



NORMA TÉCNICA

L5.127

Jan/1978
10 PÁGINAS

Determinação de sulfeto em águas: método do azul de metileno

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>

DETERMINAÇÃO DE SULFETO EM ÁGUAS - MÉTODO DO AZUL DE METILENO

SUMÁRIO

	Páginas
Introdução.....	1
1 Objetivo.....	1
2 Definições.....	1/2
3 Aparelhagem.....	2/4
4 Execução do Ensaio.....	4/7
5 Resultados.....	7/8
Anexo A.....	a1/a2

INTRODUÇÃO

Sulfeto é encontrado em águas subterrâneas e ocorre frequentemente em águas residuárias, oriundo de despejos industriais, da decomposição de matéria orgânica ou da redução de sulfatos, mesmo em concentrações muito baixas já causa odores na água e no ar. É muito tóxico, ataca metais diretamente e corroe tubulações de concreto porque é oxidado biologicamente a ácido sulfúrico nas paredes das tubulações.

Os métodos mais comuns de determinação das várias formas de sulfeto são o iodo métrico e o espectrofotométrico do azul de metileno.

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método de determinação de sulfeto total, sulfeto dissolvido e H_2S não ionizado em amostras de águas naturais e de abastecimento, efluentes domésticos e industriais e águas salinas.

1.2 O presente método se aplica para a determinação de sulfeto em concentrações de até 20 mg/l, empregando-se cuba de medida adequada para a leitura espectrofotométrica.

2 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma são adotadas as seguintes definições:

2.1 Sulfeto total

É a porção de sulfeto constituída pelas porções de H_2S dissolvido, de HS^- dis

solvido e de sulfetos metálicos do material em suspensão solúveis em ácido,

2.2 Sulfeto dissolvido

É a porção de sulfeto que permanece na amostra após a remoção do material em suspensão da mesma.

2.3 H₂S não ionizado

É a porção de H₂S da amostra que não está dissociada.

3 APARELHAGEM

3.1 Vidraria, materiais e equipamentos

3.1.1 Frascos para coleta, vidro tipo pyrex, boca estreita, tampa esmerilhada, 500 ou 1000 ml, de preferência 1000 ml.

3.1.2 Pipetas graduadas, classe A, volumes diversos.

3.1.3 Pipetas graduadas, classe B, volumes diversos.

3.1.4 Pipetas volumétricas, classe A, capacidade diversas.

3.1.5 Pipetas volumétricas, classe B, capacidades diversas.

3.1.6 Balões volumétricos, classe A, volumes diversos.

3.1.7 Provetas, vidro tipo pyrex, 100 ml, com tampa de teflon.

3.1.8 Erlenmeyers, 250 ml, vidro tipo pyrex.

3.1.9 Bureta, classe A, 50 ml.

3.1.10 Tubo de latex, 50 cm, diâmetro interno da ordem de 5 mm.

3.1.11 Espectrofotômetro, para uso a 625 nm.

3.1.12 Acessórios do espectrofotômetro:

- tubos calibrados, 10 mm (ou 1/2"), 20 mm (ou 3/4"), ou outras medidas adequadas.
- adaptador para tubos.

NOTA: Ver, em anexo, cuidados com o espectrofotômetro.

3.2 Reagentes

3.2.1 Solução de hidróxido de sódio 6N

- Dissolver 240 g NaOH, p.a., em água destilada e diluir a 1000 ml.

3.2.2 Solução de cloreto de alumínio 6N

- No momento do uso abrir um frasco de 100 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a., e dissolver todo o conteúdo em 144 ml de água destilada.

3.2.3 Solução de acetato de zinco ZN

- Dissolver 220 g $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.a., em 870 ml de água destilada. O volume da solução será de 1 litro.

3.2.4 Solução de hidróxido de sódio 1N

- Dissolver 40 g NaOH, p.a., em água destilada e completar a 1000 ml.

3.2.5 Solução de ácido sulfúrico 1:1

- Adicionar, LENTAMENTE, 250 ml H_2SO_4 conc., p.a., $D = 1,84$, a 250 ml de água destilada.

3.2.6 Solução de ácido clorídrico 1:1

- Adicionar, LENTAMENTE, 250 ml HCl conc., p.a., a 250 ml de água destilada.

3.2.7 Solução de cloreto férrico

- Dissolver 100 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 40 ml de água destilada.

3.2.8 Solução de fosfato monoácido de amônio

- Dissolver 400 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, p.a., em 800 ml de água destilada.

3.2.9 Solução-estoque de ácido amino-sulfúrico

- Dissolver 27 g de oxalato de N-N-demetil-p-fenileno-diamina, p.a., em uma mistura resfriada de 50 ml H_2SO_4 conc., e 20 ml de água destilada. Resfriar e diluir a 100 ml com água destilada. Guardar em frasco escuro.

3.2.10 Reagente ácido amino-sulfúrico

Diluir 17,5 da solução-estoque (3.2.9) a 1000 ml com solução de ácido sulfúrico 1:1 (3.2.5).

3.2.11 Solução de tiosulfato de sódio 0,025N padronizada

- Dissolver 6,205 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, p.a. em água destilada recém-fervida e esfriada, e completar a 1000 ml em balão volumétrico.

- Padronização:

Num Erlenmeyer colocar 2 g KI e 100 ml de água destilada.

Adicionar 10 ml de solução de ácido sulfúrico 1 + 9 e 20 ml de solução-padrão de dicromato de potássio. (1,226 g $K_2Cr_2O_7$, p.a., seco a $103^\circ C$ por 2 horas, dissolvidos em água destilada em balão volumétrico de 1000 ml).

