

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANITÁRIA  
LABORATÓRIO DE SANEAMENTO “PROF<sup>o</sup> LUCAS NOGUEIRA GARCEZ”

**MANUAL DE PROCEDIMENTOS  
E TÉCNICAS LABORATORIAIS  
VOLTADO PARA ANÁLISES DE  
ÁGUAS E ESGOTOS SANITÁRIO  
E INDUSTRIAL**

2004

## SUMÁRIO

<b>1. SEGURANÇA EM LABORATÓRIOS QUÍMICOS</b>	<b>2</b>
1.1. Normas e documentos regulamentadores	2
1.2. Definições	2
1.3. Regras básicas de segurança	4
1.4. Primeiros socorros	6
<b>2. CONCEITOS BÁSICOS DE MEDIÇÃO</b>	<b>6</b>
<b>3. COLETA E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS</b>	<b>9</b>
3.1. Técnicas e cuidados na coleta de amostras	9
3.2. Coletas rotineiras –principais parâmetros	10
3.3. técnicas de preservação e armazenamento de amostras	10
3.3.1. técnicas de preservação de amostras para exames físico-químicos	12
<b>4. METODOLOGIAS ANALÍTICAS</b>	<b>14</b>
4.1. ACIDEZ	14
4.1.1. Introdução	14
4.1.2. Método de determinação – titulação potenciométrica	14
4.1.3. Equipamentos e vidrarias	15
4.1.4. Reagentes	15
4.1.5. Procedimentos	16
4.1.6. Cálculos	17
4.2. ALCALINIDADE	17
4.2.1. Introdução	17
4.2.2. Método de determinação – titulação potenciométrica.	17
4.2.3. Equipamentos e vidrarias	18
4.2.4. Reagentes	18
4.2.5. Procedimentos	19
4.2.6. Cálculos	19
4.3. DUREZA	20
4.3.1. Introdução	20
4.3.2. Método de determinação	20
4.3.3. Equipamentos e vidrarias	20
4.3.4. Reagentes	20
4.3.5. Procedimentos	21
4.3.6. Cálculos	21
4.4. CÁLCIO	21
4.4.1. Introdução	21
4.4.2. Método de determinação	22
4.4.3. Equipamentos e vidrarias	22
4.4.4. Reagentes	22
4.4.5. Procedimentos	23
4.4.6. Cálculos	23
4.5. CLORETOS	23
4.5.1. Introdução	23

4.5.2. Método de determinação - argentométrico	24
4.5.3. Equipamentos e vidrarias	24
4.5.4. Reagentes	24
4.5.5. Procedimentos	25
4.5.6. Cálculos	25
4.6. CLORO RESIDUAL	25
4.6.1. Introdução	25
4.6.2. Método de determinação I – método Iodométrico	26
4.6.3. Equipamentos e vidrarias	26
4.6.4. Reagentes	26
4.6.5. Procedimentos	27
4.6.6. Cálculos	27
4.6.7. Método de determinação II – DPD	28
4.6.8. Equipamentos e vidrarias	28
4.6.9. Reagentes	28
4.6.10. Procedimento para Cloro Livre	29
4.6.11. Cálculos	30
4.7. DIÓXIDO DE CLORO	30
4.7.1. Introdução	30
4.7.2. Método de determinação – DPD	30
4.7.3. Equipamentos e vidrarias	30
4.7.4. Reagentes	30
4.7.5. Procedimento para Dióxido de cloro	30
4.7.6. Procedimento para Cloro livre, combinado e Clorito	31
4.7.7. Cálculos	31
4.8. SULFETO	32
4.8.1. Introdução	32
4.8.2. Método de determinação	32
4.8.3. Equipamentos e vidrarias	32
4.8.4. Procedimentos	33
4.8.5. Cálculos	34
4.9. SULFATOS	35
4.9.1. Introdução	35
4.9.2. Método de determinação – gravimétrico	35
4.9.3. Equipamentos e vidraria	35
4.9.4. Reagentes	36
4.9.5. Procedimento I – remoção de sílica	36
4.9.6. Procedimento II – determinação de sulfato em amostras até 50mg/L	36
4.9.7. Cálculos	37
4.10. FLUORETO	37
4.10.1. Introdução	37
4.10.2. Método de determinação – eletrodo íon-específico	38
4.10.3. Equipamentos e vidrarias	38
4.10.4. Reagentes	39
4.10.5. Procedimento – preparo de curva calibração	39
4.10.6. Procedimento – determinação da concentração de fluoreto	40
4.10.7. Cálculos	40

4.11. FENOL	40
4.11.1. Introdução	40
4.11.2. Método de determinação – método de extração com clorofórmio	40
4.11.3. Equipamentos e vidrarias	41
4.11.4. Reagentes	41
4.11.5. Procedimentos – extração de interferentes	44
4.11.6. Procedimentos – destilação	44
4.11.7. Procedimentos – método extração com clorofórmio (baixa conc.)	45
4.11.8. Procedimentos – preparo da curva padrão	46
4.11.9. Procedimentos – método direto (alta conc.)	47
4.11.10. Procedimentos – preparo de curva padrão	47
4.11.11. Cálculos	48
4.12. RESÍDUOS	48
4.12.1. Introdução	48
4.12.2. Método de determinação - gravimetria	49
4.12.3. Equipamentos e vidrarias	49
4.12.4. Procedimentos – (A) Sólidos Totais	50
4.12.5. Procedimentos – (B) Sólidos em Suspensão	50
4.12.6. Procedimentos – (C) Sólidos Dissolvidos	51
4.12.7. Procedimentos – Sólidos Fixos e Voláteis	51
4.12.8. Cálculos	52
4.13. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO - DQO	53
4.13.1. Introdução	53
4.13.2. Método de determinação – Refluxo aberto	53
4.13.3. Equipamentos e vidrarias	53
4.13.4. Reagentes	54
4.13.5. Procedimentos – amostras com DQO acima de 50mgO <sub>2</sub> /L	55
4.13.6. Procedimentos – amostras com DQO abaixo de 50mgO <sub>2</sub> /L	56
4.13.7. Cálculos	56
4.14. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO – DBO	56
4.14.1. Introdução	56
4.14.2. Método de determinação – Teste de DBO <sub>5,20</sub> (5dias, 20° C)	57
4.14.3. Equipamentos e vidrarias	57
4.14.4. Reagentes	58
4.14.5. Procedimentos – calibração do Oxímetro	60
4.14.6. Procedimentos – preparação dos frascos de DBO	61
4.14.7. Procedimentos – DBO sem semente	61
4.14.8. Procedimentos – DBO com semente	62
4.14.8.1. Preparo da Semente	62
4.14.8.2. Procedimentos – análise 62	62
4.14.9. Cálculos	62
4.14.10. Tabela estimativa para diluição de DBO com base nos valores de DQO	63
4.15. SÉRIE NITROGENADA	64
4.15.1. Introdução	64
4.15.2. Nitrogênio Amoniacal	64
4.15.2.1. Método de determinação – destilação preliminar/titulação	64

4.15.2.2. Equipamentos e vidrarias	65
4.15.2.3. Reagentes	65
4.15.2.4. Procedimentos	66
4.15.2.5. Cálculos	67
4.15.3. Nitrito	67
4.15.3.1. Método de determinação – Colorimétrico	67
4.15.3.2. Equipamentos e vidrarias	67
4.15.3.3. Reagentes	68
4.15.3.4. Procedimentos	70
4.15.3.5. Procedimento – preparação de curva padrão	71
4.15.3.6. Cálculos	72
4.15.4. Nitrato	72
4.15.4.1. Método de determinação – eletrodo íon seletivo	72
4.15.4.2. Equipamentos e vidrarias	72
4.15.4.3. Reagentes	73
4.15.4.4. Procedimentos	72
4.15.4.5. Calibração do eletrodo de íon seletivo	73
4.15.5. Nitrogênio Total Kjeldahl – NKT	74
4.15.5.1. Método de determinação – macro - Kjeldahl	74
4.15.5.2. Equipamentos e vidrarias	74
4.15.5.3. Reagentes	75
4.15.5.4. Procedimentos	76
4.15.5.5. Cálculos	77
4.15.6. Nitrogênio Orgânico	77
4.16. FÓSFORO	77
4.16.1. Introdução	77
4.16.2. Método de determinação – Fósforo Solúvel	78
4.16.3. Equipamentos e vidrarias	78
4.16.4. Reagentes	78
4.16.5. Procedimentos	79
4.16.6. Procedimento – preparação de curva padrão	80
4.16.7. Procedimento – Fósforo total	80
4.16.8. Cálculos	81
4.17. ÓLEOS E GRAXAS (OG)	81
4.17.1. Introdução	81
4.17.2. Método de determinação	82
4.17.3. Equipamentos e vidrarias	82
4.17.4. Reagentes	83
4.17.5. Procedimento	83
4.17.6. Cálculos	84
4.18. SURFACTANTES	84
4.18.1. Introdução	84
4.18.2. Método de determinação	85
4.18.3. Equipamentos e vidrarias	85
4.18.4. Reagentes	86
4.18.5. Procedimento – Sublação	87
4.18.6. Procedimento – Determinação do Surfactante	88

4.18.7. Procedimento – preparo de curva padrão	89
4.18.8. Cálculos	90
4.19. ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS – AOV	91
4.19.1. Método de determinação – método simplificado	91
4.19.2. Equipamentos e vidrarias	91
4.19.3. Reagentes	91
4.19.4. Procedimentos	92
4.19.5. Cálculos	93
4.20. OXIGÊNIO CONSUMIDO – MATÉRIA ORGÂNICA	93
4.20.1. Introdução	93
4.20.2. Método de determinação	94
4.20.3. Equipamentos e vidrarias	94
4.20.4. Reagentes	94
4.20.5. Procedimentos	96
4.20.6. Cálculos	96
4.21. ÁGUA OXIGENADA	97
4.21.1. Método de determinação – Método do Cobalto II	97
4.21.2. Equipamentos e vidrarias	97
4.21.3. Reagentes	97
4.21.4. Procedimento	98
4.21.5. Procedimento – método do Titânio	98
4.22. FERRO EM AMOSTRAS COM COAGULANTE ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )	99
4.22.1. Equipamentos e vidrarias	99
4.22.2. Reagentes	99
4.22.3. Procedimentos	100
4.22.4. Cálculos	100
4.23. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ LIVRE EM COAGULANTE ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )	100
4.23.1. Equipamentos e vidrarias	100
4.23.2. Reagentes	101
4.23.3. Procedimentos	101
4.23.4. Cálculos	102
4.24. FERRO TOTAL	102
4.24.1. Método de determinação – FerroVer (Kit da Hach)	102
4.24.2. Equipamentos e vidrarias	102
4.24.3. Reagentes	102
4.24.4. Procedimentos	102
4.24.5. Cálculos	103
4.25. MANGANÊS	103
4.25.1. Método de determinação – Método PAN (Kit da Hach)	103
4.25.2. Equipamentos e vidrarias	103
4.25.3. Reagentes	103
4.25.4. Procedimentos	104
4.25.5. Cálculos	104
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>105</b>

## **6. ANEXOS – LEGISLAÇÃO**



## **1. SEGURANÇA EM LABORATÓRIO QUÍMICO**

### **1.1. Normas e documentos regulamentadores**

- Decreto nº 79037 de 24/12/1976  
Regulamento do Seguro de acidentes de Trabalho  
Publicado no D.O.U. de 28/12/1976
- Lei nº 6367 de 19/10/1976  
Dispõe sobre o Seguro de Acidentes de Trabalho a cargo do INPS e outras providências  
Publicado no D.O.U. de 21/10/1976
- NR – 5 da Portaria nº 3214 do Ministério do Trabalho  
Publicado em 08/06/1978 no D.O.U.  
Obs.: NR – 5: Comissão Interna de Prevenção de Acidentes – CIPA

### **1.2. Definições**

#### **a) Acidente de trabalho**

- Conceito legal: Aquele que ocorre pelo exercício do trabalho a serviço da Empresa, provocando lesão corporal, perturbação funcional ou doença que cause morte, perda ou redução (permanente ou temporária) da capacitação para o trabalho, incluindo-se os acidentes de trajeto (percurso de residência para o trabalho ou vice-versa), além dos dispositivos contidos na Lei 6367 de 19/10/1976, e Decreto nº 79037 de 24/12/1976.
- Conceito técnico: ocorrência inesperada ou não que interrompe ou interfere no processo normal de uma atividade e da qual poderá resultar danos físicos (corpo humano) materiais e econômicos à Empresa.

**b) Segurança do Trabalho**

- Conjunto de medidas técnicas, educacionais e psicológicas empregadas no reconhecimento, avaliação e controle dos riscos que possam advir do trabalho, com conseqüências de caráter agudo.

**c) Condição insegura**

- Condição física que compromete a segurança existente no local, na máquina, no equipamento ou nas instalações e que conduz à ocorrência de acidentes.

**d) Dispositivos de Proteção Individual (EPI)**

- Meio ou dispositivo de uso pessoal destinado a preservar a incolumidade da pessoa no exercício de suas funções, quando as medidas de segurança de ordem geral são insuficientes ou impróprias para a atividade específica.

**e) Líquido combustível**

- Líquido com ponto de fulgor igual ou superior a 70° C e inferior a 93,3° C.

**f) Líquido inflamável**

- Líquido com ponto de fulgor inferior a a70o C e pressão de vapor absoluta menor do lque  $2,6 \cdot 10^5$  Pa ( $2,8 \text{kgf/cm}^2$ ) a 37,7° C.

**g) Corrosivo**

- Substância química que provoca danos a pele, olhos e tecidos do trato respiratório e digestivo quando inalados ou ingeridos. Podem provocar, também, deterioração de materiais e instalações. Como exemplos, temos os ácidos e álcalis em geral, metais alcalinos, cianetos etc...

**h) Oxidante**

- Substância química que supre oxigênio para as reações químicas, podendo iniciar e alimentar reações de combustão. Exemplos: óxidos, peróxidos, nitritos, nitratos, bromatos, cromatos, percloratos, permanganatos etc...

**i) Explosivo**

- Substância química que ao ser exposta a variações térmicas ou reação química libera grande quantidade de energia sob a forma de calor e/ou gases em expansão, provocando explosões. Exemplos: cloratos, peróxidos, metais alcalinos etc...

### 1.3. Regras Básicas de Segurança

Os acidentes de trabalho ocorridos em âmbito de laboratórios químicos são muito freqüentes, sendo em sua grande parte oriundos de atitudes inconvenientes (brincadeiras), distrações, mau uso de equipamentos, negligência quanto ao uso de EPI's (equipamento de proteção individual) ou desconhecimento da técnica analítica empregada. Dessa forma, deve-se criar na estrutura do laboratório Normas de Segurança a serem seguidas por todos os usuários, a fim de se evitar a ocorrência de acidentes em suas dependências.

Recebe o nome de Good Laboratory Practices (Boas Práticas de Laboratório – GLP), o conjunto de recomendações de ordem pessoal a serem desenvolvidas nos laboratórios a fim de se ter um convívio com segurança neste ambiente.

De acordo com as Normas Técnicas desenvolvidas pela CETESB (L5.015) e o Manual de Técnicas de Análises Físico-químicas para Controle Operacional de ETA, são listadas abaixo, procedimentos básicos de ordem geral, que devem ser implantadas pelos responsáveis do laboratório químico (com ênfase a análise de água) e seguidos pelos usuários do laboratório:

- Realizar controles médicos periódicos, envolvendo exames clínicos e laboratoriais de sangue, urina, fezes e raio X. Para trabalhos com águas contaminadas, ou potencialmente contaminadas, proceder à vacinação contra febre tifóide, tétano e outras, à critério médico;
- Proibir correrias ou brincadeiras nas dependências do laboratório;
- Conhecer e avaliar os riscos com a operação de amostras, reativos, solventes, vidrarias e utilidades e tomar as medidas preventivas necessárias;
- Saber operar corretamente com os equipamentos e aparelhagens do laboratório, conhecer seus riscos, usos e limitações;
- Incentivar o uso de EPI's;
- Nunca “pipetar” com a boca nenhum tipo de substância, usar sempre a pêra de borracha ou vácuo para aspirar;
- Trabalhar sempre com avental de manga longa e devidamente abotoado;
- Evitar usar roupas de tecido sintético (facilmente inflamável);
- Proibir fumar nas dependências do laboratório, por perigo de contato com material inflamável;
- Evitar comer e beber nos laboratórios, lavar bem as mãos antes de qualquer refeição;

- Comunicar a chefia a ocorrência de qualquer acidente, por mais simples que seja.
- Não misturar pertences pessoais com material de laboratório;
- Seguir as orientações de segurança e de uso de equipamentos e reagentes;

Com relação ao laboratório do ponto de vista funcional, é de suma importância que o mesmo ofereça condições de segurança a seus usuários, para tanto, será listado abaixo, algumas recomendações:

- Manter as bancadas sempre limpas e livre de materiais estranhos ao trabalho;
- Fazer uma limpeza prévia, com água, antes de descartar frascos de reagentes vazios;
- Rotular imediatamente o frasco com o reagente preparado e as amostras coletadas, discriminando o produto, data e concentração, quando for o caso;
- Limpar imediatamente qualquer derramamento de produtos e/ou reagentes. Proteger-se, se necessário, para fazer essa limpeza, utilizando os materiais e recursos adequados;
- Descartar todos e quaisquer materiais de vidro trincado ou que possa oferecer perigo quando do seu uso;
- Acondicionar os cacos de vidro num recipiente próprio, não misturando com o lixo comum;
- Discriminar a voltagem de todas as tomadas, de preferência padronizando suas cores, bem como indicar nos equipamentos suas respectivas voltagens;
- Indicar com um aviso do tipo “Chapa quente” as chapas de aquecimentos utilizadas;
- Ter sempre disponível os EPI’s;
- Possuir em suas dependências uma Caixa de Primeiro Socorros, de conhecimento de todos os usuários;
- Possuir, em local estratégico, um chuveiro de emergência e um lava-olhos;
- Manter os extintores de incêndio sinalizados e em dia com suas recargas;
- Oferecer um sistema de iluminação de emergência, para os casos de falta de energia elétrica;
- Possuir um sistema de exaustão e recirculação de ar.

#### 1.4. Primeiros Socorros

Os riscos mais comuns de acidentes em laboratórios químicos são: cortes, queimaduras, derramamento de produtos químicos e intoxicação com substâncias nocivas.

Os primeiros socorros devem ser ministrados o mais próximo possível do momento do acidente, sendo que, dependendo da gravidade, o acidentado deverá ser encaminhado ao hospital mais próximo, imediatamente.

Abaixo, procedimentos básicos a serem ministrados em caso de acidentes:

- **Por ingestão de substância química:** não provocar vômito quando tratar-se de ingestão de ácidos ou bases; deve-se no primeiro caso (ingestão de ácidos) administrar leite de magnésia e água para beber, e no segundo caso (ingestão de bases) administrar cerca de 30 ml de vinagre diluídos em 250 ml de água, seguido de suco de laranja ou limão.
- **Por inalação de vapores corrosivos:** remover a pessoal do local, dispondo-a num ambiente ventilado
- **Por queimaduras:** no caso de queimaduras com ácidos, deve-se lavar com água em abundância e, em seguida, com Bicarbonato de sódio a 5%; em tratando-se de queimaduras com bases, deve-se lavar com água em abundância e, em seguida, com vinagre. Quando a região afetado for os olhos, deve-se utilizar o lavador de olhos para proceder a lavagem.
- **Por cortes:** deve-se lavar com água e sabão o local da lesão e, em seguida, administrar solução à base de Iodo.

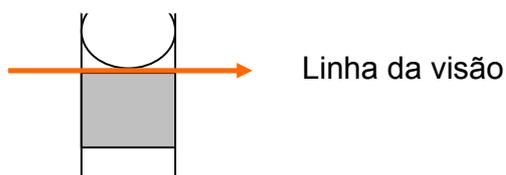
## 2. CONCEITOS BÁSICOS DE MEDIÇÃO

O resultado de uma análise química é função direta do cuidado, da manipulação e da correta aplicação da metodologia analítica, no qual pequenos descuidos podem significar grandes erros, sobretudo, em determinação de parâmetros em amostras com concentração da ordem de miligrama por litro.

Dessa forma, é necessário o preparo técnico para se proceder a uma análise, e o uso de equipamentos e vidrarias apropriadas e em boas condições.

Uma das mais comuns fontes de erros encontra-se no preparo ou na manipulação das vidrarias volumétricas empregadas nas análises, são erros primários, que, uma vez evitados, podem significar um aumento do grau de confiabilidade do resultado. Entre os procedimentos que auxiliam a evitar esses tipos de erros, pode-se citar:

- **Temperatura:** a capacidade de uma vidraria volumétrica varia com a temperatura, logo, deve-se utilizá-las sempre em temperaturas próximas à aferição. Da mesma forma, a densidade do líquido também varia com a temperatura, portanto, deve-se utilizá-los somente em temperatura ambiente;
- **Limpeza da vidraria:** presença de material gorduroso pode aumentar o erro na leitura devido a má formação do menisco, além do que, tal “sujeira” pode servir como interferente, alterando o valor do resultado da análise.
- **Ajuste do menisco:** deve-se tomar muito cuidado com o erro de paralaxe: o menisco deve estar posicionado de maneira que sua parte inferior tangencie horizontalmente a parte superior da linha do líquido, tendo a linha da visão no mesmo plano.



