

| | | |
|--------|---|------------------|
| CETESB | DETERMINAÇÃO DE CROMO TOTAL - MÉTODO COLORIMÉTRICO DA S-difenilcarbazida Método de ensaio | L5.119 NOV/90 |
|--------|---|------------------|

| SUMÁRIO | Pág. |
|---|------|
| 1 Objetivo..... | 1 |
| 2 Documento complementar..... | 1 |
| 3 Aparelhagem..... | 1 |
| 4 Execução do ensaio..... | 1 |
| 5 Resultados..... | 7 |
| Anexo - Referências bibliográficas..... | 9 |

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método de determinação de cromo total em águas, efluentes domésticos e industriais, através do método colorimétrico da S-difenilcarbazida.

2 DOCUMENTO COMPLEMENTAR

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

3 APARELHAGEM

3.1 Vidraria, materiais e equipamentos

3.1.1 Pipetas volumétricas de vidro borossilicato, classe A, diversos volumes.

3.1.2 Pipetas volumétricas de vidro borossilicato, classe B, diversos volumes.

3.1.3 Balões volumétricos de vidro borossilicato, classe A, diversos volumes.

3.1.4 Balões volumétricos de vidro borossilicato, classe B, diversos volumes.

3.1.5 Funil de separação de vidro borossilicato, tipo pera, volume de 125 mL com torneira de PTFE.

3.1.6 Porta-filtro/kitassato de vidro borossilicato.

4 EXECUÇÃO DO ENSAIO

4.1 Princípio do método

Este procedimento determina somente cromo hexavalente (Cr^{+6}); portanto, na determinação de cromo total, todo o cromo é convertido a cromo hexavalente pela oxidação com permanganato de potássio (KMnO_4). O cromo hexavalente é determinado colorimetricamente, pela reação em meio ácido com S-difenilcarbazida. Essa reação desenvolve uma coloração violeta avermelhada de composição desconhecida. A determinação do cromo total é feita através de digestão sulfonítrica e posterior oxidação com permanganato de potássio, antes da reação com a S-difenilcarbazida.

4.2 Reagentes

Todos os reagentes devem ser p.a.-A.C.S.

4.2.1 Solução-estoque de cromo:

Dissolver 141,1 mg de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em água destilada e diluir a 1 000 mL.

$$1,00 \text{ mL} \equiv 50,0 \text{ } \mu\text{g Cr}$$

4.2.2 Solução-padrão de cromo:

Diluir 10,00 mL da solução-estoque de cromo (4.2.1) para 100 mL de água destilada e desionizada.

$$1,00 \text{ mL} \equiv 5,00 \text{ } \mu\text{g Cr}$$

4.2.3 Ácido nítrico conc. (HNO_3).

4.2.4 Ácido clorídrico conc. (HCl).

4.2.5 Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1:1.

4.2.6 Solução do indicador metilorange:

Dissolver 500 mg de metilorange em água destilada e desionizada e diluir a 1 000 mL.

4.2.7 Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%.

4.2.8 Ácido sulfúrico conc. (H_2SO_4).

4.2.9 Hidróxido de amônio conc. (NH_4OH).

4.2.10 Solução de permanganato de potássio (KMnO_4):

Dissolver 4 g de KMnO_4 em 100 mL de água destilada e desionizada.

4.2.11 Solução de azida sódica (NaN_3):

Dissolver 0,5 g de NaN_3 em 100 mL de água destilada e desionizada.

4.2.12 Acetona.

4.2.13 Solução de S-difenilcarbazida:

Dissolver 250 mg de 1,5 - difenilcarbazida (1,5 - difenilcarbohidra

zida) em 50 mL de acetona. Guardar em vidro âmbar. Descartar a solução quando começar a descolorir.

4.2.14 Clorofórmio (CHCl_3).

4.2.15 Solução de cupferrum:

Dissolver 5 g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$ em 95 mL de água destilada e desionizada.

4.2.16 Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,2N:

Diluir 17 mL de H_2SO_4 6N a 500 mL com água destilada e desionizada.

4.2.17 Ácido fosfórico conc (H_3PO_4).

4.3 Interferentes

A reação com S-difenilcarbazida não é específica para cromo. Molibdênio hexavalente e sais de mercúrio reagem formando um composto de mesma coloração com a S-difenilcarbazida; no entanto, a cor formada é menos intensa do que aquela que o cromo produz no pH especificado na metodologia. Concentrações até 200 mg/L de molibdênio e mercúrio podem ser toleradas. Vanádio interfere significativamente desde que sua concentração ultrapasse 10 (dez) vezes a concentração do cromo contido na amostra. A interferência potencial do permanganato de potássio é eliminada através da adição de azida. Ferro em concentrações maiores que 1 mg/L podem produzir uma cor amarela, mas a cor do íon férrico (Fe^{+3}) não é preocupante, pois não altera a absorvidade da espécie ativa quando medida fotometricamente e no comprimento de onda adequado. Interferentes como molibdênio, vanádio, ferro e cobre podem ser removidos por extração em clorofórmio como cupferrato destes metais. O procedimento através da extração só deve ser utilizado quando necessário, pois os residuais de cupferrum e clorofórmio trazem complicações à oxidação posterior. Contudo, se após a extração for feito um tratamento adicional com ácido até fumos, os compostos formados serão destruídos.

