

Determinação de cloreto em amostras de água por turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo: curvas analíticas

Determination of chloride in water samples by turbidimetry and potentiometry with ion-selective electrode: analytical curves

Fábio Silva da Costa

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnico em Química

Maria Inês Couto Monteiro

Supervisora, Doutora em Química

Kátia de Cássia Barbosa Alexandre

Colaboradora, Licenciada em Química

Resumo

A água é hoje um dos recursos ambientais mais preciosos e escassos da humanidade e, portanto, o aproveitamento racional e a preservação dos recursos da água doce devem ser metas prioritárias para a sociedade moderna. A qualidade da água é resultante de fenômenos naturais e das atividades antrópicas. Um dos parâmetros de potabilidade da água estabelecidos pelo CONAMA é a concentração de cloreto total. A quantificação de íons cloreto em água pode ser realizada por cromatografia de íons, titulação de precipitação, turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo. Boas recuperações (entre 101 e 112%) de Cl⁻ foram obtidas para uma amostra de água certificada analisada pelos métodos testados (turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo). Embora a precisão (RSD ≤ 9%) de todos os resultados fosse satisfatória, os resultados obtidos por potenciometria e turbidimetria foram estatisticamente diferentes quando comparados através do Teste-*t* de Student para 95% de nível de confiança. Os estudos continuam. A quantificação de Cl⁻ por turbidimetria com adição de álcool polivinílico (PVA) à solução-amostra será testada.

Palavras-chave: água, cloreto, turbidimetria, potenciometria.

Abstract

Water is today one of humanity's most precious and scarce environmental resources and, therefore, the rational use and preservation of freshwater resources must be priority goals for modern society. Water quality is the result of natural phenomena and human activities. One of the water potability parameters established by CONAMA is the total chloride concentration. The quantification of chloride ions in water can be performed by ion chromatography, precipitation titration, turbidimetry and potentiometry with ion-selective electrode. Good recoveries (between 101 and 110%) of Cl⁻ were obtained for a certified water sample analyzed by the tested methods (turbidimetry and potentiometry with ion-selective electrode). Although the precision (RSD ≤ 9%) of all results was satisfactory, the results obtained by potentiometry and turbidimetry were statistically different when compared by Student's *t*-test for 95% confidence level. The studies continue. Chloride quantification by turbidimetry with polyvinyl alcohol (PVA) addition to the sample solution will be tested.

Keywords: water, chloride, turbidimetry, potentiometry.

1. Introdução

A água é hoje um dos recursos ambientais mais preciosos e escassos da humanidade e, portanto, o aproveitamento racional e a preservação dos recursos da água doce devem ser metas prioritárias para a sociedade moderna (DA VEIGA, 2005). A qualidade da água é resultante de fenômenos naturais e das atividades antrópicas. As principais fontes de contaminação através dos recursos hídricos são: esgotos de cidades sem tratamento que são lançados em rios e lagos; aterros sanitários que afetam os lençóis freáticos, defensivos agrícolas que escoam com a chuva sendo arrastados para os rios e lagos, garimpos que lançam produtos químicos, como mercúrio, em rios e córregos e as indústrias que utilizam os rios como carreadores de seus resíduos tóxicos, mostrando que tais ações trazem problemas difíceis de serem solucionados (SOUZA et al., 2016).

No Brasil, os padrões de potabilidade da água, segundo as diferentes classes, foram estabelecidos pelo CONAMA nº 20, Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, enquanto que os padrões para efluentes líquidos foram estabelecidos na Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Um dos parâmetros estabelecidos é a concentração de cloreto total.

A quantificação de íons cloreto em água pode ser realizada por cromatografia de íons, titulação de precipitação (métodos de Mohr, Volhard e Fajans), turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo. A cromatografia de íons é um método adequado e bastante sensível, mas se torna antieconômico quando se trata de amostras esporádicas, além de sofrer influência severa da matriz. A titulação por precipitação não é sensível o suficiente para amostras com teores de cloreto da ordem de partes por milhão. A turbidimetria e a potenciometria com eletrodo íon seletivo apresentam relativa independência em relação à matriz, são sensíveis, rápidas e de baixo custo.

2. Objetivo

O trabalho tem como objetivo comparar os parâmetros analíticos da turbidimetria e da potenciometria com eletrodo íon seletivo para a quantificação de cloreto em águas.

3. Materiais e Métodos

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água purificada (resistividade de 18,2 M Ω .cm) em um sistema de osmose reversa Elix 5 acoplado a um sistema Milli-Q Gradient, da Millipore (Molsheim, França). •Uma amostra de água certificada (CertiPUR® - Batch HC942113 da Merck) contendo vários ânions (Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻) nas concentrações de 1000 mg L⁻¹ foi utilizada para a validação dos métodos testados.

