

Aparêlho simplificado para titulação amperométrica do Cloro Residual na Água

Traduzido do inglês por
JOSE' CAPOCCHI

Químico da R.A.E.
São Paulo

por **W. A. MAHAN**
Químico-Chefe

Municipal Water Works
Little Rock, Ark.

Este artigo foi publicado, em inglês, no número de Maio de 1949 (Vol. 96, n.º5, p. 171-174), pela conhecida revista "WATER & SEWAGE WORKS". Pedimos e obtivemos do A. autorização para publicá-lo em português, neste Boletim, afim de divulgarmos entre nós um assunto de grande interesse para a cloração das águas. Enviou-nos o A., também, ultteriores informações, resultantes de sua experiência na operação do aparelho. Elas aparecem em nota, no rodapé do artigo.

A determinação do cloro por titulação com arsenito de sódio, em soluto neutro, há muito tempo tem sido considerada como um dos métodos mais precisos para a determinação dessa substância (1), desde que se disponha de algum meio para perceber o ponto final da titulação. Nas determinações de cloro em substâncias alvejantes e em solutos aquosos carregados de cloro, tem sido empregado o papel amido-iodeto para detectar o ponto final da titulação pelo arsenito, mas a sensibilidade desta reação não é suficientemente grande de sorte a poder ser aproveitada na determinação do cloro residual na água.

Segundo demonstraram Washburn (2), Kolthoff e Pan (3) e outros, êsse ponto final pode ser determinado exatamente, em solutos muito fracos e neutros, de cloro, pela titulação amperométrica. A aplicação prática dêsse método para a determinação dos residuais de cloro na água, tanto sob a forma de cloro livre, como de cloraminas, foi efetuado por Marks e Glass (4) e por Haller e Listek (5) e já existe à venda um instrumento para realizar essa determinação, fabricado pela Companhia Wallace and Tiernan, de Newark, N. J. e cujo nome comercial é "Amperometric Titrator". Na aplicação dêste método, titulam-se quantitativamente pelo arsenito de sódio, em solução neutra, o cloro elementar, os hipocloritos, o ácido hipocloroso e o iodo livre. Se existirem cloraminas na amostra, elas não interferirão, de modo que se pode determinar o cloro livre numa amostra de água conten-

do também cloraminas. Adicionando-se o iodeto de potássio a uma água que contenha cloro livre, cloraminas ou ambos, libera-se quantitativamente iodo livre pela ação de ambas as fórmulas de cloro e pode-se titular o iodo pelo arsenito. Como se vê, por essas reações consegue-se determinar com êste método tanto o cloro livre como o combinado. É essencial que a amostra permaneça neutra durante toda a titulação e isso é conseguido juntando-se antes de começar a titulação uma quantidade justa de uma solução tampão conveniente. Mantendo-se a neutralidade, não ocorrerá nenhuma interferência das substâncias que costumam atrapalhar ordinariamente a dosagem pelo método da o-tolidina, tais como o ferro, manganês, ou nitritos (4) (5).

APARÊLHO

O A. construiu um aparelho para determinar os residuais de cloro na água no laboratório da Repartição Municipal de Águas de Little Rock, seguindo as informações contidas no artigo de Haller e Listek (5) e também os esclarecimentos pessoais dados pelo Dr. John F. Haller, da Mathieson Chemical Corp. Uma foto do aparelho completo aparece na Fig. 1.

Esse aparelho é fácil de se construir e não requer calibração, porquanto funciona apenas como indicador do ponto final, sendo o cloro existente na amostra determinado pelo arsenito.

