

# **Determinação de cloreto em amostras de água por turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo: otimização dos parâmetros instrumentais para o método turbidimétrico**

## **Determination of chloride in water samples by turbidimetry and potentiometry with ion-selective electrode: optimization of instrumental parameters for turbidimetric method**

Fábio Silva da Costa

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnico em Química

Maria Inês Couto Monteiro

Supervisora, Doutora em Química

Kátia de Cássia Barbosa Alexandre

Colaboradora, Licenciada em Química

### **Resumo**

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

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

### **Abstract**

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

**Key words:** water, chloride, turbidimetry, potentiometry.

## 1. Introdução

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

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

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

## 2. Objetivo

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

## 3. Materiais e Métodos

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água purificada (resistividade de 18,2 MΩ.cm) em um sistema de osmose reversa Elix 5 acoplado a um sistema Milli-Q Gradient, da Millipore (Molsheim, França). •Uma amostra de água certificada (CertiPUR® - Batch HC942113 da Merck) contendo vários ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) nas concentrações de 1000 mg L<sup>-1</sup> foi utilizada para a validação dos métodos testados.

Uma solução mista de álcool polivinílico (PVA) +  $\text{AgNO}_3$  +  $\text{HNO}_3$  foi preparada conforme o procedimento descrito por Mesquita e colaboradores (2002): uma massa de 0,0625 g de PVA foi dissolvida em água fervente, arrefecida até a temperatura ambiente, e a mistura foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL.

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

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

### **3.1. Método turbidimétrico sem adição de PVA**

Uma alíquota ( $\leq 5 \text{ mL}$ ) da amostra foi transferida para um balão volumétrico de 10mL. Em seguida, foram adicionados 3mL de  $\text{HNO}_3$  2:1 em água e 2 mL de solução de  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . As amostras foram mantidas no escuro por 15 minutos, e a concentração de cloreto foi determinada em um comprimento de onda de 420 nm. Um branco contendo todos os reagentes (exceto  $\text{AgNO}_3$ ) e a amostra foi preparado e medido. Esse procedimento eliminou qualquer turbidez original da amostra. As concentrações de cloreto utilizadas para a construção da curva de calibração foram: 0,25; 0,50; 1,0; 2,5 e  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

### **3.2. Método turbidimétrico com adição de álcool polivinílico (PVA)**

O procedimento foi semelhante ao anterior (item 3.1.). Ao invés de se adicionar solução de  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , foi adicionada uma solução mista contendo PVA +  $\text{AgNO}_3$  +  $\text{HNO}_3$ . O PVA foi adicionado para evitar a sedimentação de  $\text{AgCl}$  formado.

### **3.3. Método íon seletivo**

Inicialmente, o valor do pH da amostra foi medido. Uma correção do valor do pH para a faixa de 3 a 4, com adição de uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , foi realizada quando as amostras apresentavam valores de  $\text{pH} > 4$ . Após o ajuste do pH, uma alíquota (40 mL) da amostra foi transferida para um recipiente graduado de 50 mL. Uma alíquota de 0,5mL de brometo de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi adicionada, e a mistura foi então, homogeneizada. Em seguida, alíquotas de 5ml de solução de EDTA  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  e 1mL de solução de  $\text{NaNO}_3$   $5 \text{ mol L}^{-1}$  foram adicionadas e o volume completado. A mistura foi então transferida para um becher de 100 mL, homogeneizada com uma barra magnética. Os eletrodos de referência e indicador do dosador automático foram introduzidos na mistura, com cuidado para não tocarem na barra magnética. A medida foi realizada em mV. O tempo de estabilidade foi de 10 minutos. As soluções padrão (20; 50; 100 e  $200 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$ ) utilizadas para a construção da curva de calibração continham brometo de potássio, EDTA e  $\text{NaNO}_3$ .

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Método turbidimétrico sem adição de PVA: influência do tempo de reação nas medidas de absorvância

A Figura 1 apresenta as curvas de tempo de reação versus medidas de absorvância para as soluções padrão contendo 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 mg L<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup>. Todas as curvas apresentam valores máximos de absorvância em tempos de reação que variaram de acordo com as concentrações de Cl<sup>-</sup>, quais sejam: 7 min (0,5 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>); 21 min (1,0 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>); 27 min (2,0 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>); 29 min (4,0 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>); 39 min (6,0 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>); 27 min (8,0 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>) e 25 min (10,0 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>). Os declínios das curvas foram maiores para as maiores concentrações de Cl<sup>-</sup> (8,0 e 10,0 mg L<sup>-1</sup>) indicando que provavelmente ocorreu sedimentação mais rápida do precipitado de cloreto de prata formado. As medidas de absorvância permaneceram constantes entre 21 e 40 min (0,5 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>); 33 e 53 min (1,0 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>); 27 e 38 min (2,0 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>); 35 e 45 min (4,0 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>) e 36 e 46 min (6,0 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>). Portanto, o tempo de reação de 36 min pode ser utilizado para uma curva analítica com concentrações variando entre 0,5 e 6,0 mg L<sup>-1</sup>. O coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) encontrado para uma curva analítica (0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0 mg L<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup>) construída com um tempo de reação de 36 min foi de 0,9963.