4.4 Procedimento

4.4.1 Pré-tratamento da amostra

Se o cromo dissolvido for determinado e houver interferências de molibdênio, vanádio, cobre ou ferro, proceder como o item 4.4.2, porém, se não existirem estes interferentes, proceder conforme item 4.4.3. Para a determinação de cromo total, digerir a amostra com mistura sulfonítrica ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$) como segue: homogeneizar a amostra e retirar uma alíquota representativa para um erlenmeyer de 500 mL. Ácido

ficar a amostra com H_2SO_4 conc., usando metilorange como indicador (4.2.6) até seu ponto final de viragem. Adicionar 5 mL de HNO_3 conc. (4.2.3) e 2 mL de H_2O_2 30% (4.2.7). Evaporar em banho-maria ou chapa de aquecimento, até reduzir o volume a 15 ou 20 mL. Cobrir o frasco com vidro de relógio para evitar projeção do líquido. Transferir a solução após evaporação para um frasco de 250 mL e adicionar 5 mL de HNO_3 conc. (4.2.3). Adicionar 10 mL de H_2SO_4 conc. (4.2.8) e algumas pérolas de vidro. Evaporar em chapa de aquecimento até que apareçam fumos brancos densos de SO_3 ; não continuar o aquecimento após este ponto. Se a solução não estiver clara, adicionar mais 10 mL de HNO_3 conc. (4.2.3) e repetir a evaporação até fumos de SO_3 . Remover todo HNO_3 antes de continuar o tratamento. Todo o HNO_3 estará eliminado quando a solução estiver clara e os fumos marrons não forem mais notados. Lavar as paredes do frasco com o menor volume possível de água destilada e desionizada. Adicionar 1 mL de HCl conc. e continuar a evaporação até fumos, para que se eliminem por completo traços de NO_2 que ainda possam estar presentes. Esfriar e diluir até aproximadamente 50 mL com água destilada e desionizada. Aquecer até fervura para dissolver vagorosamente os sais solúveis; filtrar, se necessário. Transferir o filtrado para um balão volumétrico de 100 mL, lavando em seguida o frasco que continha a amostra, com duas porções de 5 mL cada de água destilada e desionizada. Adicionar as águas de lavagem no balão volumétrico. Esfriar, diluir à marca e homogeneizar. Se houver interferentes como o molibdênio, vanádio, cobre ou ferro, proceder conforme itens 4.4.2, 4.4.3 e 4.4.4, porém, se estes não estiverem presentes, proceder como nos itens 4.4.3 e 4.4.4.

4.4.2 Remoções de molibdênio, vanádio, cobre e ferro com cupferrum

4.4.2.1 Pipetar uma porção da amostra digerida conforme item 4.4.1, contendo de 10 a 100 μg Cr para um funil de separação de 125 mL. Diluir para aproximadamente 40 mL com água destilada e desionizada e esfriar em banho de gelo.

4.4.2.2 Adicionar 5 mL de solução de cupferrum (4.2.15) gelada, agitar bem e deixar em repouso no banho de gelo por 1 minuto.

4.4.2.3 Extrair a solução em funil de separação com três porções sucessivas de 5 mL de clorofórmio (4.2.14); agitar bem após cada adição de clorofórmio, deixar separar as fases e desprezar o clorofórmio.

4.4.2.4 Transferir o extrato aquoso para erlenmeyer de 125 mL. La

var o funil de separação com pequenas quantidades de água destilada e desionizada e juntar as águas de lavagem ao erlenmeyer.

4.4.2.5 Ferver por aproximadamente 5 minutos para eliminar possíveis traços de clorofórmio ainda existentes e esfriar. Adicionar 5 mL de HNO_3 conc. (4.2.3) e 3 mL de H_2SO_4 conc. (4.2.8). Ferver as amostras até o aparecimento de fumos brancos de SO_3 .

4.4.2.6 Esfriar, adicionar cuidadosamente 5 mL de HNO_3 (4.2.3) e ferver novamente até fumos para completar a decomposição da matéria orgânica.

4.4.2.7 Esfriar, lavar as paredes do frasco e ferver mais uma vez até fumos de SO_3 , para eliminar todo o HNO_3 . Esfriar e adicionar 25 mL de água destilada e desionizada.

4.4.3 Oxidação do cromo trivalente

4.4.3.1 Pipetar uma porção de amostra digerida conforme item 4.4.1 e/ou tratada conforme itens 4.4.1 a 4.4.2, contendo de 10 a 100 $\mu\text{g Cr}$, para um erlenmeyer de 125 mL. Usando metilorange (4.2.6) como indicador, adicionar NH_4OH conc. (4.2.9) até tornar a amostra alcalina.