As partes principais consistem num micro-amperômetro, um eletrodo especial

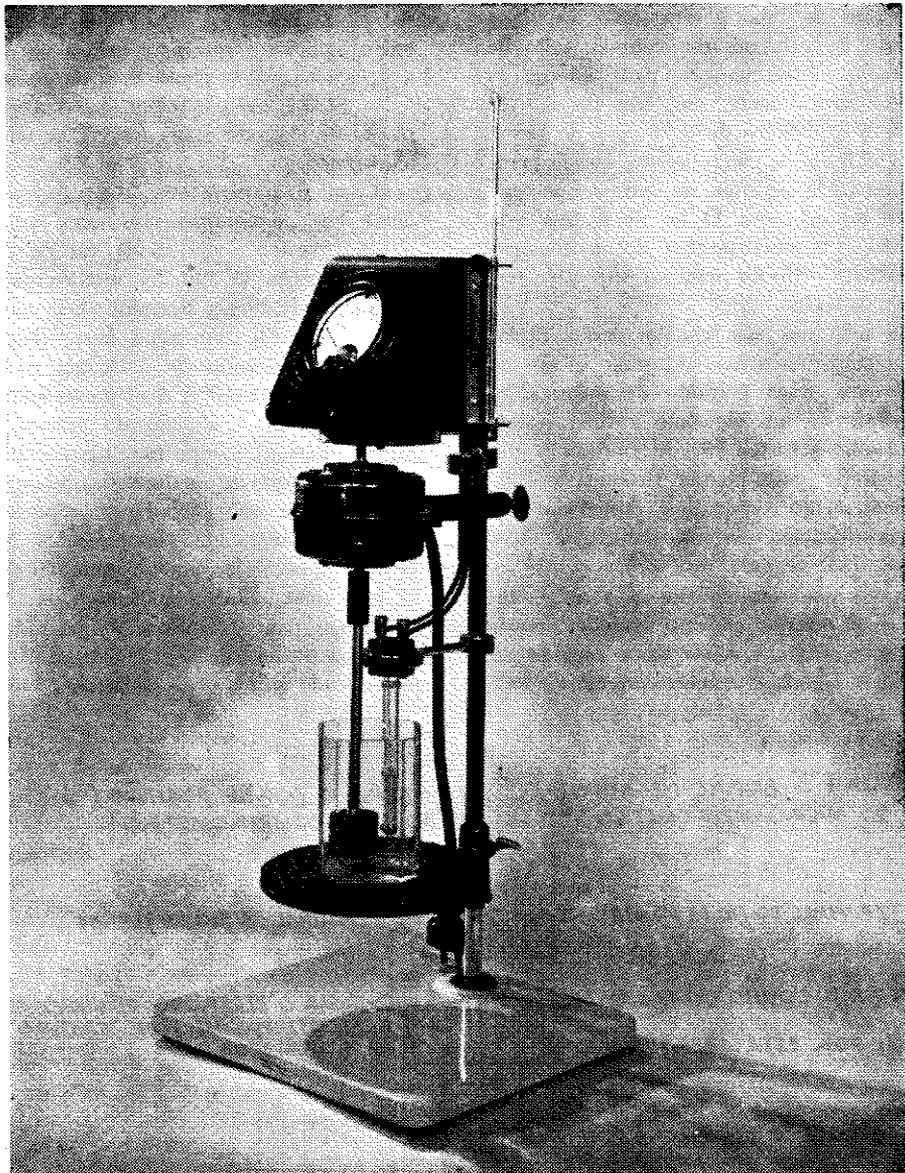


Fig. 1

prata-platina montado em um tubo de vidro poroso e um agitador elétrico. Todas as partes montadas num suporte com base de porcelana, por meio de garras.

O tubo do eletrodo foi fabricado segundo as especificações do A. pela companhia Ace Glass, de Vineland, N. J. e consiste num pedaço de tubo de vidro Pyrex de 10 cm de comprimento e 10 mm de diâmetro soldado a um tubo de vidro poroso de 2,5 cm de comprimento e 10 mm de diâmetro, tampado na extremidade inferior. A porosidade da secção de "fritted glass" é a designada pela letra (F), "Fine", pela Corning Glass Co. Essa po-

rosidade permite que o soluto saturado de sal, que enche o tubo do eletrodo, se difunda para fora muito lentamente, quando em funcionamento.

Na parte externa do tubo estão enrolados espiraladamente, em volta da parte porosa, 60 cm de fio de platina n.º 26 B & S*, sendo as espirais seguras em cada extremidade por um anelzinho feito de tubo de borracha. A extremidade superior do fio de platina está dirigida para cima,

* N. do T. — O fio Brown & Sharpe n.º 26 mede 0,380 mm de diâmetro e pesa aproximadamente 2,8 g por metro, quando de platina.

por fóra do tubo e está prêsa ao borne inserto no cabeçote do eléctrodo, feito de borracha endurecida. Na parte interna do tubo, verticalmente, está um fio n.º 22 B & S (diâmetro de 0,64 mm) de prata, com 12,5 cm de comprimento, que se prende, na parte superior, no outro borne existente no cabeçote. O fio de platina está ligado ao terminal positivo do micro-amperômetro e o fio de prata ao respectivo terminal negativo.