- **Ajuste da capacidade volumétrica:** tanto em provetas, balões volumétricos ou buretas, deve-se tomar os cuidados mencionados nos itens anteriores, à fim de se evitar a ocorrência de desvios no resultado final.
- **Pipetas volumétricas e graduadas:** deve-se utilizar uma pêra para sucção, devendo-se passar alguns milímetros acima da linha de graduação final, em seguida, deve-se secar a ponta da pipeta com papel higiênico, e ajustar o menisco. Feito isso, pode-se transferir o volume para outro frasco. Existem dois tipos de pipetas:
  - Pipetas volumétricas de sopro: possuem dois traços horizontais na porção superior, e no momento da transferência do líquido pipetado para outro frasco, deve-se “expulsar” o volume restante que permanece na ponta da pipeta, uma vez que ele, nesse tipo de pipeta, é considerado parte integrante do volume total pipetado; para tanto, deve-se utilizar a pêra de sucção para “soprar” esse volume para o frasco.
  - Pipetas volumétricas comuns: apresentam apenas um traço horizontal na porção superior, deve ser desconsiderado o volume restante na ponta da pipeta a final do escoamento, ou seja, não deve-se “soprar” esse volume para o frasco; para tanto, deve-se apenas encostar a ponta da pipeta até o término do escoamento e permanecer por alguns segundos após esse momento.
- **Limpeza da vidraria:** toda a aparelhagem de vidro ou de plástico empregada na análise ou na preparação de reagentes, deverá ser perfeitamente limpa,

livre de substâncias estranhas ao processo, caso contrário, os resultados não ofereceram uma boa confiabilidade. Para tanto, existem várias técnicas de limpeza de vidrarias, às quais se destacam:

- **Detergentes:** o detergente mais recomendado no meio laboratorial é o detergente neutro da marca EXTRAN, o que não impede o uso de outros, contudo, deve-se ter cuidados na escolha, sobretudo nos quesitos biodegradabilidade e presença de grupos de fosfatos. Após a lavagem da vidraria com o detergente, é essencial que se enxágüe com água em abundância para se remover os resíduos do detergente, e em seguida, enxaguar com água destilada.
- **Solução Sulfocrômica:** trata-se de uma solução ácida, constituída por ácido sulfúrico concentrado e dicromato de potássio, tem por objetivo eliminar contaminantes orgânicos e inorgânicos através da reação de oxido-redução; para tanto, deve-se utilizá-la de forma diluída, e deixar a vidraria de molho por algumas horas, ao cabo do que retira-se a solução sulfocrômica (que deve ser reutilizada até que apresente uma cor esverdeada, indicativo de que o cromo está presente em maior quantidade na forma trivalente, o que significa perda do poder oxidativo, causado pelo cromo hexavalente) e lava-se com água de torneira em abundância e, em seguida, com água destilada.

#### **Preparo da solução sulfocrômica:**

1. Pesar 60g de Dicromato de potássio grau técnico, transferir para um bécker de 2L;
2. Adicionar 300ml de água destilada e homogeneizar;
3. Transferir COM EXTREMO CUIDADO 1L de Ácido Sulfúrico concentrado, com constante agitação (não se esquecer de usar os EPI's apropriados);
4. Aguardar esfriar e acondicionar em frascos devidamente rotulados.

- **Solução de ácido nítrico 1:1:** trata-se de uma solução indicada para a limpeza de vidrarias impregnadas pela análise de metais, ou no preparo de frascos para coleta de amostras para análise de metais.

#### **Preparo da solução de lavagem:**

1. Deve-se misturar 500ml de ácido nítrico 500ml de água destilada
2. Acondicionar em frasco devidamente rotulado.

**Observações:** cada material deverá ter sua análise adequada à análise para qual será destinado; deixar a vidraria em molho por muito tempo em solução sulfocrômica ou solução ácida de lavagem pode danificar as marcas de identificação e graduação originais de fábrica.

### 3. COLETA E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS

#### 3.1. Técnicas e cuidados na coleta de amostras

Uma coleta de amostras não deve ser encarado com o simples ato de se mergulhar uma garrafa na água para retirar um determinado volume desta, torna-se necessário uma “caracterização” das condições do local da coleta. Assim sendo, ao coletar a amostra, a pessoa deve ter o cuidado de anotar qualquer ocorrência de relevância, tal como: cor, odor, presença de algas, óleos, corantes, material sobrenadante, peixes ou outros animais aquáticos mortos etc...

A técnica a ser adotada para a coleta de amostras depende da matriz a ser amostrada (água superficial, subterrânea, encanada, residuária, sedimento de fundo, biota aquática), do tipo de amostragem (amostra simples ou composta) e, também, da natureza do exame a ser efetuado (análises físico-químicas ou microbiológicas). Assim sendo, de uma maneira geral, deve-se adotar esses cuidados no momento da coleta:

- As amostras não devem incluir folhas, partículas grandes, detritos ou outro tipo de material acidental, salvo quando se tratar de amostra de sedimento;
- Para minimizar a contaminação da amostra convém recolhe-la com a boca do frasco de coleta contra a corrente;
- Coletar volume suficiente de amostra para eventual necessidade de se repetir alguma análise no laboratório;
- Fazer todas as determinações de campo em alíquotas de amostra separadas das que serão enviadas ao laboratório;
- Empregar os frascos e as preservações adequadas a cada análise no ato da coleta;
- As amostras que exigem refrigeração devem ser acondicionadas em caixas de isopor com gelo;
- Eticar e identificar bem o frasco com a amostra;
- Respeitar o “prazo de validade” para cada análise em questão.

O tempo demandado entre a coleta e a execução das análises laboratoriais é de extrema importância para a validade do resultado, isso devido a impossibilidade de se preservar completamente a amostra. As alterações químicas que podem ocorrer na estrutura dos constituintes acontecem em função das condições físico-químicas da amostra; assim metais podem precipitar-se como hidróxidos, ou formar complexos com outros constituintes, cátions e ânions podem mudar o

estado de oxidação, outros compostos podem dissolver-se ou volatilizar-se com o tempo, alterações em níveis biológicos também são notados, sobretudo, na medida indireta da matéria orgânica ou dos nutrientes fósforo e nitrogênio.

Podem ser adotados, de acordo com a análise a ser executada na amostra, as seguintes técnicas de preservação: adição química, congelamento e refrigeração.

### 3.2. Coletas rotineiras – principais parâmetros

#### ➤ Estação de Tratamento de Água (ETA)

De maneira geral, para mananciais pouco poluídos, os principais parâmetros de controle são os seguintes:

- **Parâmetros químicos:** cloro residual, cor, turbidez, pH, alumínio (em ETA's que utilizem o sulfato de alumínio como coagulante), oxigênio consumido, ferro, fluoreto (quando houver fluoreto natural ou fluoretação artificial);
- **Parâmetros microbiológicos:** coliformes fecais e totais, contagem de bactérias heterotróficas.

#### ➤ Sistema de distribuição

- **Parâmetros químicos:** cloro residual, cor, turbidez, alumínio, ferro, odor
- **Parâmetros microbiológicos:** coliformes fecais e totais, ferrobactérias.

#### ➤ Águas superficiais e subterrâneas

Rios, lagos e barragens: dependem do objetivo da análise.

#### ➤ Efluentes de ETE's e industriais

O ponto e o tipo de coleta dependem dos objetivos a que se destinam tais amostragens.

### 3.3. Técnicas de preservação e armazenamento de amostras

#### • Exames microbiológicos:

Os frascos e as tampas devem ser de material resistentes às condições de esterilização e à ação solvente da água e não devem liberar compostos tóxicos, como bactericidas ou bacteriostáticos durante a esterilização. Podem ser de vidro neutro, de vidro borossilicato ou plástico autoclavável, com boca larga (mais ou menos 4cm) para facilitar a coleta e a limpeza.

**Lavagem dos frascos:** os frascos para análises microbiológicas devem ser submetidos à descontaminação em autoclave, à temperatura de 121° C e à pressão de 1ATM, durante 30 minutos. Após a autoclavagem, deve-se proceder a lavagem dos frascos observando-se a seguinte seqüência: limpar a parte externa com uma esponja; adicionar uma gota de detergente líquido, não tóxico, no interior de cada frasco e escovar a parte interna com auxílio de uma escova; enxaguar 10 vezes com água corrente e, em seguida, mais 3 vezes com água destilada; após a lavagem deixar os frascos emborcados numa estufa a 80/100° C durante 1 hora para secagem

**Frascos para coleta de amostras contendo cloro residual:**

- Adicionar 0,1ml de uma solução de tiosulfato de sódio 1,8% para cada 100ml de amostra, a fim de neutralizar o cloro residual; tal quantidade de tiosulfato de sódio é suficiente para neutralizar até 5mg/L de Cloro.

**Frascos para coleta de amostras contendo metais pesados com concentração superiores a 0,01mg/L (cobre, níquel, zinco, chumbo etc...)**

- Adicionar 0,3ml de uma solução de EDTA a 15% para cada 100ml de amostra a ser coletada. Antes da esterilização, a tampa e o gargalo dos frascos devem ser recobertos com folha de papel alumínio ou kraft, os quais são presos após esterilização por elástico adequado.

**Esterilização dos frascos:** (os reagentes para preservação devem ser adicionados previamente, antes da esterilização.)

- **Frascos de vidro:** devem ser esterilizados em estufa à temperatura de 170/180° C durante 2 horas;
- **Frascos de plástico autoclavável:** serão esterilizados em autoclave a 121° C e 1atm por 30 minutos

**Preparo das soluções condicionantes:**

- **Solução de EDTA 15%:** pesar 150g de EDTA sal dissódico, transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar água destilada promover a completa dissolução. Completar o volume do balão;
- **Solução de Tiosulfato de sódio a 1,8%:** pesar 18g de tiosulfato de sódio, transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar água destilada e promover a completa dissolução. Completar o volume do balão.

- **Análise Físico-químicas:**

O tipo de frasco recomendado para o armazenamento de amostra para cada parâmetro bem como sua preservação, será detalhada no próximo item.

**Lavagem dos frascos:** deve-se lavar os frascos e suas tampas com detergentes isentos de fosfatos, enxaguar com água corrente e, em seguida, água destilada; escorrer para secar e tampar o frasco antes de guardá-los. Para análise de:

**metais**, deve-se lavar o frasco com detergente e enxaguar com água destilada, colocar ácido nítrico 1:1 até a metade do frasco, tampar e agitar vigorosamente, esvaziar o frasco e enxaguar pelo menos 5 vezes com água destilada. Deve-se reaproveitar o ácido nítrico usado na lavagem;

**fosfatos**, deve-se lavar com uma solução de ácido clorídrico 1:1 e enxaguar com água destilada.

### 3.3.1. Técnicas de preservação de amostras para exames físico-químicos.

Abreviaturas: **P** (polietileno)

**V** (vidro borossilicato – pirex)

**R** (refrigerar a 4° C)

parâmetro	frasco	preservação	validade
ACIDEZ	P, V	R	24h
ALCALINIDADE	P, V	R	-
CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)	P, V	NaOH 10N até pH >12; R	O mais breve possível
CLORETO	P, V	-	O mais breve possível
COLORO RESIDUAL	P, V	-	O mais breve possível
CONDUTIVIDADE	P, V	R	24h
COR	P, V	R	24h

parâmetro	frasco	preservação	validade
DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)	P, V	R	24h
DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)	P, V	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH <2; R	7 dias
DUREZA	P, V	R	7 dias
FENÓIS	V, cor âmbar	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH <2	O mais breve possível
FLUORETO	P	R	7 dias
FERRO II	P, V	2ml de HCl para cada 100ml de amostra	O mais breve possível
FOSFATO	P, V	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH <2; R	24h
ÍNDICE VOLUMÉTRICO DE LODO (IVL)	P, V	R	7 dias
METAIS	P, V	HNO <sub>3</sub> até pH <2; R	180 dias
NITROGÊNIO AMONÍACAL E/OU ORGÂNICO	P, V	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH <2; R	24h
NITRATO	P, V	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH <2; R	24h
NITRITO	P, V	R	48h
MATERIAL SOLÚVEL EM N-HEXANO (MSH)	V	HCl até pH <2; R	24h
OXIGÊNIO CONSUMIDO	P, V	R	24h
OXIGÊNIO DISSOLVIDO	V (frasco de DBO)	1mL de MnSO <sub>4</sub> e 1mL de Alkali-iodeto-Azida	4 a 8h

parâmetro	frasco	preservação	validade
PH	P, V	R	6h
RESÍDUOS	P, V	R	7dias
SULFATO	P, V	R	7dias
SULFETO	V (frasco de DBO)	6 gotas de acetato de zinco 2N e 9 gotas de NaOH 6N	24h
SURFACTANTES	P, V	R	24h
TURBIDEZ	P, V	R (evitar exposição à luz)	24h

## 4. METODOLOGIAS ANALÍTICAS

### 4.1. ACIDEZ

#### 4.1.1. Introdução

Acidez de uma água é a capacidade dela reagir quantitativamente com uma base forte até um valor estipulado de pH.

Tal parâmetro contribui para a ocorrência de processos corrosivos e influencia as taxas de reações químicas, especialmente os processos biológicos.

#### 4.1.2. Método de determinação – Titulação potenciométrica

Princípio do método: íons hidrogeniônicos presentes na amostra como resultantes de dissociação ou hidrólise reagem com a adição de um álcali padrão. O valor da acidez depende do pH do ponto final ou do indicador usado.

Ponto final: idealmente, o ponto final de uma titulação de acidez corresponde estequiometricamente ao ponto de equivalência para neutralização dos ácidos presentes. Geralmente, temos o Dióxido de Carbono dissolvido (CO<sub>2</sub>) como maior componente da acidez em águas de superfície; portanto, nas amostras contendo apenas esse tipo de componente causador de acidez (dióxido de carbonato-bicarbonato-carbonato), titula-se até o pH 8,3 a 25° C, o qual é correspondente

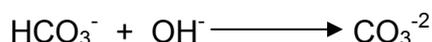
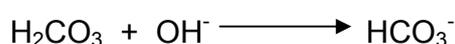
estequiometricamente ao ponto de neutralização do ácido carbônico-carbonato. Nessa faixa de pH, o indicador mais empregado é a Fenolftaleína. Em virtude de existir, via de regra, uma mistura muito mais complexa de substâncias causadoras de acidez, usa-se fixar dois pontos finais: 4,5 e 8,3 para determinar, via titulação potenciométrica, os valores de acidez a bicarbonatos e acidez a demais ácidos minerais. Para o ponto final de pH 4,5 recomenda-se o uso do indicador Vermelho de Metila.

Abaixo, tem-se as reações químicas envolvidas:

**pH 4,5 – acidez mineral:**



**pH 8,3 – acidez total**



**4.1.3. Equipamentos e vidrarias**

- pHmetro;
- Agitador magnético;
- Barra magnética;
- Bureta ;
- Pipeta volumétrica;
- Bécker.

**4.1.4. Reagentes**

- Solução padrão de Hidrogenoftalato de potássio 0,05N

Secar 15 a 20g de padrão primário de hidrogenoftalato de potássio em estufa a 120° C por 2h; aguardar esfriar e pesar 10,0 +/- 0,5g, transferir para um balão volumétrico de 1L, promover a dissolução e completar o volume do balão.

- Solução padrão (estoque) de Hidróxido de Sódio 0,1N

Pesar 4g de NaOH e transferir para um balão volumétrico de 1L, promover a dissolução e completar até o menisco. Padronizar com 40mL de solução padrão de Hidrogenoftalato de potássio 0,05N, titulando até o ponto final da reação, pH 8,7. Calcular a normalidade real do NaOH:

$$N = \frac{A \cdot B}{204,2 \cdot C}$$

Onde:

- A : massa (g) de hidrogenoftalato de potássio presente no balão de 1L;  
B : volume (mL) de hidrogenoftalato de potássio usado na padronização;  
C : volume (mL) de NaOH gastos na titulação.

- Solução padrão de NaOH 0,02N

Diluir 200mL da solução estoque de NaOH 0,1N em um balão volumétrico de 1L; padronizar novamente com solução padrão de hidrogenoftalato de potássio, usando 15mL; o cálculo da normalidade real é idêntico ao já demonstrado.

- Fenolftaleína (indicador pH 8,3)

Pesar 1g de fenolftaleína e dissolver em 60mL de álcool etílico, transferir para um balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água.

- Vermelho de metila (indicador pH 3.7)

Pesar 0,2g de vermelho de metila e dissolver em 60ml de álcool, transferir para um balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água.

#### 4.1.5. Procedimento

1. Homogeneizar o frasco contendo a amostra;
2. Pipetar 100mL de amostra e transferir para um bécker de 250mL;
3. Adicionar uma barra magnética e acomodar o bécker num agitador magnético;
4. Introduzir o eletrodo (previamente calibrado) do pHmetro no conteúdo do bécker, e ligar a agitação;
5. Encher uma bureta de 50mL com NaOH 0,02N e acoplar ao conjunto bécker/eletrodo;
6. Aguardar a estabilização do valor do pH original da amostra;
7. Iniciar a titulação, vagorosamente;
8. Titular até o pH 4,5 e anotar o volume gasto de NaOH – V1 (caso a amostra tenha um pH original maior que 4,5 desconsidere esse passo);

9. Prosseguir a titulação até pH 8,3 e anotar o volume gasto – V2.

#### 4.1.6. Cálculos

- **Acidez mineral:**

$$\text{mgCaCO}_3/\text{L} = \frac{N_{\text{NaOH}} * V1_{\text{NaOHgastos}} * 50000}{\text{vol. amostra}}$$

- **Acidez Total:**

$$\text{mgCaCO}_3/\text{L} = \frac{N_{\text{NaOH}} * V2_{\text{NaOHgastos}} * 50000}{\text{vol. amostra}}$$

## 4.2. ALCALINIDADE

### 4.2.1. Introdução

Alcalinidade de uma água é sua capacidade em neutralizar ácidos, em outras palavras, é sua capacidade de tamponamento. Usualmente, as substâncias mais comuns encontradas em águas de superfície causadoras de alcalinidade são os carbonatos ( $\text{CO}_3^{-2}$ ), bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) e hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ). Uma água pode ter baixa alcalinidade e alto valor de pH e vice-versa.

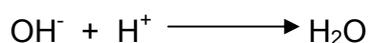
É possível relacionar-se o valor da alcalinidade com o de outro parâmetro: o de dureza, uma vez que os cátions mais comuns atrelados aos ânions causadores de alcalinidade são os de Cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) e de Magnésio ( $\text{Mg}^{+2}$ ), que, por sua vez, estão relacionados com a dureza da água.

### 4.2.2. Método de determinação – Titulação potenciométrica

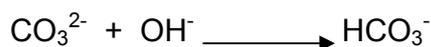
Princípio do método: íons relacionados a alcalinidade presentes na amostra resultantes da dissociação ou hidrólise de solutos, reagem com a adição de um ácido padrão. A alcalinidade, tal qual a acidez, depende do valor do ponto final de pH fixado (usa-se aqui, o sistema de dissociação do Bicarbonato-carbonato e presença de hidróxidos, de forma análoga ao empregado na acidez, logo, os pontos finais estipulados são os de pH 4,5 para alcalinidade a hidróxidos e de 8,3 para alcalinidade a bicarbonatos/carbonatos).

Abaixo tem-se as reações químicas envolvidas:

#### pH 8,3 – alcalinidade mineral



#### pH 4,5 – alcalinidade total



#### 4.2.3. Equipamentos e vidrarias

- pHmetro;
- Agitador magnético;
- Barra magnética;
- Bureta ;
- Pipeta volumétrica;
- Bécker.

#### 4.2.4. Reagentes

- Solução padrão de Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 0,05N

Secar em estufa a  $250^\circ \text{C}$  por 4h, aproximadamente 3g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , aguardar esfriar e pesar  $2,5 \pm 0,2\text{g}$  e transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar água e promover a dissolução, completar o volume do balão.

- Solução estoque de Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1N

Pipetar 27mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (com extremo cuidado!) e transferir lentamente para um balão volumétrico de 1L com aproximadamente 500mL de água, completar o volume do balão.

- Solução Padrão de Ácido sulfúrico 0,02N

Pipetar 20mL da solução estoque de ácido sulfúrico 1N e transferir para um balão volumétrico de 1L, completar o volume do balão. Padronizar com 20mL de solução padrão de Carbonato de sódio 0,05N, titulando até o pH de 4,5 (ponto final). Calcular a normalidade real do ácido sulfúrico:

$$N = \frac{A \cdot B}{53 \cdot C}$$

Onde:

A : massa (g) de carbonato de sódio presente no balão de 1L;

B : volume (mL) de carbonato de sódio usado na padronização;

C : volume (mL) de NaOH gastos na titulação.

- Fenolftaleína (indicador pH 8,3)

Pesar 1g de fenolftaleína e dissolver em 60mL de álcool etílico, transferir para um balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água.

- Verde de Bromocresol (indicador pH 4,5)

Pesar 0,1g de verde de bromocresol e dissolver em 60mL de álcool etílico, transferir para um balão de 100mL e completar o volume com água.

#### 4.2.5. Procedimento

1. Homogeneizar o frasco contendo a amostra;
2. Pipetar 100mL de amostra e transferir para um bécker de 250mL;
3. Adicionar uma barra magnética e acomodar o bécker num agitador magnético;
4. Introduzir o eletrodo (previamente calibrado) do pHmetro no conteúdo do bécker, e ligar a agitação;
5. Encher uma bureta de 50mL com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02N e acoplar ao conjunto bécker/eletrodo;
6. Aguardar a estabilização do valor do pH original da amostra;
7. Iniciar a titulação, vagarosamente;
8. Titular até o pH 8,3 e anotar o volume gasto de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – V1 (caso a amostra tenha um pH original menor que 8,3 desconsidere esse passo);
9. Prosseguir a titulação até pH 4,5 e anotar o volume gasto – V2.

#### 4.2.6. Cálculos

- **Alcalinidade mineral:**

$$\text{mgCaCO}_3/\text{L} = \frac{N_{H_2SO_4} * V1_{H_2SO_4\text{gastos}} * 50000}{vol.amostra}$$

- **Alcalinidade Total:**

$$\text{mgCaCO}_3/\text{L} = \frac{N_{H_2SO_4} * V2_{H_2SO_4\text{gastos}} * 50000}{vol.amostra}$$

### 4.3. DUREZA

#### 4.3.1. Introdução

Originalmente, água dura era entendido como sendo a capacidade da água em precipitar sabão, sendo que tal fato se dava em virtude da presença, sobretudo, de íons cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{+2}$ ). Correntemente, dureza total de uma água é definida como sendo a soma da concentração desses dois íons, sendo expresso em  $\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ . Esse parâmetro, como já foi dito, guarda estreita relação numérica com o parâmetro Alcalinidade.