Uma solução mista de álcool polivinílico (PVA) +AgNO₃ + HNO₃ foi preparada conforme o procedimento descrito por Mesquita e colaboradores (2002): uma massa de 0,0625 g de PVA foi dissolvida em água fervente, arrefecida até a temperatura ambiente, e a mistura foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL.

Em seguida, alíquotas de 47 mL de ácido nítrico concentrado e 25 mL de nitrato de prata $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas. O volume foi então, completado com água e a solução foi homogeneizada.

As medidas turbidimétricas foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da ThermoScientific Genesys 150 - modelo: Genesys 1xx Série: 9A5W271029, com comprimento de onda variável e células de quartzo de 1 cm de caminho óptico. O comprimento de onda utilizado foi de 420 nm. Um dosador potenciométrico automático da Metrohm e eletrodos de referência (Metrohm 60726100) e de íon seletivo (Cl^-) (Metrohm 60502120) foram utilizados para as medidas potenciométricas.

3.1. Método Turbidimétrico com Adição de Álcool Polivinílico (PVA)

O procedimento foi semelhante ao item 3.1.do relatório anterior. Ao invés de se adicionar solução de AgNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foi adicionada uma solução mista contendo PVA + AgNO_3 + HNO_3 . O PVA foi adicionado para evitar a sedimentação de AgCl formado e desta forma aumentar a estabilidade da suspensão para leitura turbidimétrica.

4. Resultados e Discussão

4.1. Método Turbidimétrico com Adição de PVA: Influência da Faixa de Concentração e do Comprimento de Onda de Leitura da Absorvância

A Figura 1 apresenta as curvas analíticas obtidas em baixa concentração com as medidas de absorvância medidas em 420 nm (A) e 500 nm (B), assim como os coeficientes de determinação (R^2) e os coeficientes da equação de ajuste linear. As curvas foram construídas com as seguintes soluções padrão: 0,50; 1,0; 2,0; 4,0, 6,0, 8,0 e 10 $\text{mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$. O ensaio foi realizado com PVA. Todos os valores de R^2 foram satisfatórios ($\geq 0,99$). O maior valor de R^2 (0,9994) foi obtido quando as leituras de absorvância foram realizadas em 500 nm. Além de apresentar a melhor linearidade, também tem o menor ruído de fundo, representado pelo coeficiente linear da curva. Por outro lado, a sensibilidade, representada pelo coeficiente angular da curva, é ligeiramente menor do que em 420 nm.

A Figura 2 apresenta as curvas analíticas obtidas em alta concentração com as medidas de absorvância medidas em 420 nm (A) e 500 nm (B), assim como os coeficientes de determinação (R^2) e os coeficientes da equação de ajuste linear. As curvas foram construídas com as seguintes soluções padrão: 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 $\text{mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$. O ensaio foi realizado com PVA. Todos os valores de R^2 foram satisfatórios ($\geq 0,999$). O maior valor de R^2 (0,9998) foi obtido quando as leituras de absorvância foram realizadas em 500 nm. Ambas as curvas, apresentam excelente linearidade, com baixíssimo ruído de fundo. Por outro lado, a sensibilidade, representada pelo coeficiente angular da curva, também neste caso, é ligeiramente menor em 500 nm.

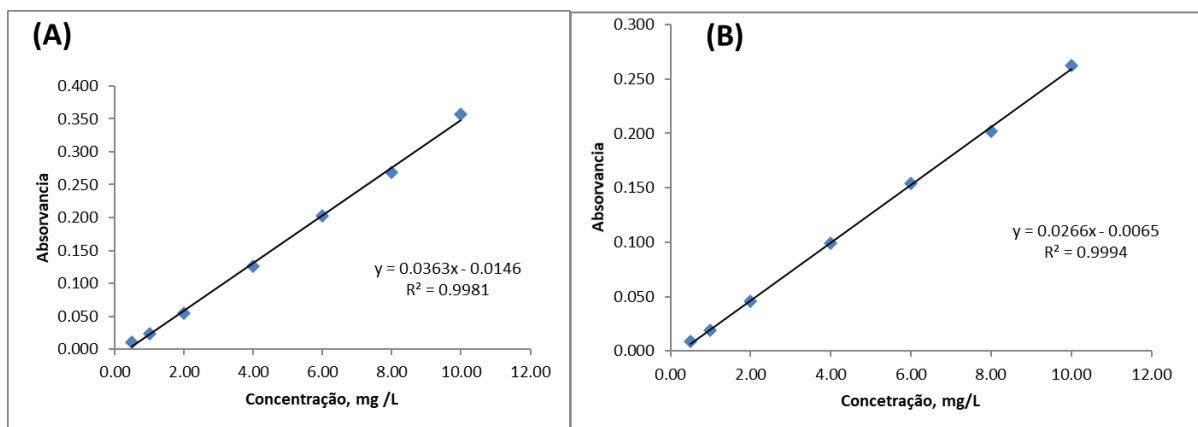


Figura 1. Curvas analíticas obtidas em baixa concentração com as medidas de absorvância medidas em 420 nm (A) e 500 nm (B), assim como os coeficientes de determinação (R^2) e os coeficientes da equação de ajuste linear.