4.4.3.2 Adicionar H_2SO_4 1:1 (4.2.5) gota a gota até acidular a amostra mais 1 mL (20 gotas) em excesso. Ajustar o volume para aproximadamente 40 mL, adicionar pérolas de vidro e aquecer até fervura.

4.4.3.3 Adicionar 2 gotas de solução de KMnO_4 (4.2.10) para produzir uma cor vermelha escura. Se a cor desaparecer, adicionar solução de KMnO_4 (4.2.10) gota a gota até que a cor vermelha permaneça; manter um excesso de 2 gotas. Ferver por 2 minutos, adicionar 1 mL de solução de NaN_3 (4.2.11) e continuar a fervura lentamente. Se a cor vermelha não desaparecer completamente após fervura por aproximadamente 30 segundos, adicionar mais 1 mL de solução de NaN_3 (4.2.11). Continuar a fervura por mais 1 minuto até o desaparecimento completo da cor e esfriar. Adicionar 0,25 mL (5 gotas) de H_3PO_4 conc. (4.2.17).

4.4.4 Desenvolvimento da cor e leitura

4.4.4.1 Usar H_2SO_4 0,2N (4.2.16) e um potenciômetro para ajustar a solução para $\text{pH} = 1,0 \pm 0,3$.

4.4.4.2 Transferir a solução para um frasco volumétrico de 100 mL e diluir com água destilada e desionizada até 100 mL, e homogeneizar. Tomar uma alíquota de 50 mL e adicionar 1,0 mL de solução de S-difenilcarbazida, homogeneizar e aguardar de 5 a 10 minutos para o total desenvolvimento da cor.

4.4.4.3 Em paralelo, proceder com o branco de água destilada e de sionizada e no mínimo com 2 padrões de controle, conforme os itens 4.4.1, 4.4.2 se necessário, 4.4.3 e 4.4.4.

4.4.4.4 Ler espectrofotometricamente a 540 nm, ajustando a transmitância em 100% com o branco.

Nota: Se a solução estiver turva após a diluição para 100 mL conforme item 4.4.4.1, ler a sua transmitância antes da adição de S-difenilcarbazida e corrigir a leitura final obtida após adição de S-difenilcarbazida.

4.4.5 Ajuste do espectrofotômetro

O aparelho deve ser ajustado de acordo com seu manual de instruções.

4.4.6 Construção da curva padrão

4.4.6.1 Preparar soluções-padrão de várias concentrações de cromo, fazendo diluições da solução-padrão (4.2.2) em balão volumétrico, conforme Tabela.

TABELA - Preparo de soluções-padrão

| mL da solução-padrão (item 4.2.2) diluições a 1 000 mL | mg/L Cr |
|--|---------|
| 0 | 0,000 |
| 4,0 | 0,020 |
| 10,0 | 0,050 |
| 20,0 | 0,100 |
| 30,0 | 0,150 |
| 40,0 | 0,200 |
| 50,0 | 0,250 |
| 70,0 | 0,350 |
| 80,0 | 0,400 |

4.4.6.2 Tratar cada uma das soluções-padrão conforme item 4.4.1, 4.4.2 se necessário, 4.4.3 e 4.4.4.

4.4.6.3 Construir uma curva % transmitância x mg/L Cr, utilizando papel monolog. A partir da curva padrão elaborar uma tabela % transmitância x mg/L Cr.

- Notas:
- Opcionalmente, pode-se fazer a regressão linear dos pares absorvância/concentração e, com a equação, uma tabela;
 - A curva de calibração vale para um determinado aparelho e deve ser feita nova curva cada vez que forem preparados ou utilizados novos reagentes, ou for feita alguma alteração no aparelho.

5 RESULTADOS

5.1 Expressão dos resultados

$$\text{mg/L Cr} = \frac{\mu\text{g Cr (em 102 mL de volume final)}}{A \times B} \times 100$$

onde:

A = mL de amostra original

B = mL da porção retirada dos 100 mL da amostra digerida (item 4.3.1).

5.1.1 O resultado deve ser expresso com 3 algarismos significativos.

5.2 Precisão e exatidão

Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Waste water", 16ª edição, cromo dissolvido total, já determinado por 3 laboratórios em amostras sintéticas contendo 110 µg/L Cr, 500 µg/L Al, 50 µg/L Cd, 470 µg/L Ca, 300 µg/L Fe, 70 µg/L Pb, 120 µg/L Mn, 150 µg/L Ag e 650 µg/L Zn em água destilada. O desvio padrão relativo foi de 47,8% e o erro relativo 16,3%.

/ANEXO

REVOGADA

ANEXO - REFERÊNCIAS BLIOGRÁFICAS

- A-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16ª ed., APHA, AWWA, WPCF, 1985.

REVOGADA