Se bem que seja comum nessas titulagens amperométricas, alimentar o sistema com uma fraca corrente de polarização, provida de um elemento auxiliar, externo, Haller e Listek (5) demonstraram que o eléctrodo prata-platina funcionava convenientemente como célula primária e não exigia nenhuma corrente externa e além disso, que, seguido êsse processo, se alcançava uma sensibilidade mais constante.

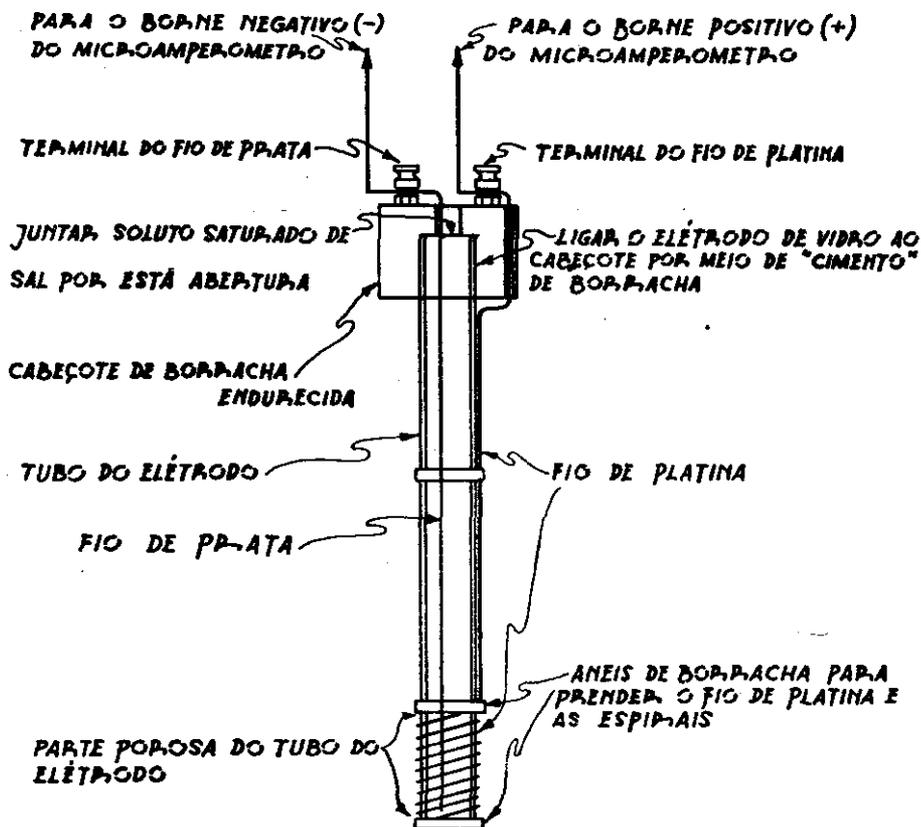
Ao construir e operar o aparelho descrito neste artigo, o A. seguiu o método de Haller e Listek, e a única corrente de fóra

de que precisou, foi aquela que movimentou o agitador e que nada tem a vêr com a determinação do ponto final do arsenito.

Na Fig. 2 estão esquematizadas a construção do eléctrodo e as conexões ao micro-amperômetro.

O micro-amperômetro foi comprado numa loja de equipamentos para rádio e é um "Weston" cuja escala vai de 0-20 micro-ampéres. O agitador motorizado foi comprado da Fisher Scientific Co. em St. Louis, Mo. Ele tem uma haste de aço inoxidável, diâmetro de 0,63 mm e 22,5 cm de comprimento, à qual foram adaptadas nas próprias oficinas do serviço de águas, umas azas especiais, tipo centrifugador, de borracha endurecida (ebonite). Esse tipo de azas agitadoras proporciona agitação muito rápida, sem projecções. Nesta determinação é muito importante que se faça uma agitação eficiente.