#### 4.3.2. Método de determinação – titulométrico

Princípio do método: o quelante Etilenodiaminotetracético sal dissódico (EDTA) forma um complexo quando em contato com certos metais; se uma pequena quantidade de indicador Preto de Eriocromo T é adicionado a solução aquosa contendo íons cálcio e magnésio, numa faixa de pH de 10  $\pm$  0,1, a solução fica com uma cor rósea. Com a adição de EDTA, os íons cálcio e magnésio são, por ele, complexados, e a solução fica com uma coloração azul, indicando o ponto final da reação.

#### 4.3.3. Equipamentos e vidrarias

- Bureta ;
- Pipeta volumétrica;
- Erlenmeyer de 250mL;
- Espátula de inóx

#### 4.3.4. Reagentes

- Solução padrão de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) 0,02N  
Pesar 1g de  $\text{CaCO}_3$  anidro e transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar cerca de 500mL de água e gotejar HCL 6N (1:1) até completar a dissolução; adicionar mais 200mL de água e aquecer até ebulição. Aguardar esfriar e adicionar algumas gotas de vermelho de metila, ajustando a coloração para laranja com HCl 6N ou  $\text{NH}_4\text{OH}$  3M.

- Solução padrão de EDTA 0,02N

Pesar 3,723g de EDTA sal dissódico, transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar água para promover a dissolução, e completar o volume do balão. Padronizar com 10mL de solução padrão de carbonato de cálcio, com o pH ajustado para 10 $\pm$ 0,1 com solução tampão, e titular contra a solução padrão de EDTA. Calcular a normalidade real da solução padrão de EDTA:

$$N_{EDTA} = \frac{N_{CaCO_3} * V_{CaCO_3}}{V_{EDTA \text{ gastos}}}$$

- Solução tampão

Pesar 16,9g de Cloreto de Amônio (NH<sub>4</sub>Cl) e dissolver em 143mL de Hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) concentrado, em seguida, adicionar 1,25g de EDTA sal de magnésio e promover a dissolução; transferir tudo para um balão volumétrico de 250mL e completar o volume.

- Indicador Preto de Eriocromo T

Pesar 0,5g de indicador Preto de Eriocromo T e 100g de Trietanolamina (ou Cloreto de Sódio), transferir os dois para um almofariz, e triturar com o pistilo, até obter um material uniforme.

#### 4.3.5. Procedimento

1. Homogeneizar o frasco contendo a amostra;
2. Pipetar 100mL de amostra e transferir para um erly de 250mL;
3. Adicionar solução tampão até pH de 10+/-0,1 (aproximadamente 1mL);
4. Adicionar uma ponta de espátula de indicador preto de eriocromo T
5. Encher uma bureta de 50mL com EDTA 0,02N
6. Iniciar a titulação, vagarosamente;
7. Titular até a viragem da cor vermelha para o azul.

#### 4.3.6. Cálculo

- Dureza total:

$$\text{mgCaCO}_3/\text{L} = \frac{N_{EDTA} * V_{EDTA \text{ gastos}} * 50000}{\text{vol. amostra}}$$

### 4.4. CÁLCIO

#### 4.4.1. Introdução

Dentro do parâmetro “dureza”, exposto no item 4.3, podemos identificar e quantificar o valor distinto dos principais íons que compõe tal parâmetro.

#### 4.4.2. Método de determinação – titulométrico

Princípio do método: similar ao exposto no item 4.3.2, com a alteração do indicador usado, sendo empregado para essa análise o indicador Murexida, além disso, é necessário ajustar o pH para a faixa de 12. A viragem do indicador vai do rósea para o púrpura.

#### 4.4.3. Equipamentos e vidrarias

- Bureta ;
- Pipeta volumétrica;
- Erlenmeyer de 250mL;
- Espátula de inóx

#### 4.4.4. Reagentes

- Solução padrão de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) 0,02N  
 Pesar 1g de  $\text{CaCO}_3$  anidro e transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar cerca de 500mL de água e gotejar HCL 6N (1:1) até completar a dissolução; adicionar mais 200mL de água e aquecer até ebulição. Aguardar esfriar e adicionar algumas gotas de vermelho de metila, ajustando a coloração para laranja com HCl 6N ou  $\text{NH}_4\text{OH}$  3M.

- Solução padrão de EDTA 0,02N

Pesar 3,723g de EDTA sal dissódico, transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar água para promover a dissolução, e completar o volume do balão. Padronizar com 10mL de solução padrão de carbonato de cálcio, com o pH ajustado para  $10 \pm 0,1$  com solução tampão, e titular contra a solução padrão de EDTA. Calcular a normalidade real da solução padrão de EDTA:

$$N_{\text{EDTA}} = \frac{N_{\text{CaCO}_3} * V_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{EDTA gastos}}}$$

- Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 6N

Pesar 240g de NaOH e transferir para um bécker de 1L, adicionar aproximadamente 800mL de água e promover a dissolução. Como a reação do NaOH com a água é exotérmica, deve-se acomodar o bécker num banho frio; quando a temperatura da solução estiver próxima da ambiente, transferir o conteúdo para um balão volumétrico de 1L e completar o volume até o menisco.

- Indicador Murexida

Pesar 0,2g de indicador Murexida e 100g de Trietanolamina (ou Cloreto de Sódio), transferir os dois para um almofariz, e triturar com o pistilo, até obter um material uniforme.

#### 4.4.5. Procedimento

1. Homogeneizar o frasco contendo a amostra;
2. Pipetar 100mL de amostra e transferir para um erly de 250mL;
3. Adicionar solução de NaOH 6N até pH de 12+/-0,1 (aproximadamente 1mL);
4. Adicionar uma ponta de espátula de indicador Murexida;
5. Encher uma bureta de 50mL com EDTA 0,02N
6. Iniciar a titulação, vagarosamente;
7. Titular até a viragem da cor rósea para o púrpura

#### 4.4.6. Cálculo

- Cálculo:

$$\text{mgCaCO}_3/\text{L} = \frac{N_{EDTA} * V1_{EDTA_{Agast}} * 50000}{vol.amostra}$$

### 4.5. CLORETOS

#### 4.5.1. Introdução

Cloreto, na forma iônica de  $\text{Cl}^-$ , é um dos íons mais comuns em águas naturais, esgotos domésticos e em despejos industriais. Mesmo em concentrações elevadas os cloretos não são prejudiciais à saúde humana, porém, conferem sabor salgado a água; contudo, tal propriedade organoléptica não depende exclusivamente da concentração de cloretos, sendo função da composição química global da água. Assim, águas com até 250mg/L de cloretos tem sabor salgado, enquanto que outras contendo até 1000mg/L e muito cálcio e magnésio (alta dureza) não apresentam esse gosto.

Águas contendo muito cloretos oferecem prejuízo às canalizações e não são recomendadas para o uso agrícola.

#### 4.5.2. Método de determinação – argentométrico

Princípio do método: uma solução neutra ou levemente alcalina de cromato de potássio ( $K_2CrO_4$ ) pode ser usado com indicador do ponto final de uma titulação de Nitrato de prata ( $AgNO_3$ ) contra uma amostra contendo Cloretos.

A reação entre o  $AgNO_3$  e o  $K_2CrO_4$  resulta num precipitado de cor vermelho – tijolo, devido a formação do  $Ag_2CrO_4$  (cromato de prata), e a reação entre o  $AgNO_3$  e o íon  $Cl^-$  resulta num precipitado branco, devido a formação do  $AgCl$  (cloreto de prata); porém, o produto de solubilidade do cloreto de prata é maior que a do cromato de prata, logo, esse irá ter preferência na reação, de tal forma que apenas quando todos íons cloretos tiverem reagidos e sido “retirados” da solução por meio de precipitação, é que, a menor quantidade de Nitrato de prata promoverá o aparecimento do precipitado do cromato de prata, indicando o ponto final da reação.

#### 4.5.3. Equipamentos e vidrarias

- Bureta ;
- Pipeta volumétrica;
- Erlenmeyer de 250mL;

#### 4.5.4. Reagentes

- Solução padrão de Cloreto de Sódio ( $NaCl$ ) 0,0141N

Secar em estufa a  $140^\circ C$  por 2h aproximadamente 1g de  $NaCl$  , aguardar esfriar em dessecador; em seguida, pesar 0,824g e transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar água e promover a dissolução do sal; completar o volume do balão.

- Solução indicadora de Cromato de potássio ( $K_2CrO_4$ )

Pesar 50g de cromato de potássio e dissolver em 100mL de água, adicionar  $AgNO_3$  0,0141N até formar um precipitado vermelho tijolo; deixar em repouso por 12h, após isso, filtrar em papel de filtro watman n° 40 e transferir para um balão volumétrico de 1L, completar o volume do balão. (guardar em frasco âmbar).

- Solução padrão de Nitrato de prata ( $AgNO_3$ ) 0,0141N

Pesar 2,395g de nitrato de prata, e transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar água e promover a dissolução do sal; completar com água o volume do balão. (guardar em frasco âmbar). Padronizar com 10mL de solução padrão de cloreto de sódio 0,0141N, tendo o pH ajustado na faixa de 7 a 10, e com 1mL de solução indicadora de cromato. Titular contra a solução padrão de

Nitrato de prata 0,0141N até o ponto final (precipitado vermelho tijolo). Calcular a normalidade real do nitrato de prata:

$$N_{AgNO_3} = \frac{N_{NaCl} * V_{NaCl}}{V_{AgNO_3 \text{ gastos}}}$$

#### 4.5.5. Procedimento

1. Homogeneizar o frasco contendo a amostra;
2. Pipetar 100mL de amostra e transferir para um erly de 250mL;
3. Ajustar o pH na faixa de 7 a 10 (usar NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);
4. Adicionar 1mL de indicador de cromato de potássio;
5. Encher uma bureta de 50mL com AgNO<sub>3</sub> 0,0141N;
6. Iniciar a titulação, vagorosamente;
7. Titular até o ponto final da reação: aparecimento do precipitado vermelho-tijolo.

#### 4.5.6. Cálculo

- Cloretos:

$$\text{mgCl}^-/\text{L} = \frac{N_{AgNO_3} * V_{AgNO_3 \text{ gastos}} * 35450}{\text{vol. amostra}}$$

### 4.6. CLORO RESIDUAL

#### 4.6.1. Introdução

A cloração de água de abastecimento e águas poluídas serve primeiramente, para destruir ou desativar microrganismos patogênicos; um segundo benefício advindo ao uso do cloro, é a melhora de características físicas, químicas e organolépticas da água, devido a reação do cloro com amônia, ferro, manganês, sulfeto, e outras substâncias orgânicas presentes.

O cloro livre reage com amônia e certos compostos nitrogenados formando o chamado cloro combinado, constituído por monocloroaminas, dicloroaminas e tricloreto de nitrogênio; a presença e a concentração dessas espécies é função direta da condição de temperatura, pH do meio e da relação inicial de cloro-nitrogênio.

A cloração pode produzir efeitos indesejáveis, como o aparecimento de subprodutos na forma de THM (trihalometanos) – com alto potencial carcinogênico, ou da liberação de gosto e odor, sobretudo, quando da presença de compostos fenólicos, devido a formação do cloro-fenol (cheiro de peixe podre).

O cloro aplicado, quer na sua forma elementar, quer na forma de hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ) reage com água sofrendo hidrólise com produção de cloro livre ( $\text{Cl}_2$ ), ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ) e íon hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ); a produção dessas diversas formas de cloro depende exclusivamente do pH.

#### 4.6.2. Método de determinação I – método iodométrico

Princípio do método: Cloro pode reduzir a Iodo ( $\text{I}_2$ ) livre o iodeto de potássio (KI) em um pH em torno de 8 ou menor. O  $\text{I}_2$  livre é titulado contra uma solução padrão de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) usando amido como indicador do ponto final da reação. Realiza-se a titulação em um pH entre 3 e 4 porque a reação não é estequiométrica numa faixa de pH neutro, no que diz respeito a oxidação do tiosulfato a sulfato.

#### 4.6.3. Equipamentos e vidrarias

- Bureta ;
- Pipeta volumétrica;
- Erlenmeyer de 250mL;

#### 4.6.4. Reagentes

- Ácido acético glacial (concentrado);
- Iodeto de potássio (KI) – em cristais;
- Solução estoque de Tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0,1N

Pesar 25g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar água e promover a dissolução do sal, acrescentar aproximadamente 1mL de clorofórmio, e completar o volume do balão com água. Padronizar com 10mL de solução de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 0,1N, acrescidos de 1mL de ácido sulfúrico concentrado mais cerca de 80mL de água, deve-se deixar por 6 minutos o erly no escuro, em seguida, adicionar uma espátula (1g) de KI, e titular contra solução de tiosulfato até o aparecimento de uma coloração amarelo-palha, nesse ponto, adicionar amido e prosseguir a titulação até a viragem do azul para o incolor. Calcular a normalidade real do tiosulfato:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} * V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ gastos}}}$$

- Solução padrão de Dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0,1N

Pesar 4,904g de dicromato de potássio e transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar água e promover a dissolução do sal; completar o volume do balão.

- Solução Padrão de Tiosulfato de Sódio ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) 0,025N

Diluir da solução estoque de tiosulfato de sódio 0,1N 250mL num balão volumétrico de 1L; completar com água o volume do balão.

- Solução indicadora de Amido

Dissolver 5g de amido em um pouco de água, misturar almofariz e pistilo até formar uma pasta uniforme; transferir para um bécker contendo 1L de água fervendo e promover a mistura; aguardar esfriar e sedimentar por 24h; retirar o sobrenadante e adicionar a ele 1,25g de ácido salicílico e 4g de cloreto de zinco, para preservar a solução.

#### 4.6.5. Procedimento

1. Homogeneizar o frasco contendo a amostra;
2. Pipetar 50mL de amostra e transferir para um erly de 250mL;
3. Ajustar o pH na faixa de 3 a 4 com a adição de 5mL de ácido acético glacial;
4. Adicionar 1g (uma espátula) de KI;
5. Manter por 6 minutos o erly no escuro;
6. Encher uma bureta de 50mL com  $Na_2S_2O_3$  0,025N (amostras com alto teor de cloro residual, deve-se usar uma solução 0,01N ou mais adequada);
7. Iniciar a titulação, vagorosamente até a cor amarelo palha;
8. Adicionar amido;
9. Prosseguir a titulação até o ponto final da reação: viragem do azul para o incolor.

#### 4.6.6. Cálculo

- Cloro:

$$\text{mgCl}_2/\text{L} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} * V_{Na_2S_2O_3 \text{ gastos}} * 35450}{\text{vol. amostra}}$$

#### 4.6.7. Método de determinação II – DPD

princípio do método: o N,N – dietil-p-fenilenodiamina (DPD) é usado como indicador de um processo titulométrico com o sulfato ferroso amoniacal. É possível, com esse método, identificar as formas livres e combinadas do Cloro. Contudo, há, nesse método a limitação de ser empregado apenas em amostras com baixo teores de cloro.

#### 4.6.8. Equipamentos e vidrarias

- Bureta ;
- Pipeta volumétrica;
- Erlenmeyer de 250mL;

#### 4.6.9. Reagentes

- Solução tampão de fosfato

Dissolver 24g de hidrogenofosfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) e fosfato bibásico de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) em aproximadamente 800mL de água. Dissolver à parte, 0,8g de EDTA sal dissódico em 100mL de água; aguardar a dissolução das soluções, e transferi-las para um balão volumétrico de 1L e adicionar 0,02g de cloreto de mercúrio, completar o volume do balão com água.

- Solução indicadora de DPD-sulfato

Dissolver 1,5g de DPD-sulfato pentahidratado ou 1,1g de DPD-sulfato anidro em aproximadamente 800mL de água, adicionar 8mL de ácido sulfúrico 1+3 e 0,2g de EDTA sal dissódico; transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume do balão com água. Estocar em frasco âmbar.

- Solução padrão de Sulfato Ferroso Amoniacal –SFA

Dissolver 1,106g de SFA em aproximadamente 800mL de água, adicionar 1mL de ácido sulfúrico 1+3; transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume do balão com água. Padronizar 100mL dessa solução acrescidos de 10mL de ácido sulfúrico 1+5 e 5 mL de ácido fosfórico concentrado, usando 2mL de solução de difenilaminassulfonato de bário a 0,1% como indicadora do ponto final da reação. Titular contra uma solução padrão de dicromato de potássio até o ponto final, indicado por uma coloração violeta que persiste por 30 segundos. São requeridos, teoricamente, 20mL da solução de dicromato de potássio para uma solução de SFA cuja relação seja de  $1\text{mLSFA} = 1\text{mgCl}_2/\text{L}$ .

- Iodeto de potássio (KI) em cristais.

- EDTA sal dissódico.

- Solução de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ )

Dissolver 0,691g de dicromato de potássio em aproximadamente 800mL de água, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume do balão com água.

- Solução indicadora de Difenilaminassulfonato de bário a 0,1%

Dissolver 0,1g do indicador em 100mL água.

- Solução de arsenito de sódio

Dissolver 5g de arsenito de sódio em 1L de água. Usar 0,5mL dessa solução após a adição do tampão para cada 100mL de amostra, quando a mesma apresentar formas de manganês oxidado.

- Solução de tioacetamida

Dissolver 0,25g de tioacetamida em 100mL de água. Adicionar 0,5mL dessa solução em amostras com mais de 0,5mg/L de Cloro combinado, imediatamente após a adição do reagente de DPD.

- Solução de Glicina

Dissolver 10g de glicina em 100mL de água, estocar em câmara fria.

#### 4.6.10. Procedimento para Cloro livre

1. Homogeneizar o frasco contendo a amostra;
2. Adicionar, em um erly, 5mL de solução tampão;
3. Adicionar 5mL de solução de DPD
4. Adicionar 100mL de amostra;
5. Adicionar 200mg de EDTA;
6. Encher uma bureta com solução de SFA diluído 5 vezes;
7. Titular até o ponto final da reação, indicado pela cor rósea, anotar o volume **A** gasto;
8. Adicionar uma espátula de KI;
9. Titular com SFA, sem zerar a bureta, até a viragem do indicador, anotar o volume **C** gasto.

#### 4.6.11. Cálculos

- **Cloro livre**

$$\text{mgCl}_2/\text{L} = (\text{leitura A}/5)$$

- **Cloro combinado**

$$\text{mgCl}_2/\text{L} = (\text{C}-\text{A})/5$$

#### 4.7. DIÓXIDO DE CLORO

##### 4.7.1. Introdução

O dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) apresenta-se como uma alternativa ao uso do Cloro como agente desinfetante.

##### 4.7.2. Método de determinação – DPD

Princípio do método: análogo ao já mencionado no item 4.6.7.

##### 4.7.3. Equipamentos e vidrarias

- Bureta ;
- Pipeta volumétrica;
- Erlenmeyer de 250mL;

##### 4.7.4. Reagentes

Todos os reagentes requeridos no item 4.6.9;

- Solução de ácido sulfúrico  
Diluir 5mL de ácido sulfúrico concentrado em 100mL de água.
- Solução de Bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ )  
Dissolver 27,5g de  $\text{NaHCO}_3$  em 500mL de água.

##### 4.7.5. Procedimento para Dióxido de Cloro

1. Homogeneizar a amostra;
2. Pipetar 100mL de amostra e transferir para um erly de 250mL;

3. Adicionar 2mL de glicina;
4. Agitar vigorosamente o erly;
5. Em outro erly, adicionar 5mL de solução tampão e 5mL de solução de DPD, juntamente com 200mg de EDTA;
6. Misturar a amostra/glicina no segundo erly;
7. Titular com SFA diluído 5 vezes;
8. Anotar a leitura **G**

#### **4.7.6. Procedimento para Cloro Livre, Combinado e Clorito**

1. Homogeneizar a amostra;
2. Pipetar 100mL de amostra e transferir para um erly de 250mL;
3. Adicionar 5mL de solução tampão;
4. Adicionar 5mL de solução de DPD;
5. Adicionar 200mg de EDTA;
6. Titular com SFA diluído 5 vezes
7. Anotar a leitura **A**;
8. Adicionar 1g de KI;
9. Titular com SFA diluído 5 vezes, sem zerar a bureta;
10. Anotar a leitura **C**;
11. Adicionar ao erly 1mL de solução de ácido sulfúrico;
12. Aguardar 2 minutos;
13. Adicionar 5mL de solução de Bicarbonato de sódio;
14. Titular com SFA diluído 5 vezes;
15. Anotar a leitura **D**.

#### **4.7.7. Cálculos**

- Cloro Livre:

$$\text{mgCl}_2/\text{L} = (A-G)/5$$

- Cloro Combinado:

$$\text{mgCl}_2/\text{L} = (\text{C}-\text{A})/5$$

- Dióxido de cloro

$$\text{mgClO}_2/\text{L} = (\text{G}/5) \cdot 1,9$$

- Clorito

$$\text{mgClorito}/\text{L} = (\text{D}/5) - ((\text{C}/5) + 4 \cdot (\text{G}/5))$$

## 4.8. SULFETO

### 4.8.1. Introdução

Íons sulfetos ( $\text{S}^{2-}$ ) são encontrados em águas subterrâneas e ocorrem freqüentemente em águas residuárias oriundas de despejos industriais, da decomposição da matéria orgânica ou da redução do sulfato (bactérias do tipo sulfobactérias oxidam compostos contendo enxofre para obterem energia).

Mesmo em baixas concentrações já causa odores na água e no ar. É muito tóxico, ataca metais diretamente e corroe tubulações de concreto por ser oxidado biologicamente a ácido sulfúrico nas paredes das tubulações.

Pode ser dividido em:

- Sulfeto total: é a porção de sulfeto constituída pelas porções de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HS}^-$  dissolvidos e de  $\text{S}^{2-}$  metálicos do material em suspensão em meio ácido;
- Sulfeto dissolvido: é a porção que permanece na amostra após remoção do material em suspensão da mesma.

### 4.8.2. Método de determinação – iodométrico

Princípio do método: o sulfeto presente na amostra é precipitado com acetato de zinco na forma de Sulfeto de Zinco ( $\text{ZnS}$ ), tal precipitado é lavado para retirar-se eventuais impurezas e transferido para um erlenmeyer onde será reduzido com uma solução em excesso de Iodo ( $\text{I}_2$ ) em meio ácido; o Iodo ( $\text{I}_2$ ) excedente será quantificado pela titulação com Tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) em presença de amido, constituindo-se uma titulação de retrocesso.

