



NORMA TÉCNICA

L5.102

Out/1992
10 PÁGINAS

Determinação de alcalinidade em águas - método da titulação potenciométrica até pH pré determinado: método de ensaio

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Avenida Professor Frederico Hermann Jr., 345
Alto de Pinheiros CEP 05459-900 São Paulo SP
Tel.: (11) 3133 3000 Fax.: (11) 3133 3402

[http: // www . cetesb . sp . gov . br](http://www.cetesb.sp.gov.br)

CETESB	<p style="text-align: center;">DETERMINAÇÃO DE ALCALINIDADE EM ÁGUAS MÉTODO DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA ATÉ pH PREDETERMINADO Método de ensaio</p>	L5.102 Out/92
--------	---	----------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Documentos complementares.....	1
3 Definições.....	1
4 Aparelhagem.....	1
5 Execução do ensaio.....	3
6 Resultados.....	5
Anexo A - Curva de titulação potenciométrica.....	9
Anexo B - Referências bibliográficas.....	10

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método potenciométrico de determinação de alcalinidade em amostras de águas de abastecimento público, águas naturais, efluentes domésticos e industriais.

1.2 O presente método se aplica para a determinação de alcalinidade em concentrações a partir de 1 mg/L em CaCO₃.

2 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- Norma CETESB L5.145 - Determinação de pH em águas - Método eletrométrico.
- Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma são adotadas as definições 3.1 e 3.2.

3.1 Alcalinidade à fenolftaleína

É a medida do teor de hidróxidos e de carbonatos alcalinos cáusticos da amostra, expressa em termos de CaCO₃.

3.2 Alcalinidade ao metil-orange ou alcalinidade total

É a medida do teor de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos da amostra, expressa em termos de CaCO₃.

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

- 4.1.1 Béquero, vidro borossilicato, 250 mL.
- 4.1.2 Pipetas volumétricas, classe A, volumes diversos.
- 4.1.3 Pipetas volumétricas, classe B, volumes diversos.
- 4.1.4 Balões volumétricos, classe A, volumes diversos.
- 4.1.5 Balões volumétricos, classe B, volumes diversos.
- 4.1.6 Bureta, 50 mL, classe A.
- 4.1.7 Microbureta, 10 mL, classe A.
- 4.1.8 Potenciômetro.
- 4.1.9 Agitador magnético.
- 4.1.10 Barra magnética.

4.2 Reagentes

Nota: Água destilada isenta de CO₂. Destilar e desionizar a água: fervê-la por 15 minutos no momento do uso, e deixá-la esfriar até a temperatura ambiente. A água deverá ter pH > 6,0 e condutividade inferior a 2 µsiemens/cm.

4.2.1 Solução de carbonato de sódio aproximadamente 0,05 N

Secar 3 a 5 g Na₂CO₃, padrão primário, a 250°C por 4 horas, e esfriar em dessecador.

Pesar 2,5 ± 0,2 g (precisão ± 0,001 g). Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 000 mL, e completar o balão com água destilada e desionizada até a marca.

$$\text{Normalidade Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{peso de Na}_2\text{CO}_3}{53,00}$$

4.2.2 Ácido sulfúrico 0,1 N, padronizado

Diluir 3,0 mL de H₂SO₄, conc., p.a., a 1 000 mL com água destilada e desionizada.

Padronização:

Num béquer colocar 40 mL de solução de carbonato de sódio (4.2.1) e 60 mL de água destilada e desionizada.

Titular potenciométricamente com a solução de ácido sulfúrico 0,1 N até pH aproximadamente 5.

Retirar os eletrodos e lavá-los com água destilada e desionizada, recolhendo a água de lavagem no mesmo béquer.

Ferver por 3-5 minutos, cobrindo o béquer com um vidro de relógio.

Esfriar até a temperatura ambiente, lavar o vidro de relógio, recolhendo a água de lavagem no próprio béquer.

Continuar a titulação até o pH do ponto de inflexão (determinado através de curva de titulação potenciométrica - Anexo A).

4.2.3 Ácido sulfúrico 0,02 N padronizado

Diluir 200 mL de ácido sulfúrico 0,1 N (4.2.2) a 1 000 mL com água destilada e desionizada e completar até a marca.

Padronização:

Num béquer colocar 15 mL de solução de carbonato de sódio (4.2.1) e 85 mL de água destilada e desionizada.

Titular potenciometricamente com a solução de ácido sulfúrico 0,02 N até pH aproximadamente 5.

Retirar os eletrodos e lavá-los com água destilada, recolhendo a água de lavagem no próprio béquer.

Esfriar até a temperatura ambiente, lavar o vidro de relógio, recolhendo a água de lavagem no próprio béquer.

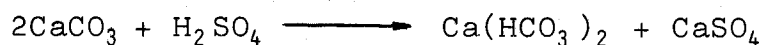
Continuar a titulação até o pH no ponto de inflexão (determinado através de curva de titulação potenciométrica - Anexo A).