O copo para a amostra é quadrado e tem uma capacidade de 250-300 ml. Acha-se colocado sôbre uma plataforma móvel,



ELÉTRODO PRATA-PLATINA DO TITULADOR

que permite a fácil colocação e remoção das amostras. O uso de um copo quadrado visa reduzir as projeções durante a agitação. Tanto o copo como a plataforma do suporte podem ser comprados em qualquer casa de artigos para laboratório.

O custo total desse aparelho foi de 50 dólares **, aproximadamente, distribuídos analiticamente a seguir:

Micro-amperômetro (com estojo) .	\$18,00
Agitador motorizado	\$ 7,50
Tubo especial de vidro poroso, para o eletrodo	\$ 4,00
Suporte	\$ 4,25
Plataforma móvel do suporte ...	\$ 0,75
Copo quadrado	\$ 0,20
Fio de platina	\$ 7,80
Fio de prata	\$ 1,78
Garras e ligações	\$ 5,00
Total	\$49,28

REAGENTES

A determinação amperométrica do cloro livre e combinado exige o uso de seis reagentes, que são estáveis durante muito tempo, exceto o soluto padrão de arsenito, que deve ser sempre frêsko, preparado cada 4 ou 5 dias.

Como a própria água destilada apresenta uma demanda apreciável de cloro, todos os reagentes devem ser preparados com demanda zero de cloro, afim de evitar que a adição dos reagentes possa acarretar uma perda do cloro da amostra. Na lista seguinte, dos reagentes, é dada a maneira de se preparar essa água especial.

(1) — *Solução tampão neutra* — Dissolvem-se em água 100 g de fosfato monossódico monohidratado ($\text{Na H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e 400 g de fosfato dissódico dodecahidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e diluem-se até 1 litro. Empregue-se água de demanda zero de cloro para fazer esta solução.

(2) — *Solução saturada de Sal* — A 100 ml de água de demanda zero de cloro adicionam-se 50 g de cloreto de sódio (Na Cl), quimicamente puro e agita-se intervaladamente até conseguir uma saturação. Deixe-se decantar o sal em excesso antes de usar.

(3) — *Iodeto de potássio, quimicamente puro*, em cristais miúdos.

(4) — *Água de Demanda Zero de Cloro* — Adicione-se a cerca de 5 litros de

água destilada, água de cloro suficiente para dar uma dosagem de mais ou menos 5 p.p.m. de cloro. Deixe-se descansar durante uma noite e em seguida ferva-se para eliminar todo o cloro. Deixe-se esfriar e guarde-se em um frasco tapado, de vidro. Use-se imediatamente e despreze-se a que sobrar no fim do dia. Se se precisar de maior quantidade, prepare-se de novo.

(5) — *Soluto estoque de arsenito* — Prepare-se 1 litro de soluto 0,400 N de Meta-arsenito de Sódio ou compre-se esse soluto já pronto em casas tais como a Fisher Scientific Co., de St. Louis, Mo., E. H. Sargent & Co., de Chicago, Ill. ou outras. As soluções de arsenito desta concentração são bastante estáveis e pode-se confiar na estabilidade de seu título pelo menos durante um ano.

(6) — *Soluto padrão de arsenito* — Meçam-se exatamente 14,1 ml do soluto estoque de arsenito com uma pipêta precisa de 10 ml, graduada em décimos, transferindo-os para um balão volumétrico de 1 litro e fazendo a diluição até 1 litro com água de demanda zero de cloro. Adicione-se 1 ml de clorofórmio quimicamente puro e agite-se. Esta solução é 0,00564 N e 1 ml dela, adicionado a 200 ml da amostra de água, equivale a 1 p.p.m. de cloro residual. Portanto, empregando-se amostras de 200 ml de água e arsenito desta concentração, a leitura se fará diretamente em p.p.m. de cloro. Esta solução deverá ser preparada de novo, mais ou menos, de cada 4 ou 5 dias.