### 4.8.3. Equipamentos e vidrarias

- Bureta ;
- Pipeta volumétrica;

- Erlenmeyer de 500mL;
- Frasco de DBO;
- Mangueira de silicone para sifonamento;
- Barra magnética;
- Agitador magnético.

#### 4.8.4. Reagentes

- Solução de Hidróxido de sódio (NaOH) 6N  
Dissolver 240g de NaOH em 1L de água.
- Solução de Acetato de zinco 2N  
Dissolver 220g de acetato de zinco em um balão volumétrico de 1L.
- Solução de Ácido clorídrico (HCl) 6N – 1:1  
Dissolver, lentamente, 500mL de HCl concentrado em 500mL de água.
- Solução padrão de Tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) 0,025N  
Preparar como descrito em 4.6.4.
- Solução padrão de Iodo (I<sub>2</sub>) 0,025N  
Dissolver de 20 a 25g de KI em cerca de 100mL de água, adicionar 3,2g de Iodo ressublimado e diluir em um balão volumétrico de 1L. Padronizar com 10mL de solução padrão de Tiosulfato de sódio 0,025N, em meio ácido (usar HCL) e em presença de amido. Titular contra a solução padrão de Iodo 0,025N até a viragem do indicador do incolor para o azul. Calcular a normalidade real do Iodo:

$$N_{I_2} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} * V_{Na_2S_2O_3}}{V_{I_2 \text{ gastos}}}$$

- Solução de amido  
Preparar como descrito em 4.6.4.

#### 4.8.5. Procedimento

1. Homogeneizar a amostra;

2. Transferir a amostra para um frasco de DBO até completar seu volume;
3. Adicionar 9 gotas de acetato de zinco e 6 gotas de NaOH 6N;
4. Tampar o frasco e agitar;
5. Deixar em repouso para sedimentar o precipitado formado;
6. Retirar, com auxílio de um sifão, o sobrenadante;
7. Ressuspender o precipitado com água;
8. Deixar novamente em repouso para sedimentar o precipitado;
9. Repetir o sifonamento;
10. Ressuspender novamente o precipitado com água (caso o sobrenadante ainda esteja “sujo”, repetir os itens de 8 a 10);
11. Transferir o conteúdo do frasco para um erly de 500mL;
12. Adicionar 10mL de solução padrão de Iodo 0,025N;
13. Adicionar 2mL de HCl 6N para cada 200mL de amostra (caso a amostra não demonstre ter Iodo em excesso – caracterizado pela coloração amarelo típico de Iodo – adicionar mais 10mL de solução padrão de Iodo 0,025N);
14. Adicionar amido e titular contra solução de Tiosulfato de sódio 0,025N, até a viragem do indicador do azul para o incolor.

#### 4.8.6. Cálculos

- Sulfeto total:

$$\text{mgS}^{-2}/\text{L} = \frac{A - B * 16000}{\text{vol. amostra}}$$

onde:

A: ( $N_{I_2} * V_{I_2}$ );

B: ( $N_{Na_2S_2O_3} * V_{Na_2S_2O_3}$ );

Vol. amostra = volume do frasco de DBO.

## 4.9. SULFATOS

### 4.9.1. Introdução

O ânion Sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) é um dos íons mais abundantes na natureza. Surge nas águas subterrâneas através da dissolução de solos e rochas, como o gesso ( $\text{CaSO}_4$ ) e o sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ), bem como pela oxidação da pirita (sulfeto de ferro –  $\text{FeS}$ ).

Nas águas de abastecimento público, o sulfato deve ser controlado uma vez pode provocar efeitos laxativos, sendo o padrão de potabilidade fixado em 400mg/L. Nas águas de abastecimento industrial, o sulfato pode causar incrustações em caldeiras e trocadores de calor.

### 4.9.2. Método de determinação – gravimétrico

princípio do método: o sulfato é precipitado em presença de HCl a sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), pela adição de Cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2$ ) à solução.

O precipitado é cuidadosamente mantido próximo à temperatura de ebulição, e, após um período de digestão é filtrado em um cadinho de porcelana previamente tarado, e conduzido a altas temperaturas ( $800^\circ \text{C}$ ), sendo esfriado em dessecador, e novamente pesado (cadinho+ $\text{BaSO}_4$ ). Por diferença de peso, tem-se a massa de Sulfato presente na amostra.

### 4.9.3. Equipamentos e vidrarias

- Bécker de 250mL;
- Bagueta;
- Pipetas volumétricas;
- Cadinho de goch;
- Kitassato;
- Cápsula de porcelana;
- Bomba de vácuo;
- Mufla;
- Banho-maria;
- Balança analítica.

#### 4.9.4. Reagentes

- Solução de Ácido clorídrico (HCl) 6N – 1:1;  
Dissolver 500mL de ácido clorídrico concentrado em 500mL de água.
- Solução de Cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2$ )  
Dissolver 100g de cloreto de bário em 500mL de água, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume do balão.
- Solução reagente de ácido nítrico-nitrato de prata  
Dissolver 8,5g de  $\text{AgNO}_3$  e 0,5ml de ácido nítrico concentrado em 500mL de água.

#### 4.9.5. Procedimento I – remoção de sílica (para amostras com conc. de sílica superior a 25mg/L)

1. Homogeneizar a amostra;
2. Pipetar 100mL da amostra e transferir para uma cápsula de porcelana;
3. Levar ao banho-maria até secura;
4. Adicionar 1mL de ácido clorídrico concentrado pelas paredes da cápsula;
5. Levar novamente à secura;
6. Conduzir a cápsula para a estufa a  $180^\circ\text{C}$  para completar a evaporação da água;
7. Adicionar 2mL de água quente e mais 1mL de HCl concentrado;
8. Levar novamente à secura no banho-maria;
9. Adicionar mais 2mL de HCl concentrado;
10. Diluir com água quente;
11. filtrar e lavar o papel de filtro com água quente (tomar cuidado para não extrapolar dos 100mL);
12. Combinar os filtrados e prosseguir a análise de sulfatos.

#### 4.9.5.1 Procedimento II – determinação de sulfato em amostras com até 50mg/L

1. Coletar 100mL de amostra;

2. Ajustar o pH para 4,5 – 5,0 com HCl 6N;
3. Adicionar mais 1mL de HCl;
4. Aquecer até ebulição;
5. Adicionar lentamente, seguida de agitação (lenta), solução de Cloreto de bário, até precipitar BaSO<sub>4</sub> (precipitado branco);
6. Adicionar mais 2mL de solução de BaCl<sub>2</sub>;
7. Levar ao banho-maria e manter a uma temperatura de 80-90° C por aproximadamente 2h;
8. Paralelamente, preparar o cadinho de goch, levando-o a mufla por 15min a 800° C, esperar esfriar em dessecador, pesar e obter o p1;
9. Após a digestão em banho-maria, filtrar a amostra em cadinho de goch previamente preparado;
10. Lavar várias vezes o precipitado;
11. testar presença de Cloretos no filtrado, adicionando solução reagente de nitrato de prata-ácido nítrico (presença de cloretos = precipitado branco de Cloreto de prata – AgCl);
12. Lavar o cadinho até não acusar mais a presença de Cl<sup>-</sup>;
13. Levar à mufla por 1h à temperatura de 800° C;
14. Esfriar em dessecador e pesar, obtendo p2.

#### 4.9.6. Cálculos

- Sulfato:

$$\text{mgSO}_4^{-2}/\text{L} = \frac{(p2 - p1) * 411,6}{\text{vol.amostra}}$$

#### 4.10. FLUORETO

##### 4.10.1. Introdução

Uma concentração de aproximadamente 1mg/L de fluoreto (F<sup>-</sup>) em água potável, reduz efetivamente a ocorrência de cárie dentária, contudo, em uma concentração maior, pode causar prejuízo à saúde humana, sobretudo em crianças, às quais atacará o esmalte do dente causando o aparecimento de

manchas escuras de caráter irreversível, caracterizando a doença *Fluorose dentária*.

Tal efeito nocivo começa a aparecer já em concentrações da ordem de 1,4 ou 1,6mg/L de fluoreto, daí a necessidade do controle rígido do processo de fluoretação nas Estações de Tratamento de Água.

#### **4.10.2. Método de determinação – eletrodo íon-seletivo**

Princípio do método: o eletrodo de fluoreto é um sensor de íon seletivo. Trata-se de um eletrodo de estado sólido com uma membrana de fluoreto de lantânio tratado com terras raras para aumentar a sua condutividade. Responde às mudanças na concentração de fluoreto na solução, sendo milhares de vezes mais sensível para fluoreto que para outros ânions presentes na solução.

A atividade do íons fluoreto depende da força iônica total da solução, do pH e das substâncias capazes de complexar o fluoreto. A adição de um tampão apropriado mantém a força iônica uniforme, ajusta o pH e destrói os complexos. Dessa forma, o eletrodo fornece uma resposta precisa em termos de concentração de fluoreto

O eletrodo é calibrado com soluções padrões de concentração conhecida, da ordem de 0,5 a 5,0mgf/l. A função específica dessas soluções é de fixar a posição e a inclinação da reta que é obtida plotando-se concentração por mV (lida no equipamento); o ideal é que o “sloope” resultante situe-se na faixa de 58mV a 20°C.

O eletrodo detecta apenas a forma de fluoreto ionizada, isto é, a forma livre. Por esse motivo torna-se fundamental o uso da solução tampão denominada TISAB III, para eventual ajuste de pH e liberação dos íons  $F^-$ .

#### **4.10.3. Equipamentos e vidrarias**

- Bécker de 250mL;
- Pipetas volumétricas;
- Barra magnética;
- Agitador magnético;
- Balão volumétrico;
- Potenciômetro;
- Eletrodo de íon específico de  $F^-$

#### 4.10.4. Reagentes

- Solução estoque de Fluoreto de sódio (NaF)

Dissolver 0,221g de NaF anidro em 500mL de água, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume. Esta solução apresenta 100mgF<sup>-</sup>/L.

- Solução padrão de Fluoreto de sódio (NaF)

Diluir 10mL da solução estoque de NaF em um balão volumétrico de 1L, completar o volume do balão com água.

- Solução tampão TISAB III

Adicionar 170g de Nitrato de sódio, 68g de acetato de sódio trihidratado e 92,4g de citrato de sódio dihidratado, em 500mL de água; promover a dissolução dos sais, e transferir para um balão volumétrico de 1L, completar o volume do balão com água. É possível comprar a solução TISAB III já pronta, da marca ORION, número de catálogo: 940911.

#### 4.10.5. Procedimento – preparo da curva de calibração

1. Diluir num balão volumétrico de 100mL, da solução estoque de NaF, volumes suficientes para produzir concentrações de 0,5 a 5mg/L de F<sup>-</sup>:

Conc. F <sup>-</sup> (mg/L)	Volume (mL) da solução padrão diluído num balão volumétrico de 100mL
0,5	5
1	10
2	20
3	30
4	40
4	50

2. Pipetar 50mL de cada padrão e transferir para um bécker de 100mL;
3. Adicionar 5mL de solução tampão TISAB III;
4. Manter aproximadamente 3 minutos em agitação;
5. Introduzir o eletrodo de íon específico para F<sup>-</sup> e fazer a leitura (aguardar a estabilização da leitura);

6. Plotar num gráfico (usar os recursos do Excell) as leituras de Mv em função da concentração (mg/L), para obter uma curva semilogarítmica.
7. Obter a equação da reta;
8. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) deve ser superior a 98%.

#### **4.10.6. Procedimento – determinação da concentração de Fluoreto**

1. Homogeneizar a amostra;
2. Pipetar 50mL e transferir para um bécker de 100mL;
3. Adicionar 5mL de solução tampão TISAB III à amostra;
4. Manter em agitação por, pelo menos, 3 minutos;
5. Introduzir o eletrodo de íon específico de  $F^-$ ;
6. Manter a agitação constante enquanto o equipamento faz a leitura;
7. Aguardar a estabilização e anotar a leitura obtida;

#### **4.10.7. Cálculos**

- Fluoreto

mg $F^-$ /L = usar a equação da reta obtida com a construção da curva padrão.

### **4.11. FENOL**

#### **4.11.1. Introdução**

Os fenóis e os hidróxidos derivados do anel benzênico estão presentes em esgotos domésticos e efluentes industriais, inclusive em águas superficiais usadas para fins de potabilidade. Em reação com o cloro, forma o composto clorofenol de odor desagradável, gerando um problema para as ETA's, quando de sua presença, devido ao processo de cloração. Os fenóis podem ser removidos da fase líquida por supercloração, tratamento com dióxido de cloro ou com cloraminas, ozonização e adsorção em carvão ativado, também mostram-se eficientes na sua remoção, assim como o tratamento biológico.

#### **4.11.2. Método de determinação – método de extração com clorofórmio.**

Princípio do método: uma amostra previamente destilada (a fim de se retirar os interferentes) contendo fenóis, pode reagir com 4-aminoantipirina em um pH da faixa de 7,9 +/-0,1 em presença de ferricianeto de potássio, originando um

pigmento colorido de tintura de antipirina. Este pigmento pode ser extraído da fase aquosa com clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e sua absorbância medida no comprimento de onda de 460nm.

Este método é indicado para amostras cuja concentração de fenol variem de 0,1 a 250 $\mu\text{g/L}$

#### 4.11.3. Equipamentos e vidrarias

- Bécker de 600mL;
- Pipetas volumétricas;
- Funil de separação de 1L;
- Funil de filtração;
- Balão de destilação para fenol;
- Condensador do tipo reto;
- Balões volumétricos;
- Papel de filtro Watman número 40;
- Kitassato;
- Chapa de aquecimento;
- pHmetro;
- bomba de vácuo;
- espectrofotômetro UV/VISÍVEL;
- banho-maria.

#### 4.11.4. Reagentes

- Solução estoque de Fenol

Dissolver 1g de fenol em aproximadamente 500mL de água, promover a dissolução e transferir (com cuidado, evitando o contato da solução com a pele) para um balão volumétrico de 1L, completar o volume do balão com água. Padronização:

- Pipetar 50mL da solução estoque de Fenol e transferir para um erly de 500mL;

- Adicionar 50mL de água;
- Adicionar 10mL de solução de Bromato-brometo;
- Imediatamente adicionar 5mL de Ácido clorídrico concentrado;
- Caso não se forme uma coloração marrom, característica da presença de bromato-brometo em excesso, adicionar mais 10mL da solução (junto a essa coloração, deve ter sido formado um precipitado floculoso branco de brometo de fenol) – geralmente, são necessários 40mL de sol. bromato/brometo;
- Adicionar 1g de Iodeto de potássio (uma espátula);
- Fazer um branco seguindo as mesmas etapas;
- Titular com Tiosulfato de sódio 0,025N, usando amido como indicador

Calcular a concentração real da solução estoque:

$$\text{mgFenol/L} = 7,842 \cdot [(A \cdot B) - C]$$

onde:

A :volume (mL) de solução padrão de Tiosulfato de sódio utilizados na titulação do branco;

B :volume (mL) de solução de bromato-brometo utilizados na amostra dividido por 10;

C :volume (mL) de solução padrão de Tiosulfato de sódio utilizados na titulação da amostra.

- Solução padrão de Fenol

Diluir a solução estoque (1g/L) 1000 vezes, obtendo uma concentração de 1mg/L, para tanto, pipetar 1mL da solução estoque e transferir para um balão volumétrico de 1L, completar o volume do balão com água. Essa solução deve ser preparada com, no máximo, 2h de antecedência ao seu uso.

- Solução de Bromato-brometo

Dissolver 2,784g de Bromato de potássio anidro ( $\text{KBrO}_3$ ) em aproximadamente 500mL de água, adicionar em seguida 10g de Brometo de potássio (KBr), promover a dissolução dos sais, transferir para um balão volumétrico de 1L , e completar o volume do balão com água.

- Solução de Ácido clorídrico (HCl) concentrado

- Solução padrão de Tiosulfato de sódio  
Preparar como descrito no item 4.6.4.
- Solução de Amido  
Preparar como descrito no item 4.6.4.
- Solução de Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 0,5N  
Diluir 35mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado em um balão volumétrico de 1L, completar o volume do balão com água.
- Solução tampão de Fosfato  
Dissolver 104,5g de Fosfato de potássio bibásico ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) E 72,3g de Fosfato de potássio monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) em aproximadamente 800mL de água, e transferir para um balão volumétrico de 1L, completar o volume do balão com água. O pH dessa solução deve ser da ordem de 6,8.
- Solução de 4-aminoantipirina  
Dissolver 2g de 4-aminoantipirina em água e transferir para um balão volumétrico de 100mL, completar o volume do balão com água – preparar no dia de uso.
- Solução de Ferricianeto de potássio ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ )  
Dissolver 8g de Ferricianeto de potássio em água e transferir para um balão volumétrico de 100mL, completar o volume do balão com água; estocar em frasco âmbar, refrigerado – preparar semanalmente.
- Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) concentrado;
- Sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ );
- Iodeto de potássio (KI)
- Ácido Fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 1+9  
Diluir 10mL de ácido Fosfórico em 100mL de água.
- Solução indicadora Alaranjado de metila  
Dissolver 0,2g de alaranjado de metila em 50mL de água quente, após esfriar, filtrar se necessário e diluir num balão volumétrico de 100mL com água. No pH 3,1 apresenta uma coloração levemente vermelha, já num pH de 4,4, apresenta uma coloração laranja –amarelada.

- Solução de ácido Sulfúrico 1N

Preparar como descrito no item 4.2.4.

- Cloreto de sódio (NaCl).
- Solução de Hidróxido de sódio 2,5N

Dissolver 100g de NaOH em 800mL de água, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume do balão.

#### **4.11.5. Procedimento – extração de interferentes**

1. Homogeneizar a amostra;
2. Transferir 500mL para um bécker de 600mL;
3. Ajustar o pH para 12,5 com NaOH 2,5N;
4. Transferir para um funil de separação de 1L;
5. Adicionar 50mL de clorofórmio;
6. Agitar vigorosamente;
7. Aguardar separar as fases;
8. Extrair a fase do clorofórmio e descartar;
9. Transferir o restante para um bécker de 600mL e manter em banho-maria até a solução ficar límpida;
10. Ajustar o pH para 4 com ácido fosfórico 1+9;

#### **4.11.6. Procedimento – destilação**

1. Transferir 500mL da amostra com pH ajustado para 4 com ácido Fosfórico para um balão de destilação de Fenol ;
2. Adicionar pérolas de vidro para controlar a ebulição;
3. Conectar a um destilador reto;
4. Manter a destilação, coletando o destilado num bécker de 600mL;
5. Ao completar 450mL de destilado, adicionar 50mL de água quente no balão de destilação e prosseguir até obter 500mL de destilado;

Obs.: caso a destilação não forneça um destilado límpido:

1. Adicionar gotas de indicador alaranjado de metila ao destilado;
2. Ajustar o pH com ácido sulfúrico 1N (até a cor vermelha);
3. Transferir para um funil de separação de 1L;
4. Adicionar 150g de NaCl;
5. Agitar vigorosamente;
6. Adicionar 5 porções de clorofórmio, usando 40mL na primeira e 25mL nas seguintes, intercalando-as com vigorosa agitação;
7. Transfira a fase do clorofórmio para outro funil de separação de 1L;
8. Adicione 3 porções de NaOH 2,5N, usando 4mL na primeira e 3mL nas seguintes, intercalando-as com vigorosa agitação;
9. Separar o extrato alcalino e levar para o banho-maria afim de remover o clorofórmio residual;
10. Diluir para 500mL.

#### **4.11.7. Procedimento – método de extração com clorofórmio – baixas concentrações de Fenol**

1. Adicionar a amostra destilada, 12mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5N e ajustar o pH para 7,9 +/- 0,1 com o tampão de fosfato;;
2. Transferir para um funil de separação de 1L;
3. Adicionar 3mL de solução de 4-aminoantipirina;
4. Agitar vigorosamente;
5. Adicionar 3mL de solução de Ferricianeto de potássio;
6. Agitar vigorosamente;
7. Deixar o funil de separação em repouso por 15 minutos;
8. Adicionar 25mL de clorofórmio;
9. Agitar 10 vezes vigorosamente (deixando o ar sair entre cada agitação);
10. Extrair a fase do clorofórmio, passando-a por um meio filtrante contendo 5g de Sulfato de Sódio anidro;

11. Ler o filtrado num espectrofotômetro, num comprimento de onda de 460nm, numa cubeta de caminho ótico de 1cm.

#### 4.11.8. Procedimento – preparação da curva padrão (extração com clorofórmio)

1. Os padrões devem ser preparados com, no máximo, 2h de antecedência;
2. Diluir num balão volumétrico de 250mL, da solução padrão de Fenol (1mg/L), volumes suficientes para produzir concentrações de 1 a 10 $\mu$ g/L:

Conc. Fenol ( $\mu$ g/L)	Volume (mL) da solução padrão diluído num balão volumétrico de 250mL
1	2,5
2	5
4	10
6	15
8	20
10	25

3. Transferir para um bécker de 600mL e diluir os padrões para 500mL com água;
4. Ajustar o pH para 7,9 +/- 0,1 usando as soluções de NH<sub>4</sub>OH e tampão de fosfato;
5. Adicionar 3mL de 4-aminoatipirina;
6. Adicionar 3mL de ferricianeto de potássio;
7. Aguardar 15 minutos;
8. Ler no espectrofotômetro num comprimento de onda de 460nm;
9. Plotar num gráfico as absorbâncias obtidas em função da concentração dos padrões;
10. Obter a equação da reta;
11. coeficiente de correlação ( $R^2$ ) deve ser superior a 98%.