5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

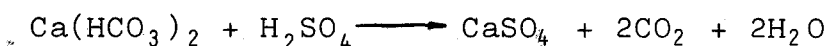
5.1 Princípios gerais

A alcalinidade é uma propriedade global da água, e só pode ser interpretada em termos de substâncias específicas conhecendo-se a composição da amostra; por isso, costuma-se desprezar a contribuição de outros sais à alcalinidade e considerá-la como devida apenas a hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, que são os principais responsáveis pela mesma na água. As alcalinidades à fenolftaleína e total são determinadas por titulação da amostra com solução de ácido forte até pontos de equivalência preestabelecidos.

O pH do ponto de equivalência estabelecido na titulação durante a determinação da alcalinidade à fenolftaleína é 8,3, que é o pH em que começa a aparecer CO₂ livre, quando ocorrem as seguintes reações:

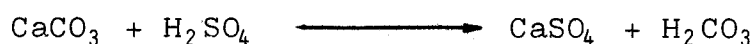
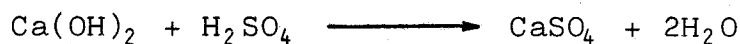


e em seguida:



O pH do ponto de equivalência estabelecido na titulação durante a determinação da alcalinidade total é em torno de 4,5, e depende não só da concentração de CO₂ como também da própria alcalinidade; é o pH em que começa a aparecer um excesso de ácido forte, quando ocorrem as seguin

tes reações:



Conforme a alcalinidade da própria amostra são sugeridos os pH dos pontos de equivalência constantes da Tabela 1. Do exposto se tem que podem ser aplicadas as relações constantes do item 6.1.3 para determinar as concentrações de OH^- , CO_3^{2-} e HCO_3^- em termos de CaCO_3 .

TABELA 1

pH final	Volume gasto (mL) até o referido pH
4,9	3,0
4,6	15,0
4,3	50,0
4,5	se a amostra é complexa, contenha silicato e fosfa tos ou despejo industrial

5.2 Princípio do método

Os íons OH^- resultantes da dissociação ou da hidrólise de substâncias são neutralizados com ácido, por titulação potenciométrica até pH final predeterminado. O pH final é determinado conforme a natureza da amostra.

5.3 Interferentes

5.3.1 Sabões, materiais graxos, sólidos em suspensão e precipitados interferem porque causam resposta lenta do eletrodo de vidro.

5.4 Coleta de amostras

As amostras para a determinação de alcalinidade em águas são coletadas conforme o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

5.5 Procedimento

5.5.1 Para alcalinidades superiores a 20 mg/L CaCO_3

5.5.1.1 Num béquer de 250 mL colocar 100 mL de amostra que esteja à temperatura ambiente, retirada do frasco de coleta no momento do uso para minimizar a exposição ao ar, e sem agitação do frasco. Não filtrar, diluir, concentrar ou alterar a amostra.

5.5.1.2 Medir o pH da amostra (consultar L5.145 - Determinação de pH

em águas - Método eletrométrico).

Nota: Se o pH da amostra for inferior a 8,3, omitir o item 5.5.1.3.

5.5.1.3 Titular a amostra com solução de ácido sulfúrico 0,02 N (4.2.3) até pH 8,3. Efetuar a titulação com agitação da amostra (por agitador magnético), adicionando pequenas porções de titulante e aguardando a estabilização antes de cada nova adição. Fazer a leitura do pH sem agitação. Anotar o volume gasto, F.

5.5.1.4 Continuar a titulação até pH final indicado pela Tabela 1. Efetuar a titulação com agitação da amostra (por agitador magnético), adicionando pequenas porções de titulante, e aguardando a estabilização antes de cada nova adição. Fazer a leitura do pH sem agitação. Anotar o volume gasto, T.

Nota 1: O volume de titulante consumido deve ser da ordem de 15 a 40 mL, podendo-se para tanto empregar volume adequado de amostra ou empregar titulante mais concentrado (ácido sulfúrico 0,1 N).

Nota 2: Se a alcalinidade encontrada for de até 20 mg/L CaCO₃, repetir a determinação conforme item 5.5.2.

5.5.2 Para alcalinidades inferiores a 20 mg/L CaCO₃:

5.5.2.1 Num béquer de 250 mL colocar 100 mL de amostra, que esteja à temperatura ambiente, retirada do frasco de coleta no momento do uso para minimizar a exposição ao ar, e sem agitação do frasco. Não filtrar, diluir, concentrar ou alterar a amostra.

5.5.2.2 Titular a amostra com solução de ácido sulfúrico 0,02 N (4.2.3) até pH 4,3 a 4,7, utilizando microbureta. Efetuar a titulação com agitação da amostra (por agitador magnético), adicionando pequenas porções de titulante, e aguardando a estabilização antes de cada nova adição. Fazer a leitura do pH sem agitação. Anotar o volume gasto (V₁) e o pH exato.

5.5.2.3 Continuar a titulação, adicionando titulante com cuidado, até baixar o pH de exatamente 0,3 unidades. Anotar o volume total, V₂, e o pH exato.