PROCESSO DE ENSAIO

A — Cloro livre residual

1 — Encha-se o tubo eletrodo pratalina quase até em cima com o soluto saturado de sal. A superfície da solução salina dentro do tubo deve estar sempre mais alta que a superfície da amostra da água, de modo que o soluto salino possa se difundir através da parte porosa do tubo.

2 — Meçam-se 200 ml da amostra de água, despejem-se num copo limpo e coloque-se o copo debaixo do agitador.

3 — Junte-se 1 ml do soluto tampão neutro.

4 — Ligue-se o agitador. A agulha do micro-amperômetro irá para alguma posição da escala, além do 0. (Se o cloro residual fôr muito alto, a agulha se desloca completamente para a extremidade da escala).

** Nos Estados Unidos.

5 — Usando-se uma pipêta de 1 ml graduada em centésimos vá-se pingando *muito* lentamente a solução padrão de arsenito na amostra até que a agulha do micro-amperômetro vá retrocedendo na escala muito suavemente. Faça-se com que a agulha tenha uma parada firme e registre-se nesse ponto escolhido tanto a leitura do micro-amperômetro como a do volume de arsenito adicionado à amostra.

6 — Repita-se o processo descrito em 5, acima, e registre-se novamente a nova leitura do amperômetro e o volume *total* do soluto de arsenito usado, isto é, o volume total usado para 5 e 6 juntamente.

7 — Adicione-se um excesso do soluto padrão de arsenito (5 ml) e quando a agulha do micro-amperômetro parar, registre-se *sòmente* a leitura do amperômetro. *Não interessará* mais o registro do volume de arsenito.

8 — Num papel quadriculado comum, tome-se a escala vertical para os micro-amperes, de 0 a 20, e a horizontal para os mililitros de arsenito, de 0 a 1,0 ml, usando divisões de 0,01 ml.

9 — Marquem-se os resultados obtidos em 5 e 6 na folha de papel quadriculado e trace-se uma reta passando pelos dois pontos encontrados. Essa linha deve-se prolongar de uma margem a outra do papel.

10 — Localize-se a leitura do amperômetro determinada em 7 na escala vertical e a partir desse ponto trace-se uma horizontal que irá intersectar a linha traçada de acôrdo com o que foi dito em 9.

11 — Dêste último ponto de intersecção baixar-se-á uma vertical até a escala dos mililitros de arsenito. A leitura dêste ponto corresponde às p.p.m. de cloro livre na amostra. (Nota — Se a agulha do micro-amperômetro, não voltar para trás em 5, ao se juntar o arsenito, não existe cloro livre na amostra e então proceder-se-á *segundo* o que se diz em "B", a seguir). ***

*** N. do T. — O A. nos escreveu informando-nos de que o elétrodo prata-platina tende a perder a sensibilidade dentro de um mês, mais ou menos, a não ser que seja submetido periodicamente a um tratamento oxidante. Este tratamento oxidante consiste em manter-se o elétrodo imerso em água de cloro, sempre que não esteja em uso. Toda a tarde, ao encerrar os trabalhos, costuma o A. encher o copo quadrado com água contendo cerca de 50 p.p.m. de cloro (êle emprega 1 ml de "Zonite", desinfetante comercial a base de hipoclorito, para

B — Cloro Residual Total

1 — Executa-se a marcha descrita acima em A, 1, 2 e 3.

2 — Junte-se 1,5 g de cristais de iodeto de potássio quimicamente puro. (Isto pode fazer com que a agulha salte erraticamente e vá para o 0 da escala, caso em que, será necessário esperar até que ela suba na escala, de novo).

3 — Continue-se como em A, de 4 a 11.

4 — Desta vez, os ml da escala de arsenito, indicarão em p.p.m. o cloro residual total da amostra.

C — Cloro Residual Combinado

1 — Subtraia-se o resultado A 11 do resultado B 4. B menos A é igual às p.p.m. de cloramina residual.

Ao se usar êsse método, ordinariamente, bastam duas determinações, de A 5 e A 6, para determinar a linha com precisão, se bem que, se possa determinar maior número de pontos, se fôr necessário. No caso de residuais muito baixos de cloro, é preferível ir juntando quantidades muito pequenas de arsenito para evitar de ultrapassar o ponto final. Quantidades maiores serão empregadas quando o residual fôr superior a 0,5 p.p.m.