#### 4.11.9. Procedimento – método direto – altas concentrações de Fenol

1. Após a destilação, pipetar 100mL do destilado e transferir para um bécker de 250mL;
2. Adicionar 2,5mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5N;
3. Adicionar 3mL de tampão de Fosfato;
4. Ajustar o pH para 7,9 +/- 0,1 com  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;
5. Adicionar 1mL de solução de 4-aminoantipirina;
6. Adicionar 1mL de solução de ferricianeto de potássio;
7. Aguardar 15 minutos;
8. Ler em espectrofotômetro num comprimento de onda de 500nm.
9. Anotar o valor da absorbância da amostra.

#### 4.11.10. Procedimento – preparação da curva padrão (método direto)

1. Os padrões devem ser preparados com, no máximo, 2h de antecedência;
2. Diluir a solução estoque de Fenol (1g/L) para 100mg/L (diluir 10x);
3. Diluir num balão volumétrico de 100mL, da solução de Fenol (100mg/L), volumes suficientes para produzir concentrações de 1 a 5 mg/L.

Conc. Fenol (mg/L)	Volume (mL) da solução padrão diluído num balão volumétrico de 100mL
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5

4. Transferir para um bécker de 250mL;
5. Adicionar 2,5mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5N;
6. Adicionar 3mL de tampão de Fosfato;

7. Ajustar o pH para 7,9 +/- 0,1 com  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;
8. Adicionar 1mL de solução de 4-aminoantipirina;
9. Adicionar 1mL de solução de ferricianeto de potássio;
10. Aguardar 15 minutos;
11. Ler em espectrofotômetro num comprimento de onda de 500nm.
12. Plotar num gráfico as absorvâncias obtidas em função das concentrações dos padrões.
13. Obter a equação da reta;
14. coeficiente de correlação ( $R^2$ ) deve ser superior a 98%.

#### 4.11.11. Cálculos

- Fenol

mg ou  $\mu\text{g}$  Fenol/L = usar a equação da reta obtida com a construção da curva padrão.

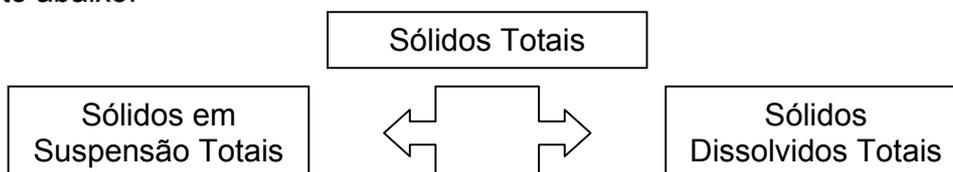
#### 4.12. RESÍDUOS

##### 4.12.1. Introdução

Resíduos ou Sólidos são todas as matérias suspensas ou dissolvidas na água, nos despejos domésticos ou industriais.

Pode-se interpretar o termo sólido como sendo “toda a matéria que permanece como resíduo após evaporação, secagem ou calcinação, a uma temperatura preestabelecida e por um tempo fixado”.

Os sólidos de uma água podem ser classificados de acordo com o fluxograma disposto abaixo:



De acordo com o tratamento térmico efetuado na amostra, pode-se, ainda, fragmentar os sólidos em termos de “fixos” e “voláteis”; sendo que o termo “sólidos fixos” é aplicado ao resíduo total, em suspensão ou dissolvido, após aquecimento e secagem por um período específico e a uma temperatura

específica. A massa perdida por ignição é chamada de “sólidos voláteis”; a determinação dessas porções não permite distinguir com precisão entre matéria orgânica e inorgânica, uma vez que a perda por ignição não envolve apenas a matéria orgânica, podendo ser em razão da decomposição ou volatilização de vários sais minerais.

#### **4.12.2. Método de determinação – método gravimétrico.**

Princípio do método: a gravimetria baseia-se na diferença entre massa, dessa forma, a determinação das várias formas de sólidos prende-se a diferença entre a massa seca e a massa úmida, em relação ao volume de amostra disposta no teste.

#### **4.12.3. Equipamentos e vidrarias**

- Bomba de Vácuo;
- Balança analítica;
- Manifold;
- Dessecador;
- Estufa;
- Mufla;
- Pinça de Mohr;
- Pinça simples e espátula;
- Cápsula de porcelana de 80mL de capacidade;
- Cápsula de porcelana de 130mL de capacidade;
- Kitassato;
- Membrana de filtração de 1,2 $\mu$ m (GF/C);
- Membrana de filtração de 0,45 $\mu$ m;
- Pipeta graduada e volumétrica;
- Bécker;
- Cone Imhoff.

**4.12.4. Procedimento – (A) Sólidos Totais**

1. Calcinar a cápsula de porcelana (130 mL), na mufla a  $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1 hora;
2. Deixar resfriar em dessecador;
3. Tarar, anotando o peso  $P_0$ ;
4. Retirar uma alíquota de amostra e passar para um bécker de 600mL;
5. Manter a amostra sob agitação;
6. Retirar, com balão volumétrico ou pipeta volumétrica, um volume pré-determinado de amostra;
7. Transferir para a cápsula;
8. Transportar, manuseando com luvas, a cápsula até a estufa;
9. Deixar em estufa à  $103\text{-}105\text{ }^{\circ}\text{C}$  até peso constante (24 horas);
10. Retirar a cápsula da estufa, com auxílio de uma pinça de Mohr, e deixar esfriar em dessecador;
11. Pesar e anotar o peso  $P_1$ .

**4.12.5. Procedimento – (B) Sólidos em Suspensão Totais**

1. Calcinar a membrana de GF/C umedecida dentro de uma cápsula de porcelana de 80mL, na mufla a  $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 15 minutos;
2. Deixar resfriar em dessecador;
3. Tarar, anotando o peso  $P_0$ ;
4. Retirar uma alíquota de amostra e passar para um bécker de 600mL;
5. Manter a amostra sob agitação;
6. Retirar, com balão volumétrico ou pipeta volumétrica, um volume pré-determinado de amostra;
7. Acondicionar a membrana tarada num sistema de filtração - manifold (usar pinças para manusear a membrana);
8. Passar a amostra pelo sistema de filtração e acionar o vácuo;
9. Aguardar o término da filtração;

10. Lavar, com água destilada, as paredes do copo de filtração;
11. Retirar a membrana, com uma pinça, e acomodá-la na cápsula, levando-a até a estufa;
12. Deixar em estufa à 103-105 °C até peso constante (aproximadamente 2h);
13. Retirar a cápsula da estufa e deixar esfriar em dessecador;
14. Pesar e anotar o peso  $P_1$ .

#### **4.12.6. Procedimento – (C) Sólidos em Dissolvidos Totais**

1. Calcinar a cápsula de porcelana (130 mL), na mufla a 550 °C  $\pm$  50 °C por 1 hora;
2. Deixar resfriar em dessecador;
3. Tarar, anotando o peso  $P_0$ ;
4. Retirar uma alíquota de amostra e passar para um bécker de 600mL;
5. Manter a amostra sob agitação;
6. Montar o sistema de filtração utilizando um Kitassato e aparato de filtração;
7. Acomodar uma membrana de GF/C;
8. Filtrar um volume pré-determinado de amostra;
9. Retirar do filtrado, com auxílio de um balão volumétrico ou pipeta volumétrica, um volume pré-determinado de amostra;
10. Transferir para a cápsula previamente tarada;
11. Transportar, manuseando com luvas, a cápsula até a estufa
12. Deixar em estufa à 180  $\pm$  2 °C até peso constante (24 horas);
13. Retirar a cápsula da estufa, com auxílio de pinça de Mohr, e deixar esfriar em dessecador;
14. Pesar e anotar o peso  $P_1$ .

#### **4.12.7. Procedimento – Sólidos Fixos e Voláteis**

1. Acondicionar os resíduos dos métodos A, B e C (cápsulas e membranas) na mufla a 550°C;

2. Manter a essa temperatura por aproximadamente 20 minutos;
3. Retirar, com auxílio de uma pinça de Mohr, e deixar esfriar em dessecador;
4. Pesas e anotar o  $P_2$ .

#### 4.12.8. Cálculos

- Sólidos Totais :

$$ST \text{ (mg/L)} = \frac{P_1 - P_0}{\text{vol.amostra(L)}} \cdot 1000$$

- Sólidos Totais Fixos:

$$STF \text{ (mg/L)} = \frac{P_2 - P_0}{\text{vol.amostra(L)}} \cdot 1000$$

- Sólidos Totais Voláteis:

$$STV \text{ (mg/L)} = ST - STF$$

- Sólidos em Suspensão Totais:

$$SST \text{ (mg/L)} = \frac{P_1 - P_0}{\text{vol.amostra(L)}} \cdot 1000$$

- Sólidos em Suspensão Fixos:

$$SSF \text{ (mg/L)} = \frac{P_2 - P_0}{\text{vol.amostra(L)}} \cdot 1000$$

- Sólidos em Suspensão Voláteis:

$$SSV \text{ (mg/L)} = SST - SSF$$

- Sólidos Dissolvidos Totais:

$$SDT \text{ (mg/L)} = \frac{P_1 - P_0}{\text{vol.amostra (L)}} \cdot 1000$$

- Sólidos Dissolvidos Fixos:

$$SDF \text{ (mg/L)} = \frac{P_2 - P_0}{\text{vol.amostra(L)}} \cdot 1000$$

- Sólidos Dissolvidos Voláteis:

SDV (mg/L) = ST-STF

#### 4.13. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

##### 4.13.1. Introdução

Demanda Química de Oxigênio (DQO) é definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica e inorgânica oxidável de uma determinada água.

O Dicromato é reduzido a íon Cromo trivalente ( $\text{Cr}^{+3}$ ) mediante reação com a matéria oxidável presente na amostra, em presença de Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), sendo a reação O parâmetro DQO é largamente empregado na medida de poluentes presentes em águas e esgotos; seu valor pode ser correlacionado com outros parâmetros, como, p.ex., Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).

##### 4.13.2. Método de determinação – Refluxo Aberto.

Princípio do método: a matéria orgânica/inorgânica oxidável é oxidada em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) por um forte agente oxidante ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) em excesso conhecido num condensador de refluxo do tipo Friedrichs. Toda reação é catalisada por Sulfato de Prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) e calor.

Após a digestão o excesso de Dicromato é titulado contra uma solução de Sulfato Ferroso Amoniacal –SFA– ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2$ ), e assim determina-se a quantidade de oxidante consumida na reação; tal quantidade será expressa em termos equivalentes de oxigênio. O tempo ideal para a digestão é de 2 horas.

Existe uma proporção a ser respeitada entre os reagentes e amostra, que é da ordem de: **1(dicromato):2(amostra):3(ácido sulfúrico)**.

Como nos esgotos existe uma grande quantidade de íons Cloretos, é necessário a adição de Sulfato de Mercúrio ( $\text{HgSO}_4$ ), para que assim precipite o Cloreto de Mercúrio ( $\text{HgCl}_2$ ) e não haja interferência no consumo de dicromato.

##### 4.13.3. Equipamentos e vidrarias

- Chapa de aquecimento contendo condensadores Friedrichs;
- Balão de fundo chato de 500mL;
- Pérolas de vidro para controlar ebulição;
- Espátulas;

- Pipetas volumétricas;
- Balão volumétricos;
- Dispenser;
- Proveta;
- Bureta de 50mL.

#### 4.13.4. Reagentes

- Ácido Sulfúrico com Sulfato de Prata:

Adicionar 10g de Sulfato de Prata em 1L de Ácido Sulfúrico concentrado. Deixar um dia para a dissolução.

- Solução de Dicromato de Potássio 0,25N:

Dissolver 12,259g de Dicromato de Potássio p.a., previamente seco a 150°C por 2 horas, em aproximadamente 800mL de água destilada, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o menisco.

- Solução de Dicromato de Potássio 0,025N:

Diluir 100mL da solução de Dicromato de Potássio 0,25N em um balão de 1L, completar o volume com água destilada.

- Solução de Sulfato Ferroso Amoniacal (SFA) 0,25N:

Dissolver 98g de SFA em aproximadamente 800mL de água destilada, adicionar 20mL de Ácido Sulfúrico concentrado, aguardar esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1L, completar o volume com água destilada. Padronização:

- Adicionar 10mL de Dicromato de Potássio 0,25N num erly;
- Elevar o volume do erly para 100mL com água destilada;
- Adicionar, com um Dispenser, 30mL de Ácido Sulfúrico;
- Aguardar esfriar;
- Adicionar de 3 a 6 gotas de indicador Ferroin;
- Titular com a solução de SFA até a viragem do indicador (verde para marrom).

Calcular a Normalidade da solução de SFA:

$$N(\text{SFA}) = \frac{\text{vol.dicromato(mL)}}{\text{vol.gasto de SFA(mL)}} * N(\text{dicromato})$$

- Solução de Sulfato Ferroso Amoniacal (SFA) 0,025N:

Diluir 100mL da solução de SFA 0,25N num balão volumétrico de 1L e completar o volume com água destilada. Padronizar da mesma forma descrita para o SFA 0,25N, com uma alteração: utilizar a Solução de Dicromato de Potássio 0,025N.

- Solução Indicadora de Ferroin:

Dissolver 1,485g de 1,10 – fenantrolina monohidratada e 695mg de Sulfato Ferrosos heptahidratado em 100mL de água destilada;

- Sulfato de Mercúrio

- Solução Padrão de Hidrogenoftalato de Potássio (HFP):

Dissolver 425mg de HFP, previamente seco a 110°C por aproximadamente 2 horas, em 800mL de água destilada, transferir para um balão volumétrico de 1L, e completar o volume. Essa solução apresenta um valor de DQO de 500mgO<sub>2</sub>/L.

#### 4.13.5. Procedimento – amostras com DQO acima de 50mgO<sub>2</sub>/L

1. Misturar a amostra no frasco de coleta;
2. Retirar pelo menos 200 mL num bécker de 250 mL;
3. Homogeneizar a amostra com auxílio de agitador magnético;
4. Em um balão de fundo chato (500 mL), introduzir 1 g de Sulfato de Mercúrio (Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e uma porção de pérolas de vidro;
5. Com o Dispenser, adicionar 25 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ;
6. A seguir pipetar 25 mL de solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,25N e introduzir no balão;
7. Com o auxílio de uma pipeta, transferir 50 mL de amostra para o balão e misturar (amostras com DQO superior a 300mgO<sub>2</sub>/L precisam ser diluídas);
8. Adicionar, com o Dispenser, mais 50 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e homogeneizar bem;
9. Conectar o balão no condensador de refluxo;

10. Seguindo os mesmos procedimentos, fazer análise de um branco com água destilada;
11. Deixar duas horas em refluxo;
12. Findas as duas horas, retirar e adicionar, com uma proveta de 250 mL, 150 mL de água destilada;
13. Esperar até a temperatura do conteúdo do balão atingir a temperatura ambiente;
14. Adicionar solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) 0,25N em uma bureta de 50 mL;
15. Adicionar aproximadamente 6 gotas de solução Indicadora Ferroin no balão;
16. Titular, com o auxílio de um agitador magnético, até a viragem do verde-azulado para o marrom;
17. Anotar o volume gasto.

#### **4.13.6. Procedimento – amostras com DQO abaixo de 50mgO<sub>2</sub>/L**

1. Seguir os mesmos passos do procedimento 4.13.5, trocando tanto o SFA como o Dicromato 0,25N, pelos respectivos reagentes 0,025N.

#### **4.13.7. Cálculo:**

$$DQO = \frac{(A - B) \cdot N_{SFA} \cdot 8000}{ml \text{ amostra}}$$

Onde,

A = ml SFA gastos no branco;

B = ml SFA gastos na amostra;

N<sub>SFA</sub> = Normalidade real do SFA;

V<sub>SFA</sub> = Volume gasto de SFA (ml);

N<sub>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> = Normalidade da solução de Dicromato de Potássio.

### **4.14. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)**

#### **4.14.1. Introdução**

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é um teste empírico no qual procedimentos padronizados de laboratório são usados para determinar a quantidade de oxigênio relativa em águas naturais, efluentes domésticos e industriais.

O teste de DBO é empregado para determinar os níveis de poluição, para avaliar cargas poluidoras e para avaliar a eficiência de um determinado sistema de tratamento.

Pode-se relacionar os valores obtidos no teste de DBO com os obtidos nos testes de DQO, sendo que, teoricamente, para esgotos domésticos, os valores de DQO são duas vezes os de DBO.

#### **4.14.2. Método de determinação – Teste de DBO<sub>5, 20</sub> (5dias, 20°C )**

Princípio do método: grande parte dos organismos vivos dependem, direta ou indiretamente, de oxigênio para manter seus processos metabólicos que produzem energia necessária para o seu crescimento e reprodução.

Chama-se de organismos aeróbios àqueles que dependem exclusivamente do oxigênio da forma livre para mineralização da matéria orgânica, resultando como produtos finais substâncias inorgânicas mais simples tais como o CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O etc...

A matéria orgânica presente nas águas naturais e nos efluentes domésticos e industriais tende a ser mineralizada naturalmente pelos microrganismos aeróbios existentes, consumindo oxigênio dissolvido no meio aquoso. O teste de DBO tem por objetivo, determinar essa quantidade de oxigênio consumido, e assim, relacionar com a quantidade de matéria orgânica – biodegradável – presente na amostra.

O método usualmente empregado para a determinação da DBO é o da diluição, incubação por um período de 5 dias a 20°C, com a determinação dos níveis iniciais e finais de oxigênio através do método da Azida modificado.

Para garantir uma melhor eficiência no metabolismo dos microrganismos envolvidos no teste, é adicionado ao frasco de incubação, soluções nutritivas e uma solução tampão, a fim de garantir um pH neutro de 6,5 a 7,5 (chamada de Água de Diluição).

É importante frisar que, durante os 5 dias do teste, as amostras ficarão num ambiente desprovido de luz, à fim de evitar o aparecimento de seres clorofilados fotossintéticos.

#### **4.14.3. Equipamentos e vidrarias**

- Incubadora (termo-regulável);

- Oxímetro;
- Frascos de DBO;
- Pipetas volumétricas;
- Balões volumétricos;
- Béckeres;
- Erlenmeyer;
- Bureta de 50mL;
- Garrafão para água de diluição provido de sistema de sifão.

#### 4.14.4. Reagentes

- Solução Tampão de Fosfatos (A):

Dissolver em aproximadamente 600mL de água destilada:

- 8,5g de fosfato monobásico de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ );
- 21,75g de fosfato bibásico de potássio ( $\text{KHPO}_4$ );
- 33,4g de fosfato bibásico de sódio heptahidratado ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ );
- 1,7g de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume com água destilada; tal solução deve ser guardada em baixas temperaturas e na ausência de luz.

- Solução de Sulfato de Magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) (B):

Dissolver 22,5g de sulfato de magnésio heptahidratado em aproximadamente 800mL de água, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume; tal solução deve ser guardada em baixas temperaturas e na ausência de luz.

- Solução de Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) (C):

Dissolver 27,5g de cloreto de cálcio anidro em aproximadamente 800mL de água, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume; tal solução deve ser guardada em baixas temperaturas e na ausência de luz.

- Solução de Cloreto Férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) (D):

Dissolver 0,25g de cloreto férrico hexahidratado em aproximadamente 800mL de água, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume; tal solução deve ser guardada em baixas temperaturas e na ausência de luz.

- Água de Diluição

Adicionar a um garrafão previamente limpo e estéril água destilada de acordo com a necessidade a ser empregada no teste; manter o conteúdo desse garrafão em aeração por, no mínimo, 2 horas; deixar em repouso por aproximadamente 30 minutos, e acrescentar a tal água 1mL de cada uma das soluções A, B, C e D para cada litro de água destilada usado.

- Inibidor de Nitrificação (2-cloro-6-(triclometil)piridina, fórmula 2533/HACH

- Sulfito de sódio;

- Cloreto de cobalto;

- Solução Padrão de ácido glutâmico/glucose

Dissolver, previamente secos em estufa a 103°C por 1 hora, 150mg de glucose e 150mg de ácido glutâmico, em aproximadamente 800mL de água destilada, transferir para um balão volumétrico de 1L. Preparar semanalmente. Tal solução deve apresentar uma DBO teórica de 194mg/L (sendo tolerado um desvio padrão de até +/- 15%).

- Solução de Sulfato Manganoso ( $MnSO_4$ ):

Dissolver 364g de sulfato manganoso monohidratado ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ) em aproximadamente 800mL de água destilada, filtrar em papel de filtro Watman nº 40, e diluir em balão volumétrico de 1L.

- Solução de Alkali-Iodeto-Azida (AIA):

Dissolver em aproximadamente 800mL de água:

➤ 500g de hidróxido de Sódio (NaOH);

➤ 135g de iodeto de sódio (NaI);

diluir em 1L de água destilada; adicionar 10g de Azida Sódica ( $NaN_3$ ) – previamente dissolvida em 40mL de água destilada. Guardar em frasco de PVC.

- Ácido Sulfúrico concentrado;

- Solução Padrão de Tiosulfato de Sódio ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) 0,025M

Dissolver 6,205g de tiosulfato de sódio pentahidratado, juntamente com 1,5mL de Hidróxido de Sódio 6N (ou 0,4g de NaOH), em aproximadamente 800mL de água destilada, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume. Padronização:

- Padronizar com 10mL de solução de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0,1N, acrescidos de 1mL de ácido sulfúrico concentrado mais cerca de 80mL de água, deve-se deixar por 6 minutos o erly no escuro, em seguida, adicionar uma espátula (+/-1g) de KI, e titular contra solução de tiosulfato até o aparecimento de uma coloração amarelo-palha, nesse ponto, adicionar amido e prosseguir a titulação até a viragem do azul para o incolor. Calcular a normalidade real do tiosulfato:

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{N_{K_2Cr_2O_7} * V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3 \text{ gastos}}}$$

- Solução indicadora de Amido

Dissolver 5g de amido em um pouco de água, misturar almofariz e pistilo até formar uma pasta uniforme; transferir para um bécker contendo 1L de água fervendo e promover a mistura; aguardar esfriar e sedimentar por 24h; retirar o sobrenadante e adicionar a ele 1,25g de ácido salicílico e 4g de cloreto de zinco, para preservar a solução.

