: Caso a amostra tenha sido diluída, devemos multiplicar o valor das leituras obtidas com o disco colorimétrico ou com os padrões pela diluição feita.

NOTA 2: Caso a cubeta não seja para o volume de 10 ml devemos usar 5 ml da amostra e a metade dos volumes de cada reagente empregado.

5.2 Precisão e exatidão

O método é sensível para concentrações baixas de cloro residual de aproximadamente 0,01 mg/l.

O SMWW 13ª edição não classifica o método como preciso em comparação com outros métodos pesquisados.

ANEXO AREFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard methods for the examination of water and wastewater. 13 ed. New York, APHA, AWWA, WPCF, 1971.

A-2 ASTM - Annual book of ASTM Standards. Philadelphia, 1977, vol. 31.

A-3 Souza, Helga Bernhard de & Derisio, José Carlos. Guia técnico de coleta de amostras de água. São Paulo, CETESB, 1977, p. 51 - 55.

A-4 E. MERCK - The testing of Water. 9 ed. Darmstadt, s.d., p. 47 - 50

A-5 Boltz, David F. & Black, Sarah. Colorimetric determination of nometals. New York, Interscience Publishers, 1958.