D — Cloro livre e cloro combinado residuais em conjunto

E' possível determinar ambos na mesma amostra, usando uma técnica um pouquinho diferente, com o mesmo aparelho. Neste caso, *procede-se como em A 1, 2 e 3*. Comece-se por juntar o arsenito padrão em porções muito pequenas, esperando de cada vez, até que a agulha do amperômetro pare, antes de adicionar nova porção de arsenito. Finalmente, alcançar-se-á um ponto, no qual a última porção adicionada deixará de fazer mover a agulha. Nesse ponto, leia-se o volume de arsenito empregado. E' êsse o número que exprime as p.p.m. de cloro livre residual.

Adicionem-se, então, 1,5 g de cristais de iodeto de potássio quimicamente puro, à mesma amostra e continue-se como acima, acrescentando quantidades bem pequenas de arsenito à amostra e observando o retrocesso sucessivo da agulha. Quando a última adição deixar de movimentar

250 ml de água), deixando o elétrodo imerso durante a noite.

Desta sorte, o aparelho se mantém extremamente sensível a residuais mínimos de cloro.

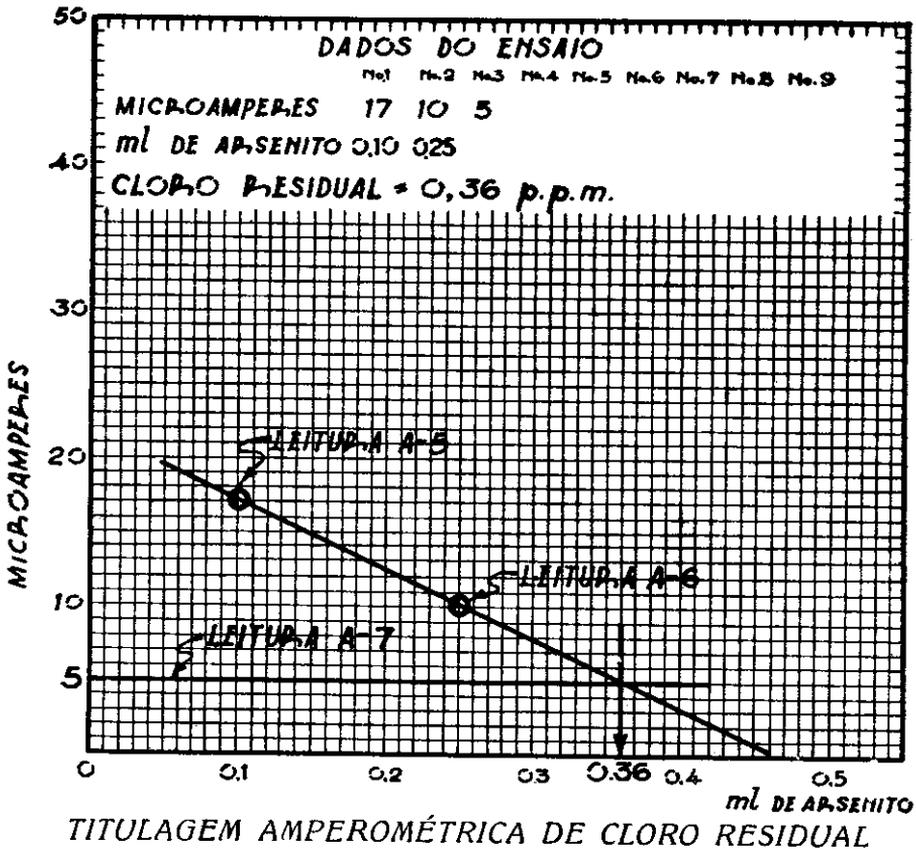


Fig. 3

a agulha, registre-se a quantidade de arsenito usada nesta segunda etapa. Será esse o valor em p.p.m. da cloramina residual. O volume total de arsenito usado nas duas determinações, nos dará o cloro residual total existente na amostra.

Poderia parecer pela descrição precedente que esta segunda variante seja muito mais simples que o método descrito anteriormente; entretanto, isso não se dá. O primeiro processo é mais exato, porque o ponto final do ensaio é calculado e não precisa de ser ultrapassado para ser detectado. No caso de residuais elevados, leva-se muito tempo a esperar que a agulha pare, a cada adição, ao passo que, a primeira técnica elimina essa dificuldade.