6 RESULTADOS

6.1 Expressões dos resultados

6.1.1 A expressão da alcalinidade acima de 20 mg/L é:

$$\text{mg/L CaCO}_3 = \frac{V \times N \times 50.000}{V_{AM}}$$

onde:

V = volume em mL de ácido gasto na titulação até pH predeter_uminado, podendo ser F ou T.

N = normalidade do ácido empregado

V_{AM} = volume de amostra, em mL.

Nota: Mencionar o pH final e a temperatura.

6.1.2 As alcalinidades relativas a hidróxidos, carbonatos e bicarbona_utos são calculadas conforme a Tabela seguinte:

TABELA 2 - Relações de alcalinidades

Resultado da titulação	Alcalinidade de hidróxidos, mg/L CaCO ₃	Alcalinidade de carbonatos, mg/L CaCO ₃	Alcalinidade de bicarbonatos, mg/L CaCO ₃
F = 0	0	0	T
F < 1/2 T	0	2F	T - 2F
F = 1/2 T	0	2F	0
F > 1/2 T	2F - T	2(T - F)	0
F = T	T	0	0

F = Alcalinidade até pH 8,3

T = Alcalinidade até pH final.

6.1.3 A expressão da alcalinidade igual ou abaixo de 20 mg/L é:

$$\text{mg/L CaCO}_3 = \frac{(2V_1 - V_2) \times N \times 50.000}{V_{AM}}$$

onde:

V₁ = volume de ácido gasto na titulação até pH predeterminado, em mL

V₂ = volume de ácido gasto na titulação até pH anterior menos 0,3 unidades, em mL

N = normalidade do ácido empregado

V_{AM} = volume de amostra, em mL

Nota: Mencionar o pH final e a temperatura.

6.1.4 O resultado é expresso em número inteiro.

6.2 Precisão e exatidão

6.2.1 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17ª edição, é difícil estabelecer a precisão do método em virtude da grande variedade de características das amostras, e das alterações que podem ocorrer na amostra quando coletada ou manuseada.

6.2.2 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17ª edição, na faixa de 10 a 500 mg/L, quando a alcalinidade é devida unicamente a carbonatos e bicarbonatos, pode-se obter um desvio-padrão de 1 mg/L. 40 analistas em 17 laboratórios analisaram amostras sintéticas contendo bicarbonato em quantidades crescentes de 120 mg/L CaCO_3 , usando a técnica da curva de titulação potenciométrica, com o pH final de 4,5, obtendo desvio-padrão de 5 mg/L e um erro sistemático de 9 mg/L (menor que o valor real).

6.2.3 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17ª edição, soluções de carbonato de sódio em concentrações equivalentes a 80 e 65 mg/L CaCO_3 , quando analisadas por 12 laboratórios, usando a técnica da titulação potenciométrica até pH predeterminado, apresentaram desvio-padrão de 8 e 5 mg/L, respectivamente, com um erro sistemático não significativo.

6.2.4 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17ª edição, quatro laboratórios analisaram seis amostras, contendo uma alcalinidade total de aproximadamente 1000 mg/L. Em CaCO_3 , com proporções variadas de carbonato/bicarbonato, usando o método titulométrico e o pH final sendo identificado potenciometricamente e colorimetricamente. O desvio-padrão total foi 40 mg/L, e a diferença entre os dois procedimentos foi não significativa.

/ANEXO A

ANEXO A - CURVA DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Num béquer colocar 15 mL de solução de carbonato de sódio (4.2.1) e 85 mL de água destilada e desionizada. Medir o pH potenciometricamente. Adicionar solução de ácido sulfúrico 0,02 N padronizado (4.2.3) em porções de 0,5 mL aproximadamente, de tal forma que a variação do pH seja menor ou igual a 0,2 unidades a cada incremento. Após cada adição misturar bem (com agitador magnético). Quando a leitura estiver constante, desligue a agitação, espere estabilizar e anote o valor do pH. Prossiga com as agitações até alcançar um pH de 4,3 ou menor. Construa a curva de titulação plotando o pH observado (no eixo das ordenadas), contra o volume acumulado, em mL (no eixo das abcissas), para determinar os pontos de inflexão e os respectivos pH.

/ANEXO B

ANEXO B - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- B-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16ª ed. New York, APHA, AWWA, WPCF, 1985.
- B-2 ASTM - Annual book of ASTM standard. Philadelphia, 1975, vol. 31.
- B-3 AZEVEDO NETTO, J.M. - Tratamento de águas de abastecimento. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1966.
- B-4 PIERCE, W.C.; HAENISCH, E.L. & SAWYER, D.T. - Quantitative analysis, 4ª ed., New York, c 1958.
- B-5 SAWYER, C.N. & Mc CARTY, P.L. - Chemistry for sanitary engineers. 2ª ed., New York, Mc. Graw-Hill Book Co., c 1967. (Series in Sanitary Science and Water Resources Engineering).
-