#### 4.14.5. Procedimento – calibração do Oxímetro

1. aerar 1 litro de água destilada por aprox. 2 horas;
2. deixar em repouso por 30 minutos;
3. transferir a água para dois frascos de DBO;
4. em um dos frascos, colocar a sonda do oxímetro e ligar o aparelho;
5. no outro frasco, adicionar 1mL (20gotas) de solução alcali-iodeto-azida mais 1 mL (20gotas) de sulfato manganoso;
6. tampar e agitar vigorosamente 10 vezes;
7. deixar o precipitado marrom sedimentar até metade do frasco;
8. adicionar 1mL (20gotas) de ácido sulfúrico concentrado;
9. tampar e agitar mais 10 vezes;
10. retirar uma alíquota de 100mL e transferir para um erly de 250mL;
11. adicionar amido;

12. titular contra tiosulfato de sódio 0.025N até cor incolor.
13. calcular Oxigênio Dissolvido (OD);
14. ajustar no oxímetro o valor de OD obtido;
15. em dois outros frascos de DBO, completar com água destilada;
16. adicionar em ambos sulfito de sódio – uma espátula, juntamente com uma ponta de espátula de cloreto de cobalto (traços);
17. num dos frascos, adicionar 1mL (20gotas) de solução de alcali-iodeto-azida mais 1mL (20gotas) de sulfato manganoso, caso forme um precipitado branco, continue, caso contrário, repetir adicionando mais sulfito de sódio;
18. colocar a sonda no outro frasco, ajustar o zero no aparelho.

#### **4.14.6. Procedimento – preparo dos frascos de DBO**

1. deixar com sol. sulfocrômica por 1 dia;
2. enxaguar várias vezes com água de torneira seguida de água destilada;
3. autoclavar os frascos a uma temperatura de 120°C e 1 kgf/cm<sup>2</sup> de pressão, por aproximadamente 30 minutos;
4. deixar esfriar.

#### **4.14.7. Procedimento – DBO sem semente**

1. adicionar a amostra ao frasco preparado de DBO – completar ou alíquota da diluição (de acordo com a proposta da tabela abaixo) – fazer, pelo menos, 4 diluições diferentes;
2. anotar o n° e o volume do frasco;
3. adicionar, se necessário, inibidor de nitrificação;
4. completar o volume do frasco com água de diluição evitando a formação de bolhas e turbulências;
5. medir OD inicial;
6. levar à incubadora;
7. após 5 dias desencubar;
8. medir OD final.

#### **4.14.8. Procedimento – DBO com semente**

##### **4.14.8.1. Preparo da semente**

1. acondicionar um volume conhecido de esgoto doméstico em um bécker de 500mL;
2. deixar sedimentar por 1 hora;
3. retirar o sobrenadante e utilizá-lo como a Semente.

##### **4.14.8.2. Procedimento – análise**

1. adicionar a amostra ao frasco preparado de DBO – completar ou alíquota da diluição (de acordo com a proposta da tabela abaixo) –fazer, pelo menos, 4 diluições diferentes;
2. anotar o n<sup>o</sup> e o volume do frasco;
3. adicionar, se necessário, inibidor de nitrificação;
4. num frasco em separado, incubar a semente, adicionando 2mL da Semente preparada, juntamente com o inibidor de nitrificação, e completando o volume com água de diluição;
5. adicionar, em cada frasco, de 2mL de Semente;
6. completar o volume do frasco com água de diluição evitando a formação de bolhas e turbulências;
7. medir OD inicial;
8. levar à incubadora;
9. após 5 dias desencubar;
10. medir OD final.

##### **4.14.9. Cálculos**

- Oxigênio Dissolvido (OD):

$$\text{mgO}_2/\text{L} = \frac{\text{vol. Tiosulfato} * \text{N tiosulfato} * 8000}{100}$$

- DBO sem semente:

$$\text{DBO (mg O}_2\text{/L)} = \frac{ODf - ODi}{f}$$

Onde:

$$f = \frac{\text{ml de amostra}}{\text{volume de frasco de DBO}}$$

- DBO com semente:
  - Calcular DBO da semente;
  - Subtrair esse valor da DBO das amostras

#### 4.14.10. Tabela estimativa para diluição de DBO com base nos valores de DQO

Alíquota para diluição (mL)	Faixa de DQO (mg/L)
0.001	128000 – 130000
0.002	118000 – 125000
0.005	60000 – 115000
0.02	12000 – 42000
0.1	6000 – 21000
0.2	3000 – 10000
1	600 – 2100
2	300 – 1050
5	120 – 420
10	60 – 210
20	30 – 105
50	12 – 42
100	6 – 21
300	0 – 7

OBS.: Algumas condições a serem respeitadas:

- $OD_i - OD_f \geq 2 \text{ mg/L}$ ;
- $1 \leq OD_f \leq 6 \text{ mg/L}$ .

## 4.15. SÉRIE NITROGENADA

### 4.15.1. Introdução

Em águas naturais ou efluentes domésticos e industriais, as formas nitrogenadas são de grande interesse, em ordem decrescente de estado de oxidação, tem-se: nitrato, nitrito, amônia e nitrogênio orgânico. Todas essas formas, inclusive o nitrogênio gasoso ( $N_2$ ), estão presentes no chamado “ciclo do nitrogênio”.

Nitrogênio orgânico é definido como um composto orgânico que possui o nitrogênio na forma trivalente negativo. Analiticamente, nitrogênio orgânico e amoniacal podem ser determinados em conjunto no teste de “Nitrogênio Kjeldahl”, termo o qual refere-se a técnica empregada em sua determinação. O nitrogênio orgânico apresenta-se na forma de proteínas, peptídeos, ácidos nucleicos e uréia, além de numerosos compostos sintéticos. A concentração típica de Nitrogênio orgânico em esgotos domésticos é da ordem de 20mg/L,

A forma nitrogenada referente ao último estado de oxidação, o Nitrato geralmente ocorre em pequenas quantidades em águas de superfície, mas pode ocorrer em grandes quantidades em águas subterrâneas. Sua excessiva presença pode desenvolver uma doença chamada Metaemoglobinemia, sobretudo, em crianças; há uma restrição em até 10mg/L de nitrogênio na forma de nitrato para águas de abastecimento. Trata-se de um nutriente essencial para muitos seres autótrofos fotossintéticos, sendo, em alguns casos, considerado nutriente limitante de crescimento populacional.

O Nitrito é a forma intermediária de oxidação do nitrogênio, é uma forma instável, podendo ser oxidada, facilmente, a nitrato. Amônia é presente naturalmente em águas superficiais e esgotos, sendo, também, oriunda de determinados processos industriais como os observados em indústrias siderúrgicas.

As diversas formas nitrogenadas são expressas em equivalentes de Nitrogênio na forma apresentada, assim, tem-se, p.ex., para nitrato:  $\text{mgN-NO}_3^-/\text{L}$ , e assim por diante.

### 4.15.2. Nitrogênio Amoniacal

#### 4.15.2.1. Método de determinação – destilação preliminar/ titulométrico

Princípio do método: a amostra é tamponada num pH de 9,5 com tampão de borato para evitar a hidrólise de tiocianatos e outros compostos orgânicos, em seguida é destilada, e o conteúdo destilado é coletado numa solução absorvente

de ácido Bórico; esse destilado coletado no ácido Bórico e titulado, potenciometricamente, contra uma solução de Ácido Sulfúrico. Esse método é indicado para a faixa de concentração de 5 a 100mgN-NH<sub>3</sub>/L.

#### 4.15.2.2. Equipamentos e vidrarias

- Aparelho de destilação;
- pHmetro;
- balão volumétrico;
- pipetas volumétricas;
- béckeres;
- bureta de 50mL;
- dispenser;
- agitador magnético/barra magnética;
- frasco Kjeldahl.

#### 4.15.2.3. Reagentes

- Solução Tampão de Borato:

Dissolver 9,5g de Tetraborato de Sódio juntamente com 176mL de Hidróxido de Sódio 0,1N em aproximadamente 1200mL de água destilada, transferir para um balão volumétrico de 2L e completar o volume.

- Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 6N:

Dissolver 240g de NaOH em 800mL de água destilada, aguardar esfriar e completar o volume para 1L.

- Indicador Misto:

Dissolver 200mg de Vermelho de Metila em 100mL de Álcool Etilico; dissolver 100mg de Azul de Metileno em 50mL de álcool etílico; Juntar as duas soluções. Preparar mensalmente.

- Solução absorvente de Ácido Bórico

Dissolver 20g de Ácido Bórico em 800mL de água destilada, adicionar 10mL de indicador misto, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume.. Preparar mensalmente.

- Solução estoque de Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1N

Pipetar 27mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (com extremo cuidado!) e transferir lentamente para um balão volumétrico de 1L com aproximadamente 500mL de água, completar o volume do balão.

- Solução Padrão de Ácido Sulfúrico 0,02N

Pipetar 20mL da solução estoque de ácido sulfúrico 1N e transferir para um balão volumétrico de 1L, completar o volume do balão. Padronizar com 20mL de solução padrão de Carbonato de sódio 0,05N, titulando até o pH de 4,5 (ponto final). Calcular a normalidade real do ácido sulfúrico:

$$N = \frac{A \cdot B}{53 \cdot C}$$

Onde:

A : massa (g) de carbonato de sódio presente no balão de 1L;

B : volume (mL) de carbonato de sódio usado na padronização;

C : volume (mL) de NaOH gastos na titulação.

#### 4.15.2.4. Procedimento

1. Homogeneizar a amostra;
2. Retirar uma alíquota representativa em relação a quantidade de nitrogênio amoniacal presente na amostra, tal qual sugere a tabela abaixo, e transferir para um bécker:

Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	Volume para amostra (mL)
5 - 10	250
10 - 20	100
20 - 50	50
50 - 100	25

Obs.: amostras com valores acima de 100mgN-NH<sub>3</sub>/L devem ser diluídas.

3. Adicionar 25mL de Solução Tampão de Borato;
4. Ajustar o pH para 9,5 com Hidróxido de Sódio;
5. Reservar;

6. Adicionar 50mL de Solução Absorvente de Ácido Bórico num balão volumétrico de 250mL;
7. Transferir a amostra preparada e reservada para um frasco Kjeldahl;
8. Conectar o frasco ao destilador;
9. Programar destilador para 10 minutos’;
10. Acoplar o balão volumétrico de 250mL contendo a solução de Ácido Bórico na saída do destilado, de modo que a mangueira de saída esteja submersa na solução;
11. Aguardar a destilação dos 200mL de amostra (até o menisco do balão);
12. Transferir o conteúdo do balão para um bécker de 600mL;
13. Titular, com um pH, contra a solução de Ácido Sulfúrico 0,02N até o ponto final da solução padrão de Ácido Bórico, o qual é obtido da seguinte forma:
  - Transferir 50mL de solução absorvente de Ácido Bórico para um balão volumétrico de 250mL e completar o volume com água destilada;
  - Medir o pH dessa solução, o qual será considerado como referencial para o ponto final da titulação das amostra.

#### 4.15.2.5. Cálculos

$$\text{mgN-NH}_3/\text{L} = \frac{\text{volume } A * 280}{\text{vol. amostra}}$$

onde:

Volume A: volume de Ácido Sulfúrico 0,02N gastos na titulação

#### 4.15.3. Nitrito

##### 4.15.3.1. Método de determinação – método colorimétrico

Princípio do método: o nitrito é determinado mediante a formação de um composto azo da cor púrpura, em um pH da ordem de 2,0 a 2,5, por diazotação por sulfanilamida com N-(1-naftil)-etilenodiamino dihidroclorídrico (NED dihidroclorídrico). A escala de concentração aplicada ao método é de 10 a 1000 $\mu\text{gN-NO}_2^-/\text{L}$  em espectrofotômetro, sendo empregado o comprimento de onda de 543nm.

##### 4.15.3.2. Equipamentos e vidrarias

- Espectrofotômetro UV-Visível;

- Bomba de vácuo;
- Kitassato;
- Membrana de filtração de 0,45 $\mu$ m;
- Bécker;
- Pipeta volumétrica;
- Balão volumétrico;
- Bureta de 50mL.

#### 4.15.3.3. Reagentes

- Solução de N-(1-naftil)-etilenodiamino dihidroclorídrico:

Dissolver 0,5g de n-1-naftil em 300mL de água destilada, transferir para um balão volumétrico de 500mL e completar o volume.

- Solução de Sulfanilamida:

Dissolver 5g de sulfanilamida em 300mL de água destilada, adicionar 50mL de ácido Clorídrico concentrado, transferir para um balão volumétrico de 500mL e completar o volume.

- Solução de Oxalato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 0,025M:

Dissolver 3,35g de oxalato de sódio em aproximadamente 800mL de água destilada, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume.

- Solução de Sulfato Ferroso Amoniacal (SFA) 0,05N

Dissolver 19,607g de SFA em aproximadamente 800mL de água destilada, adicionar 20mL de ácido Sulfúrico concentrado, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume. Padronização:

- Adicionar 10mL de Dicromato de Potássio 0,25N num erly;
- Elevar o volume do erly para 100mL com água destilada;
- Adicionar, com um Dispenser, 30mL de Ácido Sulfúrico;
- Aguardar esfriar;
- Adicionar de 3 a 6 gotas de indicador Ferroin;

- Titular com a solução de SFA até a viragem do indicador (verde para marrom).

Calcular a Normalidade da solução de SFA:

$$N(\text{SFA}) = \frac{\text{vol.dicromato(mL)}}{\text{vol.gasto de SFA(mL)}} * N(\text{dicromato})$$

- Solução padrão de Permanganato de Potássio ( $\text{KmnO}_4$ ) 0,01M (0,05N):

Dissolver 1,6g de Permanganato de potássio em aproximadamente 800mL de água destilada, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume, armazenar em frasco âmbar. Padronização:

- Pesar de 100 a 200mg de Oxalato de Sódio anidro, e transferir para um bécker de 250mL – fazer duplicada;
- Adicionar, em cada bécker, 100mL de água destilada;
- Adicionar 10mL de ácido Sulfúrico 1+1;
- Aquecer a amostra até 90°C;
- Titular, rapidamente, com solução padrão de Permanganato de Potássio 0,05N (a temperatura não pode ser inferior a 85°C) até a viragem do incolor para o púrpura;
- Em geral, 100mg de Oxalato consomem cerca de 6mL de solução de permanganato.

Calcular a Normalidade real:

$$N - \text{KmnO}_4 = \frac{\text{massa(g)Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{vol.A} * 0,33505}$$

Onde:

Vol.A: volume de permanganato gastos na titulação.

- Solução Estoque de Nitrito

Dissolver 1,232g de Nitrito de Sódio ( $\text{NaNO}_2$ ) em aproximadamente 800mL de água destilada, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume. Essa solução apresenta 250mgN- $\text{NO}_2^-$ /L. Padronização:

- Adicionar 50mL da solução padrão de Permanganato em um erly de 250mL;

- Adicionar 5mL de ácido Sulfúrico concentrado;
- Adicionar (com a ponta da pipeta submersa) 50mL da solução estoque de nitrito;
- Manter o erly em aquecimento a uma temperatura de 70 a 80°C;
- Titular contra a solução de SFA 0,05N vagarosamente e em constante agitação, até o ponto de viragem (púrpura para incolor persistindo por 5 minutos).

Calcular a concentração real da solução estoque de Nitrito:

$$\text{mgN-NO}_2^-/\text{L} = \frac{[(A * B) - (C * D)] * 7000}{E}$$

onde:

A : volume total de Permanganato gastos;

B : normalidade do Permanganato;

C : volume total de SFA gastos;

D : normalidade do SFA;

E : volume (mL) da solução estoque de Nitrito

#### 4.15.3.4. Procedimentos

1. homogeneizar a amostra e retirar uma alíquota, transferindo para um bécker;
2. montar um sistema de filtração com um kitassato e uma bomba de vácuo;
3. acomodar uma membrana filtrante de 0,45µm; e filtrar aproximadamente 100mL de amostra;
4. pipetar 50mL da amostra filtrada em 0,45µm;
5. transferir para um bécker de 150mL;
6. adicionar 2mL do reagente sulfanilamida;
7. deixar reagir por 5 minutos;
8. adicionar 2mL do reagente n-naftiletlenodiamina;
9. deixar reagir por 10 minutos;

10. ler no espectrofotômetro no comprimento de onda de 543nm.

#### 4.15.3.5. Procedimentos - preparação da curva padrão

1. Os padrões devem ser preparados com, no máximo, 2h de antecedência;
2. diluir 1mL da Solução estoque de Nitrito em um balão volumétrico de 250mL, obtendo-se uma solução Intermediária de 1mg/L; em seguida, diluir 10mL dessa solução Intermediária em um balão volumétrico de 100mL, obtendo-se uma nova solução Padrão com 10 $\mu$ g/L; preparar padrões de acordo com a tabela abaixo:

Conc. N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ( $\mu$ g/L)	Volume (mL) da solução Padrão a ser diluído em um balão volumétrico de 50mL
0	0
1	0.5
5	2.5
10	5
30	15
50	25

3. transferir para um bécker de 100mL;
4. adicionar 2mL do reagente sulfanilamida em cada padrão;
5. deixar reagir por 5 minutos;
6. adicionar 2mL do reagente n-naftiletlenodiamina em cada padrão;
7. deixar reagir por 10 minutos;
8. ler no espectrofotômetro no comprimento de onda de 543nm.
9. plotar num gráfico as absorbâncias obtidas em função da concentração dos padrões;
10. obter a equação da reta;
11. o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) deve ser superior a 98%.

#### 4.15.3.6. Cálculos

- Nitrito

$\mu\text{gN-NO}_2^-/\text{L}$  = usar a equação da reta obtida com a construção da curva padrão.

#### 4.15.4. Nitrato

##### 4.15.4.1. Método de Determinação – eletrodo íon-específico.

Princípio do método: o íon Nitrato é determinado mediante o uso de um eletrodo de íon-específico; tal eletrodo responde a atividade iônica do Nitrato numa faixa de 0,14 a 1400mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L. Tal método tem como inconveniente a presença de inúmeras substâncias que interferem na resposta do eletrodo, tais como: nitrito, cianetos, sulfetos, brometos, iodetos, cloratos, percloratos, bicarbonatos etc...

Para evitar a ação desses íons confundindo a leitura do eletrodo, é adicionado a amostra, no momento da leitura da mesma, uma solução Tampão, cujo objetivo é eliminar tais interferências. Essa solução Tampão contém: Sulfato de Prata (AgSO<sub>4</sub>), que inibe a interferência dos íons cloretos, brometos, iodetos e cianetos; ácido Sulfâmico que inibe a interferência de nitritos; um sistema tampão em pH 3 para eliminar os bicarbonatos e manter constante a força iônica; e Sulfato de Alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) para inibir complexos de ácidos orgânicos.

##### 4.15.4.2. Equipamentos e vidrarias

- Potenciômetro;
- Eletrodo de íon-específico para nitrato;
- Bomba de vácuo;
- Agitador magnético/barra magnética;
- Kitassato;
- Membrana filtrante de 0,45 $\mu\text{m}$ ;
- Pipetas volumétricas;
- Balão volumétrico;
- Bécker de 25mL.

#### 4.15.4.3. Reagentes

- Solução Tampão:

Dissolver, em aproximadamente 600mL de água destilada, 17.32g de Sulfato de Alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ); 3.43g de Sulfato de Prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ); 1.28g de ácido Bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) e 2.52g de ácido Sulfâmico ( $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ ); ajustar o pH para 3.00 com Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$ ) 0.1N; transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume.

- Solução de enchimento do eletrodo ORION (900046);

- Solução estoque de Nitrato:

Dissolver 0,7218g de Nitrato de Potássio ( $\text{KNO}_3$ ), previamente seco a  $105^\circ\text{C}$  por 24 horas, em aproximadamente 800mL de água, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar volume, adicionar 2mL de Clorofórmio para preservar. Tal solução apresenta  $100\text{mgN-NO}_3^-/\text{L}$ .

#### 4.15.4.4. Procedimento

1. homogeneizar a amostra e retirar uma alíquota, transferindo para um bécker;
2. montar um sistema de filtração com um kitassato e uma bomba de vácuo;
3. acomodar uma membrana filtrante de  $0,45\mu\text{m}$ ; e filtrar aproximadamente 50mL de amostra;
4. pipetar 10mL da amostra filtrada em  $0,45\mu\text{m}$ ;
5. transferir para um bécker de 25mL;
6. adicionar 10mL de solução Tampão;
7. ler no potenciômetro utilizando o eletrodo de íon-específico, devidamente calibrado.

#### 4.15.4.5. Calibração do Eletrodo de íon - específico

1. preparar, mediante diluições da solução Estoque de Nitrato, soluções padrões como indicado na tabela a seguir:

Conc. N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Volume (mL) da solução Padrão a ser diluído em um balão volumétrico de 100mL
1	1
10	10
100	100

2. pipetar 10mL de cada padrão;
3. transferir para um bécker de 25mL;
4. adicionar 10mL de solução Tampão;
5. entrar no módulo de calibração do equipamento e ler os padrões;
6. o Sloop obtido pela curva deve estar entre -54 e -60mV.

#### **4.15.5. Nitrogênio Total Kjeldahl (NKT)**

##### **4.15.5.1. Método de determinação – macro-Kjeldahl**

Princípio do método: em presença de ácido Sulfúrico, sulfato de Potássio e Sulfato de Cobre, ocorre a catálise de conversão das diversas formas de Nitrogênio Orgânico em Nitrogênio Amoniacal. Após essa digestão, a amostra é tratada igualmente como na determinação de Nitrogênio Amoniacal.

##### **4.15.5.2. Equipamentos e vidrarias**

- aparelho Digestor;
- Lavador de Gases;
- Aparelho de destilação;
- pHmetro;
- balão volumétrico;
- pipetas volumétricas;
- béckeres;
- bureta de 50mL;

- dispenser;
- agitador magnético/barra magnética;
- frasco Kjeldahl.

#### 4.15.5.3. Reagentes

- Reagente de Digestão:

Dissolver, em aproximadamente 600mL de água destilada, 134g de Sulfato de Potássio ( $K_2SO_4$ ), 7,3g de Sulfato de Cobre ( $CuSO_4$ ) e, cuidadosamente, 134mL de ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado; transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume.