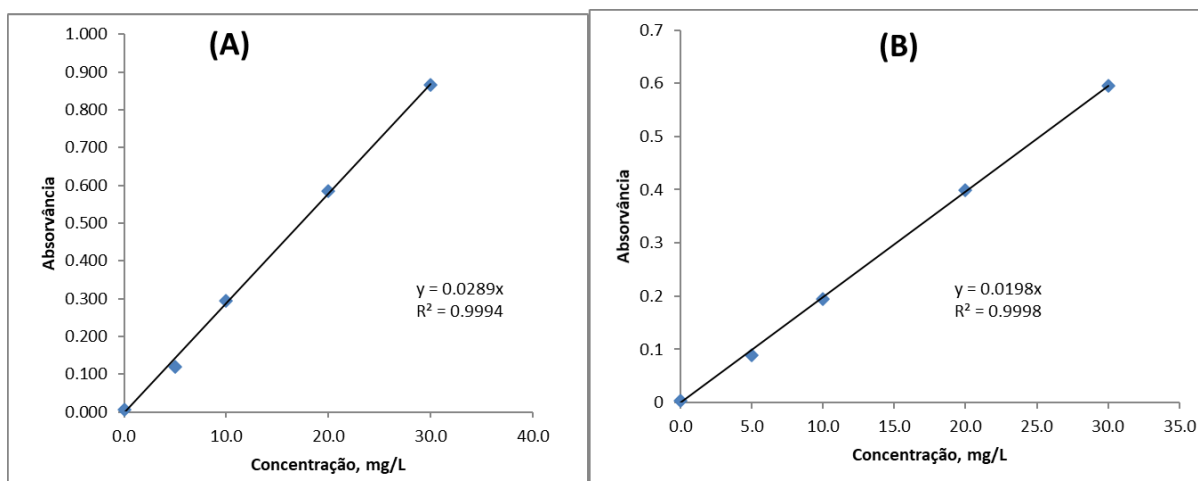


Figura 2. Curvas analíticas obtidas em alta concentração com as medidas de absorvância medidas em 420 nm (A) e 500 nm (B), assim como os coeficientes de determinação (R^2) e os coeficientes da equação de ajuste linear.

4.3. Limite de Quantificação Experimental

Os limites de quantificação foram determinados experimentalmente. Limites de $0,50 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$ ($\text{RSD} = 4\%$, $n = 3$) foi obtido para o método turbidimétrico tanto para o comprimento de onda de 420 nm como para o de 500 nm.

5. Conclusões

O método turbidimétrico é adequado para a determinação da concentração do íon cloreto em águas. A construção de curvas analíticas para calibração, tanto no comprimento de onda de 420 nm como em 500 nm, apresentou resultados satisfatório, com ligeira vantagem para o comprimento de onda mais elevado. A faixa

linear de trabalho, tanto em baixa como em alta concentração, mostrou que o método é robusto e linear numa faixa adequada. Os estudos continuam.

6. Agradecimentos

À minha orientadora, Dra. Maria Inês Couto Monteiro, ao Dr. Manuel Castro Carneiro, Andrey Linhares e Kátia de Cássia B. Alexandre pelo companheirismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao Sr. José Antônio Pires de Mello pela confiança em meu trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão da bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

DA VEIGA, GRAZIELLA. **Análises físico-químicas e microbiológicas de água de poços de diferentes cidades da Região Sul de Santa Catarina e efluentes líquidos industriais de algumas empresas da Grande Florianópolis**. Relatório final de Estágio Supervisionado, do Curso de Química, da Universidade Federal de Santa Catarina.

MESQUITA, R.B.R.; FERNANDES, S.M.V.; RANGEL, A.O.S.S. Turbidimetric determination of chloride in different types of water using a single sequential injection analysis system. **Journal of Environmental Monitoring**, v.4,p. 458–461, 2002.

SOUSA, S.S.; SILVA, W.S.; DE MIRANDA, J.A.L.; ROCHA, J.A. Análise físico-química e microbiológica da água do rio Grajaú, na cidade de Grajaú – MA. **Ciência e Natura**, Santa Maria v.38 n.3, 2016, Set.- Dez. p. 1615 - 1625.