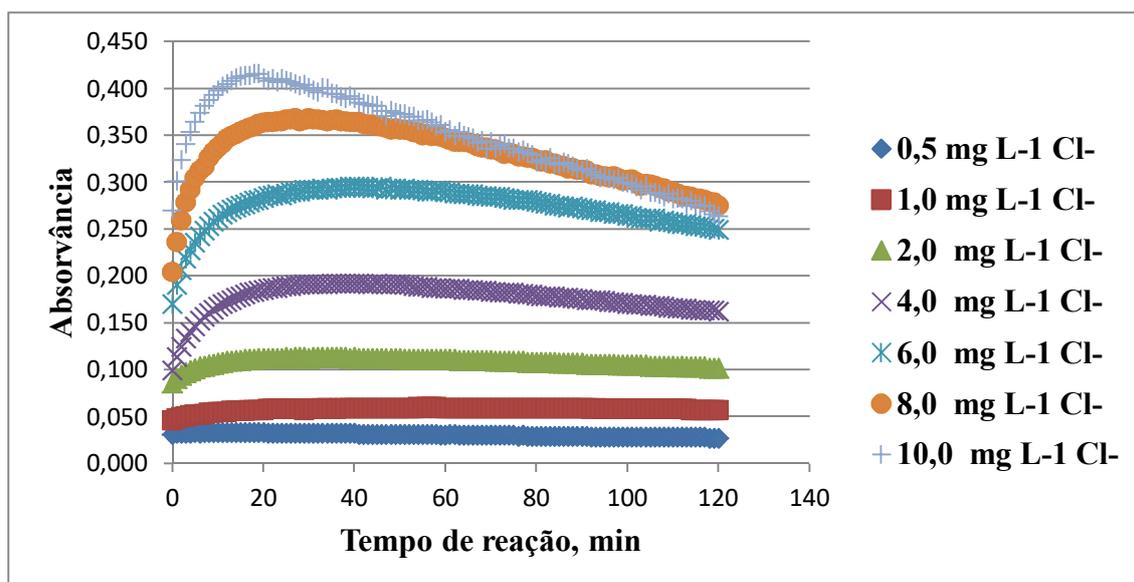


Figura 1. Influência do tempo de reação nas medidas de absorvância realizadas em 420 nm.

### 4.2. Método turbidimétrico com e sem adição de PVA: influência do tempo de reação nas medidas do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>)

A Tabela 1 apresenta os coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) encontrados para as curvas analíticas construídas com as seguintes soluções padrão: 0,50; 1,0; 2,0; 5,0 e 10 mg L<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup> (Experimento 1) e 5,0; 7,5; 10, 20, 30; 40 e 50 mg L<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup> (Experimentos 2, 3 e 4) O experimento 1 foi realizado sem PVA enquanto que os experimentos 2, 3 e 4 foram realizados com PVA. Todos os valores de R<sup>2</sup> foram satisfatórios ( $\geq 0,99$ ). O maior valor de R<sup>2</sup> (0,9990)

foi obtido no experimento 1. Entretanto, a curva analítica se estendeu até 10 mg L<sup>-1</sup>. Por outro lado, nos experimentos 2, 3 e 4, as curvas se estenderam até 50 mg L<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup>, e o maior valor de R<sup>2</sup> (0,9987) foi obtido no experimento 3. As condições do experimento 1 foram selecionadas para as análises.

#### 4.3. Limite de quantificação experimental

Os limites de quantificação foram determinados experimentalmente. Limites de 10 mg L<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup> (RSD = 2%, n =3) e 0,50 mg L<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup> (RSD = 4%, n = 3) foram obtidos para os métodos potenciométrico e turbidimétrico, respectivamente.

Tabela 1. Coeficientes de determinação para as curvas analíticas construídas em diferentes tempos de reação.

Experimento	Tempo de reação (min.)	Volume (mL) solução A	Volume (mL) solução B	R <sup>2</sup>
1	15	—	3	0,9990
2	15	2	3	0,9942
3	20	2	3	0,9987
4	20	3	2	0,9968

Experimento 1 – sem PVA; experimentos 2, 3 e 4 – com PVA; Solução A - PVA +AgNO<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub>; solução B - HNO<sub>3</sub> 2:1.

#### 4.4. Resultados analíticos

Boas recuperações (entre 101 e 112%, n = 3) de Cl<sup>-</sup> foram obtidas para uma amostra de água certificada contendo 1000 ± 5mg L<sup>-1</sup> analisada pelos métodos turbidimétrico e potenciométrico. A Tabela 2 apresenta os resultados das análises de cloreto presentes em diferentes amostras de água. A precisão (RSD ≤ 9%) de todos os resultados foi satisfatória. Entretanto, os resultados obtidos por potenciometria e turbidimetria foram estatisticamente diferentes quando comparados através do Teste-*t* de Student para 95% de nível de confiança.

Tabela 2. Concentração (mg L<sup>-1</sup>) de cloreto em amostras de água obtidas por potenciometria com íon seletivo e turbidimetria sem PVA (n = 3).

Amostra	Potenciometria com íon seletivo			Turbidimetria sem PVA		
	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	SD (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	SD (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)
Água de poço artesiano em Taquara	27,1	0,5	1,8	13,3	0,2	1,5
Água da CEDAE	18	2	9	10,2	0,2	2,0
Água de lavagem de areia	4265	62	1	3710	205	0,1

SD – desvio-padrão; RSD – desvio-padrão relativo.

## 5. Conclusão

Boas recuperações (entre 101 e 112%) de Cl<sup>-</sup> foram obtidas para uma amostra de água certificada analisada pelos métodos testados. Embora a precisão (RSD ≤ 9%) de todos os resultados fosse satisfatória, os resultados obtidos por potenciometria e turbidimetria foram estatisticamente diferentes quando comparados através do Teste-*t* de Student para 95% de nível de confiança. Os estudos continuam. A quantificação de Cl<sup>-</sup> por turbidimetria com adição de PVA será testada.

## 6. Agradecimento

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

## 7. Referências Bibliográficas

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

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

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