- Solução de Hidróxido de Sódio/Tiossulfato de Sódio

Dissolver, em aproximadamente 800mL de água destilada, 500g de Hidróxido de Sódio ( $NaOH$ ) e 25g de Tiossulfato de Sódio ( $Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$ ), aguardar esfriar e completar o volume para 1L.

- Indicador Misto:

Dissolver 200mg de Vermelho de Metila em 100mL de Álcool Etilico; dissolver 100mg de Azul de Metileno em 50mL de álcool etílico; Juntar as duas soluções. Preparar mensalmente.

- Solução absorvente de Ácido Bórico

Dissolver 20g de Ácido Bórico em 800mL de água destilada, adicionar 10mL de indicador misto, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume.. Preparar mensalmente.

- Solução estoque de Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 1N

Pipetar 27mL de  $H_2SO_4$  concentrado (com extremo cuidado!) e transferir lentamente para um balão volumétrico de 1L com aproximadamente 500mL de água, completar o volume do balão.

- Solução Padrão de Ácido Sulfúrico 0,02N

Pipetar 20mL da solução estoque de ácido sulfúrico 1N e transferir para um balão volumétrico de 1L, completar o volume do balão. Padronizar com 20mL de solução padrão de Carbonato de sódio 0,05N, titulando até o pH de 4,5 (ponto final). Calcular a normalidade real do ácido sulfúrico:

$$N = \frac{A \cdot B}{53 \cdot C}$$

Onde:

A : massa (g) de carbonato de sódio presente no balão de 1L;

B : volume (mL) de carbonato de sódio usado na padronização;

C : volume (mL) de NaOH gastos na titulação.

#### 4.15.5.4. Procedimento

1. Homogeneizar a amostra;
2. Retirar uma alíquota representativa em relação a quantidade de Nitrogênio Total presente na amostra, tal qual sugere a tabela abaixo, e transferir para um frasco kjeldahl:

NKT (mg/L)	Volume para amostra (mL)
0 - 1	500
1 - 10	250
10 - 20	100
20 - 50	50
50 - 100	25

Obs.: amostras com valores acima de 100mgN-NKT/L devem ser diluídas.

3. Adicionar 50mL de Reagente de Digestão;
4. Acoplar o frasco kjeldahl no digestor e ligar o lavador de gases;
5. Aguardar o término da digestão (até o aparecimento de fumos brancos na porção superior do frasco);
6. Deixar chegar a temperatura ambiente;
7. Adicionar aproximadamente 120mL de água destilada;
8. Adicionar 25mL de solução de Hidróxido de Sódio/Tiosulfato de sódio;
9. Acoplar imediatamente ao Aparelho de Destilação;
10. Introduzir um balão volumétrico de 250mL contendo 50mL de solução absorvente de Ácido Bórico na saída do destilado;
11. Coletar o destilado até atingir o menisco do balão;

12. Transferir para um bécker de 500mL;
13. Titular com Ácido Sulfúrico 0.02N usando um eletrodo de pH;
14. Titular até o pH do “padrão” e anotar o volume.

- Padrão:

Transferir 50 mL de indicador de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para um balão volumétrico de 250 mL, completar com H<sub>2</sub>O destilada e medir o pH. Titular as amostras até esse valor de pH.

#### 4.15.5.5. Cálculo:

$$\text{mgN-NKT/L} = \frac{V_{A.SULFÚRICO} \times 280}{Vol_{amost.}}$$

#### 4.15.6. Nitrogênio Orgânico

Essa forma de Nitrogênio é obtida mediante subtração dos valores de Nitrogênio Total Kjeldahl pelo Nitrogênio Amoniacal.

### 4.16. FÓSFORO

#### 4.16.1. Introdução

Compostos contendo Fósforo ocorrem em águas naturais e em efluentes (domésticos e industriais), na forma de Fosfatos. Tais formas são classificadas em: Ortofosfatos, Fosfatos Condensados (piro, meta e outros poli-fosfatos) e Fosfatos Orgânicos; podendo apresentar-se na forma de solução, de particulado ou de detritos, ou ainda na constituição dos organismos aquáticos.

Os compostos contendo Fósforo são essenciais para o crescimento de organismos e podem ser considerados nutrientes que limitam a produção primária de novas células.

A análise de Fósforo envolve dois grandes passos: (1<sup>o</sup>) conversão dos compostos contendo fósforo a forma de interesse de orto-fosfato dissolvidos e (2<sup>o</sup>) determinação colorimétrica desse orto-fosfato dissolvido.

Filtrando-se a amostra em membrana filtrante de 0,45µm, pode-se separar as formas de fósforo em suspensão e dissolvidas; gerando, assim, as formas de Fósforo Solúvel e Total.

É preciso, para se quantificar o fósforo contido em compostos orgânicos, converter tais formas em Orto-fosfatos, para tanto, faz-se uso de uma digestão ácida –

catalisada pelo calor, onde ocorre a hidrólise desses compostos orgânicos, gerando os Orto-fosfatos.

Sendo assim, pode-se dizer que há, também, a possibilidade de se quantificar os Fosfatos Orgânicos (mediante digestão) e Inorgânicos. Para efeito de facilitar o entendimento, denominaremos de Fósforo Total a determinação de todas as formas de fósforo contidas na amostra (obtido mediante a digestão ácida), e de Fósforo Solúvel, as formas inorgânicas de fósforo dissolvidas (obtido mediante a filtração da amostra).

#### **4.16.2. Método de determinação – Fósforo Solúvel**

Princípio do Método: em presença de meio ácido, o Molibdato de Amônia juntamente com o Antimonio-tartarato de Potássio reagem com o Orto-fosfato formando o composto ácido Fosfomolibdico, o qual é reduzido, pelo ácido Ascórbico, ao pigmento Azul de Molibdênio.

#### **4.16.3. Equipamentos e vidrarias**

- Espectrofotômetro UV/Visível;
- Bomba de vácuo;
- Membrana filtrante de 0.45 $\mu$ m;
- Kitassato;
- Sistema de filtração;
- Balão volumétrico;
- Bécker;
- Pipeta volumétrica

#### **4.16.4. Reagentes**

- Solução de ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 5N:

Diluir, cuidadosamente, 140mL de ácido Sulfúrico em um balão volumétrico de 1L contendo aproximadamente 600mL de água destilada. Aguardar esfriar e completar o volume.

- Solução de Antimonio-tartarato de Potássio (K(sob)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. ½ H<sub>2</sub>O):

Dissolver 1.3715g de Antimonio-tartarato de Potássio em aproximadamente 300mL de água destilada; transferir para um balão volumétrico de 0.5L e completar o volume.

- Solução de Molibdato de Amônia

Dissolver, em aproximadamente 300mL de água destilada, 20g de Molibdato de Amônia, transferir para um balão volumétrico de 0.5L e completar o volume.

- Ácido Ascórbico
- Solução estoque de Fósforo

Dissolver 219.5mg de Fosfato monoácido de Potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) anidro em aproximadamente 800mL de água destilada, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume. Essa solução apresenta  $50\text{mgP-PO}_4^{-3}/\text{L}$ .

- Reagente Combinado:

Adicionar, respeitando a ordem disposta, os seguintes reagentes:

- 60mL de ácido Sulfúrico 5N;
- 20mL de Antimonio-tartarato de Potássio;
- 20mL de Molibdato de Amônia;
- 0.7g de Ácido Ascórbico

Tal solução deve ser preparada diariamente.

#### 4.16.5. Procedimento

1. homogeneizar a amostra e retirar uma alíquota, transferindo para um bécker;
2. montar um sistema de filtração com um kitassato e uma bomba de vácuo;
3. acomodar uma membrana filtrante de  $0,45\mu\text{m}$ ; e filtrar aproximadamente 100mL de amostra;
4. pipetar 50mL da amostra filtrada em  $0,45\mu\text{m}$  (caso a amostra tenha uma concentração de Fósforo acima de  $1,3\text{mgP-PO}_4^{-3}/\text{L}$  deve-se diluí-la);
5. transferir para um bécker de 150mL;
6. adicionar 4 gotas de fenolftaleína;
7. adicionar NaOH 6N até coloração rosa;
8. neutralizar com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5N (sem excesso);
9. adicionar 8mL do Reagente Combinado;

10. deixar reagir por 10 minutos;

11. ler no espectrofotômetro no comprimento de onda de 880nm.

#### 4.16.6. Procedimentos - preparação da curva padrão

1. Os padrões devem ser preparados com, no máximo, 2h de antecedência;
2. diluir 5mL da Solução estoque de Fósforo em um balão volumétrico de 50mL, obtendo-se uma solução Intermediária de 5mg/L; preparar padrões de acordo com a tabela abaixo:

Conc. P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg/L)	Volume (mL) da solução Padrão a ser diluído em um balão volumétrico de 50mL
0	0
0.2	2
0.4	4
0.6	6
0.8	8
1.0	10

3. transferir para um bécker de 100mL;
4. adicionar 8mL do Reagente Combinado em cada padrão;
5. deixar reagir por 10 minutos;
6. ler no espectrofotômetro no comprimento de onda de 880nm.
7. plotar num gráfico as absorbâncias obtidas em função da concentração dos padrões;
8. obter a equação da reta;
9. coeficiente de correlação ( $R^2$ ) deve ser superior a 98%.

#### 4.16.7. Procedimento – Fósforo Total

1. pipetar 10 ml de amostra e transferir para o frasco de destilação (ou outro volume condizente com a concentração esperada de fósforo);

2. pipetar 2 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e 10 ml de  $\text{HNO}_3$ ;
3. conectar o frasco na unidade de digestão;
4. ligar o lavador de gases;
5. deixar digerir até reduzir para 1 ml (tem que estar clarificado) ou até liberar fumos brancos do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
6. adicionar 20 ml de água destilada;
7. adicionar 4 gotas de fenolftaleína;
8. adicionar NaOH 6N até coloração rosa;
9. filtrar em papel de filtro 1540 e colher o filtrado num balão de 100 ml, completar o volume adicionando as águas de lavagem, ou com destilada;
10. pipetar 50 ml e transferir para um bécker de 150 ml;
11. neutralizar com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5N (sem excesso);
12. adicionar 8mL do Reagente Combinado;
13. deixar reagir por 10 minutos;
14. ler no espectrofotômetro no comprimento de onda de 880nm.

#### **4.16.8. Cálculos**

- Fósforo Solúvel ou Total

$\text{mgP-PO}_4^{-3}/\text{L}$  = usar a equação da reta obtida com a construção da curva padrão.

#### **4.17. ÓLEOS E GRAXAS – OG (MATERIAL SOLÚVEL EM N-HEXANO – MSH)**

##### **4.17.1. Introdução**

A determinação quantitativa das substâncias designadas por Óleos e Graxas não é possível de ser realizada; entretanto, grupos dessas substâncias com características físicas semelhantes podem ser determinadas quantitativamente com base numa solubilidade comum num determinado solvente orgânico. Dessa forma, o parâmetro Óleos e Graxas é definido como sendo a determinação de substâncias recuperadas através de extração e solubilização num determinado solvente orgânico.

Inclui-se nesse grupo outros compostos que não especificamente Óleos e Graxas, mas que após acidificação da amostra e eventual extração, sejam solubilizadas no solvente orgânico.

O solvente orgânico indicado para a extração é o N-Hexano (podendo também utilizar-se de uma mistura de 80% de N-Hexano e 20% de Éter metil-terc-butil), por isso tal parâmetro também pode ser denominado de Material Solúvel em N-Hexano.

A determinação de OG (ou MSH) faz-se importante, à medida que tais compostos podem causar influências perniciosas para o ambiente aquático. Sua presença excessiva pode interferir nos processos biológicos, tanto aeróbio como anaeróbio, além de prejudicar a eficiência no tratamento de efluentes.

#### **4.17.2. Método de determinação – Soxhlet**

Princípio do método: a amostra contendo OG (ou MSH) é acidificada, ocasionando a hidrólise desses compostos, que gera a quebra da emulsão; dessa forma, tais compostos torna-se insolúveis e se separam da fase líquida; em seguida, a amostra é filtrada e o material retido no filtro é submetido a uma extração no aparelho de Soxhlet, empregando-se o N-Hexano para extração do OG; após a extração, o solvente é evaporado, permanecendo no recipiente apenas o OG, que, por gravimetria, é, então, determinado.

#### **4.17.3. Equipamentos e vidrarias**

- Aparelho de Soxhlet;
- Bomba de vácuo;
- Balança analítica;
- Dessecado;
- Estufa;
- Pinça;
- Kitassato;
- Funil de Büchner;
- Papel de filtro (watman 40);
- Tecido tipo Musseline;
- Balão volumétrico;

- Cartucho de extração;
- Extrator;
- Balão de fundo chato de 250mL;
- Bécker;
- Proveta.

#### 4.17.4. Reagentes

- Ácido Clorídrico (HCl) 6N - 1+1:

Diluir, num balão volumétrico de 1L com 500mL de água destilada, cuidadosamente 500mL de ácido Clorídrico.

- N-Hexano
- Suspensão de Terra Diatomácea:

Dissolver, em 1L de água destilada, 10g de Terra Diatomácea, manter em suspensão.

#### 4.17.5. Procedimento

1. Homogeneizar a amostra;
2. Transferir para um balão volumétrico de 500 mL;
3. Antes de completar o menisco, adicionar aproximadamente 1 mL de HC 6N;
4. Homogeneizar;
5. Montar o sistema de filtração acoplando o funil de büchner em um kitassato e ligando-o a uma bomba de vácuo;
6. Por no funil de büchner o musseline, fixá-lo com água, e em seguida o papel de filtro, fixá-lo igualmente com água;
7. Adicionar 100 mL de suspensão de terra de diatomácea de forma uniforme sobre o papel de filtro fazendo-se passar vácuo;
8. Passar a amostra, já acidificada, no funil de Büchner de forma bem lenta;
9. Retirar o musseline com o papel de filtro + torta com auxílio de uma pinça e transferir para o cartucho de extração;
10. Levar o cartucho a estufa a 103°C por 30 minutos;

11. Acoplar o extrator no balão de fundo chato de 250 mL (previamente tarado – p0);
12. Acondicionar o cartucho dentro do extrator;
13. Adicionar 150 mL de N-Hexano no extrator;
14. Levar para o aparelho de Soxhlet e deixar em recírculo por 4 horas;
15. Em seguida, destilar o conteúdo do balão (N-Hexano + MSH) a 70<sup>0</sup> C;
16. Levar o balão para a estufa por aproximadamente 20 minutos ou até secar completamente o balão;
17. Deixar esfriar em dessecador;
18. Pesá-lo para encontrar o P<sub>1</sub>.

#### 4.17.6. Cálculo

$$\text{mgMSH/L} = \frac{P_1 - P_0 \times 1000}{\text{vol. da amostra (mL)}}$$

### 4.18. SURFACTANTES

#### 4.18.1. Introdução

Surfactante é a denominação dada aos diversos tipos de tensoativos (detergentes) presentes nas águas naturais e nos esgotos (domésticos e industriais). O Surfactante é uma molécula com um forte grupo hidrofóbico e um, igualmente forte, grupo hidrofílico; dessa forma, suas moléculas tendem a congregarem na interface entre o meio aquoso (com o grupo hidrofílico) e em outra fase (com o grupo hidrofóbico) como no ar, óleo, líquidos e partículas, originando espumas, emulsões e suspensão de partículas

O grupo hidrofóbico é, geralmente, formado por um radical hidrocarboneto (R) contendo de 10 a 20 átomos de carbono; já seu grupo hidrofílico podem ser de dois tipos: um que se ioniza na água e outro que não. Os surfactante iônicos são subdivididos em duas categorias, de acordo com sua carga elétrica; sendo-o Surfactante Aniônico (RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)Na<sup>+</sup>, e o Catiônico (Rme<sub>3</sub>N)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. Existe ainda o Surfactante Não-Iônico.

O descarte corrente de detergentes em esgoto faz com que os níveis de Surfactante variem de 1 a 20 mg/L

A presença excessiva de Surfactante no meio aquoso pode causar sérios prejuízos a vida aquática e à qualidade da água, além de complicações em Estações de Tratamento.

#### **4.18.2. Método de determinação**

Princípio do método: a amostra a ser analisada, contendo Surfactantes, sofre um processo denominado de Sublação, na qual ocorre a extração do Surfactante do meio aquoso e sua solubilização em Acetato de Etila, por meio de sua prévia quebra de emulsão, seguida de arraste em presença de Nitrogênio gasoso, no aparelho Sublador. O solvente – contendo o Surfactante – é isolado, desidratado e evaporado, e o resíduo (contendo o surfactante) é levado para análise.

A análise do Surfactante ora descrita refere-se à categoria de Surfactante Aniônico, e baseia-se na formação da Substância Ativa ao Azul de Metileno (MABS).

O método é relativamente simples e preciso, compreende três sucessivas extrações com Clorofórmio em um meio ácido contendo o Azul de Metileno, sendo a fase extraída, submetida a análise em espectrofotômetro, em um comprimento de onda de 652nm.

O Alquil-benzeno-sulfonato Linear (LAS) é o surfactante aniônico mais empregado para padronizar esse método.

#### **4.18.3. Equipamentos e vidrarias**

- Sublador;
- Cilindro de Nitrogênio;
- Agitador magnético/barra magnética;
- Espectrofotômetro;
- Manta de aquecimento;
- Bécker;
- Proveta;
- Pipeta;
- Funil de separação;
- Balão volumétrico.

#### 4.18.4. Reagentes

- Solução Estoque de Alquil-benzeno-sulfonato Linear – LAS

Dissolver, precisamente, 1g de LAS em aproximadamente 800mL de água, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume. Preparar semanalmente.

- Solução Padrão de LAS

Diluir 10mL da Solução estoque de LAS em um balão volumétrico de 1L, completar o volume com água. Essa solução apresenta a concentração de 10mgLAS/L.

- Fenolftaleína (indicador pH 8,3)

Pesar 1g de fenolftaleína e dissolver em 60mL de álcool etílico, transferir para um balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água.

- Solução de Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 1N

Pipetar 27mL de  $H_2SO_4$  concentrado (com extremo cuidado!) e transferir lentamente para um balão volumétrico de 1L com aproximadamente 500mL de água, completar o volume do balão.

- Solução de Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 6N

Pipetar 163mL de  $H_2SO_4$  concentrado (com extremo cuidado!) e transferir lentamente para um balão volumétrico de 1L com aproximadamente 500mL de água, completar o volume do balão.

- Solução de Hidróxido de Sódio 1N

Pesar 40g de NaOH e transferir para um balão volumétrico de 1L, promover a dissolução e completar até o menisco.

- Clorofórmio

- Reagente de Azul de Metileno

Dissolver 100mg de Azul de Metileno em 100mL de água; transferir 30mL para um balão volumétrico de 1L, adicionar 500mL de água destilada juntamente com 41mL de ácido Sulfúrico 6N e 50g de Fosfato de Sódio Monobásico, monohidratado ( $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ ), promover a dissolução completar o volume do balão com água destilada.

- Solução de Lavagem

Dissolver 50g de Fosfato de Sódio Monobásico, monohidratado ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) em aproximadamente 500mL de água destilada, adicionar 41mL de ácido Sulfúrico 6N e transferir para um balão volumétrico de 1L, completar o volume com água destilada.

- Acetato de etila;
- Metanol;
- Lã de vidro;
- Bicarbonato de sódio;
- Cloreto de sódio;
- Nitrogênio gasoso.

#### **4.18.5. Procedimento - Sublação**

1. Homogeneizar a amostra;
2. Transferir 1L de amostra para um bécker e manter em agitação;
3. Filtrar a amostra (papel de filtro qualitativo);
4. Adicionar a amostra 5g de Bicarbonato de Sódio e 100g de Cloreto de Sódio;
5. Montar o Sublador;
6. Conectar o cilindro de Nitrogênio no lavador de gás;
7. Conectar o lavador de gás na coluna do Sublador;
8. Encher o frasco do lavador de gás até 2/3 com Acetato de etila;
9. Adicionar a amostra no Sublador;
10. Preencher com água destilada até a saída da torneira superior do Sublador;
11. Adicionar 100mL de Acetato de etila ao Sublador;
12. Abrir o registro do cilindro de Nitrogênio em 1L/min, inicialmente;
13. Manter a sublação por 5 minutos;
14. Cessar o fluxo do gás Nitrogênio;

15. Recolher a fase do Acetato de etila (com o Surfactante) para bécker;
16. Adicionar novamente 100mL de Acetato de etila no Sublador;
17. Manter a sublação por 10 minutos;
18. Recolher a fase do Acetato de etila (com o Surfactante) e juntar com o primeiro extrato no bécker;
19. Evaporar, com auxílio de uma manta aquecedora, o conteúdo do bécker até secar (recomenda-se tampar com um vidro de relógio);
20. Dissolver o resíduo com Metanol;
21. Evaporar, novamente, o conteúdo do bécker, sem, contudo, deixar secar totalmente;
22. Diluir com água;
23. Transferir para um balão volumétrico de 100mL.