No laboratório de Little Rock usam-se umas folhas impressas especiais de papel quadriculado, nas quais a escala vertical está graduada de 0 a 50 microampères, em divisões de 1 microampère e a escala horizontal está graduada em ml de arsenito padrão, de 0 a 1,0 ml, com divisões de 0.01 ml. Existem espaços na parte superior do gráfico para registro das leituras necessárias. Na fig. 3 vê-se uma dessas folhas com a demonstração de um ensaio.

SUMÁRIO

A determinação de cloro residual na água pela titulação amperométrica com arsenito de sódio em soluto neutro provou ser o método mais exato existente até agora, segundo diversos pesquisadores (4) (5).

Este processo pode ser efetuado por meio de um aparelho fácil de se construir, de custo razoável e que não exige calibração para ser usado.

O método elimina a interferência devida a substâncias que introduzem erros nos outros métodos empregados para determinar o cloro residual na água.

AGRADECIMENTO

O autor deseja exprimir seus sinceros agradecimentos ao Dr. John F. Haller e ao Sr. S. S. Listek da Mathieson Chemical Corp., que tornaram possível, com a sua colaboração, a realização deste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Treadwell, W. D., *Helvetica Chim. Acta* **4**: 396 (1921).
- (2) Washburn, E. W., *J. of Am. Chem. Soc.*, **30**: 31 (1908).
- (3) Kolthoff, I.M. and Pan Yu-Djai, *J. of Am. Chem. Soc.*, **61**: 3402 (1939).
- (4) Marks, H. C. and Glass, J. R., *J. of Am. Water Works Assn.*, **34**: 1227 (1942).
- (5) Haller, John F. and Listek, S. S., *Analit. Chem.* **20**: 639 (1948).

CHEIROS CARACTERÍSTICOS QUE AS ÁGUAS PODEM APRESENTAR

CÓDIGO	NATUREZA DO CHEIRO	DESCRIÇÃO
A	<i>Aromático (Especiarias)</i>	Tal como de cânfora, cravo, alfazema e limão.
Ap	Pepino	Tal como cheiro de Synura.
B	<i>Balsâmico</i>	Tais como cheiros de gerânio, violetas e baunilha.
Ba	Adocicado (suave)	Tal como cheiro de Coelosphaerium.
Bg	Gerânio	Tal como cheiro de Asterionella.
Bn	Nasturtium (agrião)	Tal como cheiro de Aphanizomenon.
Bv	Violetas	Tal como cheiro de Mallomonas.
D	<i>Desagradável</i>	Cheiros repelentes pronunciados.
Dc	Chiqueiro	Tal como cheiro de Anabaena.
Dm	Maresia (peixe)	Tais como cheiros de Uroglenopsis e Dinobryon.
Ds	Séptico	Tal como cheiro de esgoto velho.
G	<i>Grama (herva)</i>	Tal como cheiro de grama esmagada.
M	<i>Môfo</i>	Tal como cheiro de palha em decomposição.
Mb	Bafio, bolor	Tal como cheiro de celeiro (paiol) húmido, ou quarto fechado.
Q	<i>Químico</i>	Tais como cheiros devidos a despejos industriais ou tratamento químico.
Qc	Cloro	Cheiro de cloro livre.
Qh	Hidrocarbonetos	Cheiros parecidos aos de sobras de refinaria de petróleo.
Qm	Medicamentos	Tais como de fenol ou iodofórmio.
Qs	Sulfúreo	Cheiro de hidrogênio sulfurado.
T	<i>Terroso</i>	Tal como cheiro de terra umedecida.
Tt	Turfoso	Tal como cheiro de turfa.
V	<i>Vegetal</i>	Tal como cheiro de raízes de plantas.

Pedimos a colaboração dos interessados no aperfeiçoamento da terminologia brasileira, por nós empregada, para corresponder aos cheiros catalogados pelos n-americanos nos seus "Standard Methods for the Examination of Water and Sewage" (9.^a ed., 1946).

José Capocchi — Químico da RAE.