#### **4.18.6. Procedimento – Determinação do Surfactante**

1. Adicionar 100mL de amostra (previamente tratada) a um funil de separação de 1L;
2. Adicionar 6 gotas de solução Indicadora de Fenolftaleína;
3. Adicionar, se necessário, Hidróxido de Sódio 1N até formação da coloração rosa;
4. Neutralizar com ácido Sulfúrico 1N;
5. Adicionar 10mL de Clorofórmio;
6. Adicionar 25mL de Solução de Azul de Metileno;
7. Agitar vigorosamente 10 vezes;
8. Extrair a fase do Clorofórmio/Azul de Metileno para outro funil de separação de 1L;
9. No primeiro funil de separação, adicionar mais 10mL de clorofórmio;
10. Repetir o item 8;
11. Repetir o item 9 e 10;

12. Adicionar no segundo funil de separação (com 3 extratos), 50mL de Solução de Lavagem;
13. Agitar vigorosamente 10 vezes;
14. Extrair a fase do Clorofórmio para um balão volumétrico de 100mL fazendo-se passar por um funil contendo Lã de Vidro;
15. Adicionar porções de 10mL de Clorofórmio no funil de separação e juntar ao balão volumétrico, até clarificar o conteúdo do funil;
16. Completar o volume do balão com Clorofórmio;
17. Ler no espectrofotômetro no comprimento de onda de 652nm;

#### **4.18.7. Procedimentos - preparação da curva padrão**

1. Os padrões devem ser preparados com, no máximo, 2h de antecedência;
2. Utilizando a Solução Padrão de LAS (10mg/L), preparar padrões de acordo com a tabela abaixo:

Conc. LAS (mg/L)	Volume (mL) da solução Padrão a ser diluído em um balão volumétrico de 100mL
0	0
0.5	5
0.8	8
1.0	10
1.5	15
2.0	20

3. Adicionar os 100mL do padrão a um funil de separação de 1L;
4. Adicionar 6 gotas de solução Indicadora de Fenolftaleína;
5. Adicionar, se necessário, Hidróxido de Sódio 1N até formação da coloração rosa;
6. Neutralizar com ácido Sulfúrico 1N;

7. Adicionar 10mL de Clorofórmio;
8. Adicionar 25mL de Solução de Azul de Metileno;
9. Agitar vigorosamente 10 vezes;
10. Extrair a fase do Clorofórmio/Azul de Metileno para outro funil de separação de 1L;
11. No primeiro funil de separação, adicionar mais 10mL de clorofórmio;
12. Repetir o item 8;
13. Repetir o item 9 e 10;
14. Adicionar no segundo funil de separação (com 3 extratos), 50mL de Solução de Lavagem;
15. Agitar vigorosamente 10 vezes;
16. Extrair a fase do Clorofórmio para um balão volumétrico de 100mL fazendo-se passar por um funil contendo Lã de Vidro;
17. Adicionar porções de 10mL de Clorofórmio no funil de separação e juntar ao balão volumétrico, até clarificar o conteúdo do funil;
18. Completar o volume do balão com Clorofórmio;
19. Ler no espectrofotômetro no comprimento de onda de 652nm;
20. plotar num gráfico as absorbâncias obtidas em função da concentração dos padrões;
21. obter a equação da reta;
22. coeficiente de correlação ( $R^2$ ) deve ser superior a 98%.

#### 4.18.8. Cálculos

- Surfactante

mgLAS/L = usar a equação da reta obtida com a construção da curva padrão.

## 4.19. ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS – AOV

### 4.19.1. Método de determinação - Método Simplificado

### 4.19.2. Equipamentos e vidrarias

- Centrífuga;
- Sistema de filtração e Membrana filtrante de 0.45 $\mu$ m (opção em relação ao uso da centrífuga);
- Chapa de aquecimento;
- pHmetro;
- agitador magnético/barra magnética;
- pipeta;
- bécker;
- pérolas de vidro;
- bureta;
- tubos de Nesler.

### 4.19.3. Reagentes

- Solução padrão de Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 0,5N

Secar em estufa a 250° C por 4h, aproximadamente 3g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , aguardar esfriar e pesar 25 $\pm$ 0,2g e transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar água e promover a dissolução, completar o volume do balão.

- Solução estoque de Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1N

Pipetar 27mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (com extremo cuidado!) e transferir lentamente para um balão volumétrico de 1L com aproximadamente 500mL de água, completar o volume do balão.

- Solução Padrão de Ácido sulfúrico 0,2N

Pipetar 200mL da solução estoque de ácido sulfúrico 1N e transferir para um balão volumétrico de 1L, completar o volume do balão. Padronizar com 20mL de solução padrão de Carbonato de sódio 0,05N, titulando até o pH de 4,5 (ponto final). Calcular a normalidade real do ácido Sulfúrico:

$$N = \frac{A \cdot B}{53 \cdot C}$$

Onde:

A : massa (g) de carbonato de sódio presente no balão de 1L;

B : volume (mL) de carbonato de sódio usado na padronização;

C : volume (mL) de NaOH gastos na titulação.

- Solução padrão de Hidrogenoftalato de potássio 0,05N

Secar 15 a 20g de padrão primário de hidrogenoftalato de potássio em estufa a 120° C por 2h; aguardar esfriar e pesar 10,0 +/- 0,5g, transferir para um balão volumétrico de 1L, promover a dissolução e completar o volume do balão.

- Solução padrão de Hidróxido de Sódio 0,2N

Pesar 8g de NaOH e transferir para um balão volumétrico de 1L, promover a dissolução e completar até o menisco. Padronizar com 40mL de solução padrão de Hidrogenoftalato de potássio 0,05N, titulando até o ponto final da reação, pH 8,7. Calcular a normalidade real do NaOH:

$$N = \frac{A \cdot B}{204,2 \cdot C}$$

Onde:

A : massa (g) de hidrogenoftalato de potássio presente no balão de 1L;

B : volume (mL) de hidrogenoftalato de potássio usado na padronização;

C : volume (mL) de NaOH gastos na titulação.

#### 4.19.4. Procedimento

1. Homogeneizar a amostra no frasco de coleta;
2. Passar para 4 tubos de nessler;
3. Conectá-los na centrífuga;
4. Centrifugar a 4000 RPM por 15 minutos;
5. Pipetar .....mL de sobrenadante;
6. Transferir para um bécker;
7. Adicionar 50 mL de água deionizada;

8. Encher uma bureta com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2N (padronizado)
9. Titular com o auxílio do pHmetro, até pH 3,00;
10. Adicionar pérolas de vidro;
11. Levar à chapa de aquecimento;
12. Deixar em ebulição por 5 minutos;
13. Aguardar chegar à temperatura ambiente;
14. Encher uma bureta com NaOH 0,2N (padronizado);
15. Titular com auxílio do pHmetro até pH 4,0 e anotar o volume  $-V_1$ ;
16. Prosseguir na titulação até pH 7,0 e anotar o volume gasto  $-V_2$ .

#### 4.19.5. Cálculo

- AOV

$$\text{mg/L} = 480 \cdot f \cdot (V_2 - V_1)$$

Expresso em mg/L de ácido acético

Onde:

f = fator da N do NaOH

$V_1, V_2$  = volumes gastos de NaOH

Obs.: caso não seja possível centrifugar a amostra, deve-se filtrá-la em membrana de  $0.45\mu\text{m}$ .

## 4.20. OXIGÊNIO CONSUMIDO – MATÉRIA ORGÂNICA

### 4.20.1. Introdução

Oxigênio Consumido refere-se à quantidade de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica presente na amostra.

A determinação indireta da matéria orgânica se dá através da oxidação por Permanganato de Potássio em meio ácido, catalisado pelo calor.

Tal parâmetro tem sido substituído pela determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) ou pela Demanda Química de Oxigênio (DQO).

#### 4.20.2. Método de determinação

Princípio do método: é realizada oxidação da matéria orgânica por Permanganato de Potássio em meio ácido, a 80°C; utilizando-se o método de titulação de retrocesso (com emprego de Oxalato de Sódio) é determinada a concentração de Permanganato de Potássio utilizada para consumir toda a matéria orgânica, sendo expressa em mgO<sub>2</sub>consumido/L.

#### 4.20.3. Equipamentos e vidrarias

- Balança analítica;
- Chapa de aquecimento;
- Termômetros;
- Erlenmeyers;
- Pipetas;
- Balão volumétricos;
- Buretas.

#### 4.20.4. Reagentes

- Solução de ácido Sulfúrico 1+3

Diluir, com cuidado, 100mL de ácido Sulfúrico em 300mL de água destilada.

- Solução Padrão de Oxalato de Sódio 0.01N

Secar uma pequena quantidade de Oxalato de Sódio a 110° C por 2 horas; pesar exatamente 0.67g, dissolver em aproximadamente 800mL de água destilada, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume.

- Solução Estoque de Permanganato de Potássio (KMnO<sub>4</sub>) 0.1N

Dissolver 3.2g de KmnO<sub>4</sub> em aproximadamente 1L de água destilada, manter entre 60 a 70° C por 2 horas e filtrar usando funil de vidro sinterizado. Essa solução deve ser armazenada em frasco âmbar.

- Solução Padrão de Permanganato de Potássio 0.01N

Diluir 10mL da solução Estoque de Permanganato de Potássio 0.1N em um balão volumétrico de 1L, completar o volume com água destilada. Preparar diariamente. Padronização:

- Pipetar 10mL da solução de Oxalato de Sódio 0.01N para um erly de 250mL;
- Adicionar 90mL de água destilada;
- Adicionar 5mL de ácido Sulfúrico 1+3;
- Aquecer a solução a  $75 \pm 2^\circ \text{C}$ ;
- Titular com a solução de Permanganato de Potássio 0.01N, até o aparecimento da coloração rósea;
- Fazer um branco com 100mL de água destilada.

Cálculo:

$$N_{\text{real}} = 0.1 / (V_a - V_b)$$

Onde:

V<sub>a</sub>: volume de KmnO<sub>4</sub>, em mL, gastos na titulação do Oxalato de Sódio;

V<sub>b</sub>: volume de KmnO<sub>4</sub>, em mL, gastos na titulação do branco;

0.1: normalidade da solução de Oxalato de Sódio (0.01N) multiplicado pelo volume, em mL, da solução de Oxalato de Sódio utilizado na análise (10mL).

- Solução Estoque de ácido Oxálico 0.1N

Diluir 6.3g de ácido Oxálico em aproximadamente 800mL de água destilada, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume;

- Solução Padrão de ácido Oxálico 0.01N

Diluir 10mL de solução Estoque de ácido Oxálico 0.1N em um balão volumétrico de 1L, completar o volume com água destilada. Padronização:

- Pipetar 10mL da solução de ácido Oxálico 0.01N para um erly de 250mL;
- Adicionar 90mL de água destilada;
- Adicionar 5mL de ácido Sulfúrico 1+3;

- Aquecer a solução a 75+/- 2° C;
- Titular com a solução de Permanganato de Potássio 0.01N, até o aparecimento da coloração rósea;
- Fazer um branco com 100mL de água destilada.

Cálculo:

$$N_{\text{real}} = [N_{\text{realKMnO}_4} \cdot (V_a - V_b)]/10$$

Onde:

V<sub>a</sub>: volume de KmnO<sub>4</sub>, em mL, gastos na titulação do Oxalato de Sódio;

V<sub>b</sub>: volume de KmnO<sub>4</sub>, em mL, gastos na titulação do branco;

10: volume de ácido Oxálico 0.01N utilizado na análise.

#### 4.20.5. Procedimento

1. Homogeneizar a amostra;
2. Pipetar 100mL de amostra e transferir para um erly de 250mL;
3. Adicionar 5mL de ácido Sulfúrico 1+3;
4. Levar o conteúdo do erly à ebulição e adicionar 10mL de solução Padrão de Permanganato de Potássio 0.01N;
5. Logo após reiniciar a ebulição, deixar ferver por 10 minutos;
6. Titular com solução de ácido Oxálico 0.01N, a uma temperatura de 70 a 75° C, até o aparecimento de coloração rósea.

#### 4.20.6. Cálculo

$$\text{mgO}_2\text{consumido/L} = \{(V_c + 10) - [10 \cdot (N_{ra}/N_{rp})]\} \cdot 0.8$$

onde:

V<sub>c</sub>: volume, em mL, de Permanganato de potássio gastos na titulação;

N<sub>ra</sub>: normalidade real do ácido Oxálico 0.01N;

N<sub>rp</sub>: normalidade real do Permanganato de potássio 0.01N;

0.8: fator de conversão do volume de permanaganato consumido em volume de oxigênio consumido.

## 4.21. ÁGUA OXIGENADA – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 4.21.1. Método de determinação – Método de Cobalto – Co - II

### 4.21.2. Equipamentos e vidrarias

- Bomba de vácuo;
- Sistema de filtração;
- Membrana filtrante de 0.45µm;
- Espectrofotômetro UV/Visível;
- Pipeta;
- Balão volumétrico;
- Erly;
- Bureta.

### 4.21.3. Reagentes

- Solução de Titânio;
- Solução de Bicarbonato de Sódio (NaHCO<sub>3</sub>)

Dissolver 25g de Bicarbonato de Sódio em 250mL de água destilada, filtrar em papel de filtro Watman número 40;

- Sol. De Co II

Dissolver 16,13 g de CoCl<sub>2</sub> – 6H<sub>2</sub>O em 1L de água destilada. Guardar em frascos âmbar.

- Solução de Permanganato de Potássio 0.01M

Dissolver, em aproximadamente 800mL de água destilada, 1.6g de Permanganato de Potássio, transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume.

- Solução de Água Oxigenada – determinar concentração

- Diluir 1mL da solução estoque de Água Oxigenada em 100mL de água destilada;
- Pipetar 50mL e transferir para um erly de 250mL;

- Adicionar 5mL de ácido Sulfúrico;
- Titular contra a solução de Permanganato de Potássio 0.01M, até a coloração rósea;

Cálculo:

$$\text{gH}_2\text{O}_2/\text{L} = \{5/2 \cdot [(M_{\text{KmnO}_4} \cdot V_{\text{gastos}} \cdot 34 \text{ (mol da H}_2\text{O}_2) / V_{\text{solução}})]\} \cdot \text{fator de diluição}$$

#### 4.21.4. Procedimento

1. Filtrar cerca de 50mL de amostra em membrana filtrante de 0,45  $\mu\text{m}$ , reservar;
2. Adicionar aproximadamente 15mL de Solução de Bicarbonato de Sódio em um balão volumétrico de 50mL;
3. Adicionar 0,5mL da solução de Co-II;
4. Transferir 25mL de amostra filtrada em 0,45  $\mu\text{m}$  para o balão volumétrico;
5. Completar o volume do balão volumétrico com Bicarbonato de Sódio;
6. Deixar reagir por 15 minutos;
7. Ler no espectrofotômetro no comprimento de onda de 254nm;
8. Fazer um branco com H<sub>2</sub>O destilada;

#### 4.21.5. Procedimento - Método do Titânio

1. Pipetar 10 mL de amostra filtrada em membrana 0,45  $\mu\text{m}$ ;
2. Adicionar 1 mL da solução de titânio;
3. Deixar reagir por 10 minutos;
4. Ler em espectrofotômetro de 405 nm;
5. Fazer 5 padrões e construir uma curva de calibração;

Obs.: Conc. De H<sub>2</sub>O de até 10 mg/L caso seja superior, diluir sempre 10 vezes.

## 4.22. FERRO (Fe<sup>+3</sup>) EM AMOSTRAS COM COAGULANTE Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

### 4.22.1. Equipamento e vidraria

- Balança analítica;
- Pipeta;
- Erly;
- Bureta;
- Bécker;

### 4.22.2. Reagentes

- HCl concentrado;
- KI em cristais;
- Solução Indicadora de Amido

Dissolver 5g de amido em um pouco de água, misturar almofariz e pistilo até formar uma pasta uniforme; transferir para um bécker contendo 1L de água fervendo e promover a mistura; aguardar esfriar e sedimentar por 24h; retirar o sobrenadante e adicionar a ele 1,25g de ácido salicílico e 4g de cloreto de zinco, para preservar a solução.

- Solução estoque de Tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O) 0,1N

Pesar 25g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O e transferir para um balão volumétrico de 1L, adicionar água e promover a dissolução do sal, acrescentar aproximadamente 1mL de clorofórmio, e completar o volume do balão com água. Padronizar com 10mL de solução de dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 0,1N, acrescidos de 1mL de ácido sulfúrico concentrado mais cerca de 80mL de água, deve-se deixar por 6 minutos o erly no escuro, em seguida, adicionar uma espátula (1g) de KI, e titular contra solução de tiosulfato até o aparecimento de uma coloração amarelo-palha, nesse ponto, adicionar amido e prosseguir a titulação até a viragem do azul para o incolor. Calcular a normalidade real do tiosulfato:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} * V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ gastos}}}$$

#### 4.22.3. Procedimento

1. Pesar aproximadamente 20g de amostra líquida num balão volumétrico de 100mL;
2. Diluir, com água destilada, até completar o volume do balão;
3. Pipetar 50mL do conteúdo do balão e transferir para um bécker de 150mL;
4. Adicionar 12mL de ácido Clorídrico concentrado;
5. Adicionar de 2 a 3g de Iodeto de Potássio;
6. Deixar reagir, no escuro, por seis minutos;
7. Adicionar 1mL de amido;
8. Titular contra solução de Tiosulfato de Sódio 0,1N, até viragem do azul para o incolor.

#### 4.22.4. Cálculo

$$\% \text{Ferro (Fe}^{+3}) = \frac{\text{vol. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * 0,1 * 11,17}{\text{massa pesada}} * 10 (\text{fator de diluição})$$

### 4.23. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ LIVRE EM COAGULANTE Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

#### 4.23.1. Equipamento e vidraria

- Balança analítica;
- pHmetro;
- Pipeta;
- proveta
- Erly;
- Bureta;
- Bécker;

#### 4.23.2. Reagentes

- Hidróxido de Sódio (NaOH) 0.2M

Dissolver 8g de NaOH em 1L de água destilada.

- Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.25M

Dissolver, com cuidado, 6.8mL de ácido Sulfúrico concentrado em um balão volumétrico de 1L contendo, aproximadamente, 800mL de água destilada. Completar o volume do balão.

- Fluoreto de Potássio (KF) 3.5M

Dissolver 164.73g de KF em 300mL de água destilada, ajustar o pH com ácido sulfúrico para 9.0; transferir para um balão volumétrico de 0.5L e completar o volume com água destilada.

- Fluoreto de Sódio (NaF) solução saturada

Dissolver 41g de NaF em 1L de água destilada.

- Indicador de Fenolftaleína

Pesar 1g de fenolftaleína e dissolver em 60mL de álcool etílico, transferir para um balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água.

#### 4.23.3. Procedimento

1. Pesar, aproximadamente, 3g de amostra num bécker de 250mL;
2. Adicionar 50mL de água destilada e agitar;
3. Filtrar, se necessário;
4. Adicionar 5mL de ácido Sulfúrico 0.25M;
5. Adicionar, com uma proveta, 30mL de KF ou 150mL de NaF;
6. Adicionar de 3 a 5 gotas de Indicador de Fenolftaleína;
7. Titular contra a solução de NaOH 0.2M até a viragem do indicador do incolor para rósea.

#### 4.23.4. Cálculo

$$\% \text{Ácido Sulfúrico (mol H/100g)} = \frac{(V1 * C1) - (V2 * 2C2)}{M * 10} * 49$$

onde:

V1: volume de NaOH gastos na titulação;

C1: normalidade do NaOH;

V2: volume usado de ácido sulfúrico;

C2: normalidade do ácido sulfúrico;

M: massa do coagulante.

#### 4.24. FERRO TOTAL

##### 4.24.1. Método de determinação – FerroVer (kit da Hach)

Método 265 (método da fenantrolina)

##### 4.24.2. Equipamentos e vidrarias.

- DR 2000;
- Cubetas para o DR 2000.

##### 4.24.3. Reagentes

- Kit de reagente FerroVer – Powder Pillows (número de catálogo: 854-99) para 25mL.

##### 4.24.4. Procedimentos

1. Entrar no DR 2000 com o método 265;
2. Ajustar o comprimento de onda para 510nm;
3. Pressionar o botão READ/ENTER;
4. Introduzir uma cubeta contendo água destilada como o Branco;
5. Pressionar o botão ZERO;
6. Adicionar a amostra numa cubeta;

7. Adicionar um sachê do reagente FerroVer;
8. Garantir a dissolução do reagente na amostra;
9. Acionar o TIMER do DR 2000;
10. Aguardar os 3 minutos;
11. Ler no DR 2000.

#### **4.24.5. Cálculo**

mgFe/L = valor indicado no visor do DR 2000.

### **4.25. MANGANÊS**

#### **4.25.1. Método de determinação – método PAN (kit da Hach)**

Método 290, para Baixas Concentrações.

#### **4.25.2. Equipamentos e vidrarias**

- DR 2000;
- Cubetas para o DR 2000.
- Proveta;
- Pipeta de pasteur;
- Conta-gotas.

#### **4.25.3. Reagentes**

- Kit de reagente Cianeto/Alcalino (número de catálogo: 21223-32);
- Kit de reagente ácido Ascórbico – Powder Pillows (número de catálogo: 14577-99);
- Kit de reagente Indicador PAN 0.1% (número de catálogo: 272-56).

#### 4.25.4. Procedimentos

1. Entrar no DR 2000 com o método 290;
2. Ajustar o comprimento de onda para 560nm;
3. Pressionar o botão READ/ENTER;
4. Adicionar água destilada numa cubeta para fazer o Branco;
5. Adicionar um sachê do reagente ácido Ascórbico;
6. Garantir a completa dissolução do reagente no Branco;
7. Adicionar, com um conta-gotas, 1mL de reagente Cianeto/Alcalino;
8. Garantir a homogeneização;
9. Adicionar, com uma pipeta de pasteur, 1mL de reagente PAN 0.1%;
10. Garantir a homogeneização;
11. Acionar o TIMER no DR 2000;
12. Aguardar os 2 minutos;
13. Introduzir a cubeta no DR 2000;
14. Pressionar o botão ZERO;
15. Repetir os mesmos procedimentos descritos para a amostra;
16. Ler no DR 2000.

#### 4.25.5. Cálculo

mgMn/L = valor indicado no visor do DR 2000.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIROMENTAL FEDERATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20<sup>o</sup> edição, Washington, APHA/AWWA/WEF, 1998.

MANUAL DE PROCEDIMENTOS PARA ESPECTROFOTÔMETRO DR 2000 – **HACH/1996**

MANUAL DE SOLUÇÕES, REAGENTES & SOLVENTES. MORITA, T.; ASSUMPÇÃO R. M..; 2<sup>a</sup> edição. **Editora Edgard Blücher Ltda.**, 1972

NORMAS TÉCNICAS DA CETESB, números: L5.015; L5.102; L5.120; L5.121; L5.128; L5.143. 1<sup>a</sup> Edição, 1978,

QUÍMICA GERAL. RUSSELL, J.B. São Paulo, **Editora McGraw-Hill do Brasil**, 1981.

TÉCNICAS DE ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS PARA CONTROLE OPERACIONAL DE ETA. **Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP**. 1<sup>a</sup> edição, 1999.