Deixar a mistura no escuro por 5 minutos e diluir a aproximadamente 400 ml. Titular com a solução de tiosulfato de sódio.

Preservar a solução pela adição de 0,4 g NaOH por litro, e guardar em frasco escuro.

3.2.12 Solução de iodo 0,025N, padronizada

- Dissolver 20 - 25 g de iodeto de potássio, KI, p.a., em cerca de 100 ml de água destilada, e adicionar 3,2 g de iodo, I_2 , p.a., Após dissolução, diluir a 1000 ml. Padronizar por titulação com tiosulfato de sódio.

3.2.13 Solução-padrão de sulfeto

- Colocar algumas gramas de cristais limpos e lavados de sulfeto de sódio, $Na_2S \cdot 9H_2O$, p.a., em um Becher, adicionar água destilada até cobrir os cristais e agitar.
- Diluir 1,00 ml desta solução a 1000 ml com água destilada. Padronizar com solução de iodo.

3.2.14 Solução indicadora de amido

Preparar uma pasta de 5 g de amido solúvel, p.a., na quantidade mínima de água destilada e adicioná-la a 800 ml de água destilada fervendo, agitando sempre. Diluir a 1 litro, deixar ferver por alguns minutos e deixar em repouso por uma noite, coberto. Usar o sobrenadante, preservando-o com algumas gotas de tolueno.

4 EXECUÇÃO DO ENSAIO

4.1 Princípio do método

4.1.1 Sulfeto da amostra, ou sulfeto dissolvido da amostra floculada, em reação com cloreto férrico e com oxalato de N-N-dimetil-p-fenileno-diamina produz azul de metileno.

A intensidade da cor, proporcional à concentração de sulfeto, é lida em espectrofotômetro a 625 nm, após remoção da coloração do cloreto férrico pelo fosfato de amônio.

Em caso de baixas concentrações de sulfeto a sensibilidade do método é aumentada através de concentração por pretratamento da amostra com acetato de zinco, tratamento esse que tem também as finalidades de remover certos interferentes da amostra e de preservação da amostra.

4.1.2 A concentração de H_2S não ionizado é determinada a partir da concentração de sulfeto dissolvido, do pH e da constante de ionização prática da amostra.

4.2 Interferentes

4.2.1 Agentes redutores em geral interferem no método colorimétrico porque impedem a formação da coloração azul. Tiosulfato em concentrações superiores a 10 mg/l retarda ou impede a formação do composto azul. Iodeto em concentrações superiores a 2 mg/l reduz a formação do composto azul. São removidos por precipitação preliminar do sulfeto na forma de sulfeto de zinco e separação do sobrenadante que contém os interferentes.

4.2.2 Sulfeto impede a reação quando em concentrações elevadas, por isso neste caso é feita a diluição da amostra.

4.2.3 Ferrocianetos produzem coloração azul, interferindo portanto positivamente.

4.2.4 Sulfetos insolúveis em ácido, tais como o sulfeto de cobre e o sulfeto de prata, não são determinados.

4.3 Coleta de amostras

4.3.1 As amostras para determinação de sulfeto total são coletadas em frasco de vidro, tampa esmerilhada 1000 ml, boca estreita, tendo-se o cuidado de não aerar muito a amostra, e o volume necessário é 1000 ml (o do frasco cheio).

4.3.2 As amostras são submetidas ao seguinte tratamento preliminar que, no caso de amostras não analisadas imediatamente, serve de preservação pelo prazo de 7 dias:

- adicionar 2 ml de solução de acetato de zinco 2N (3.2.3), tendo o cuidado de imergir a ponta da pipeta no líquido.
- acertar o pH em 6 - 9.
- fechar o frasco e agitar por 1 minuto.
- deixar em repouso por 30 minutos.
- sifonar o sobrenadante, tendo o cuidado de não perder precipitado.

4.3.3 As amostras para determinação de sulfeto solúvel são coletadas em frasco de vidro, boca estreita, tampa esmerilhada, 1000 ml, tendo-se o cuidado de não aerar muito a amostra; o volume necessário é 1000 ml. (o do frasco cheio).

4.3.4 As amostras não analisadas imediatamente são clarificadas no momento da coleta, e o sobrenadante é submetido a tratamento preliminar que, no caso de amostras não analisadas imediatamente, serve de preservação pelo prazo de 7 dias:

- Clarificação:

Adicionar a amostra 2 ml de solução de hidróxido de sódio (3.2.4) e 2 ml de solução de cloreto de alumínio (3.2.2), ou quantidades maiores, porém iguais, para se obter clarificação melhor.

Fechar o frasco e agitar muito bem.

Transferir o sobrenadante clarificado para outro frasco, por sifonação.

- Tratamento preliminar:

Proceder com o sobrenadante clarificado conforme 4.3.2.

4.4 Método A - Sulfeto total

4.4.1 Procedimento

4.4.1.1 Ajuste do espectrofotômetro:

- a) ligar o aparelho e permitir um aquecimento durante 20 minutos;
- b) ajustar o comprimento de onda em 625 nm;
- c) ajustar o zero, colocando o ponteiro em transmitância zero, sem tubo no aparelho e com a tampa fechada;
- d) encher um tubo com líquido de referência, colocá-lo no aparelho e fechar a tampa;
- e) ajustar a transmitância em 100%T.

4.4.1.2 Processamento da amostra:

- a) efetuar o tratamento preliminar da amostra conforme 4.3.2. Omití-lo se já foi efetuado;
- b) ainda no frasco de coleta, suspender o precipitado obtido num volume conhecido de água destilada, adequado a concentração de sulfeto, que pode ser desde um volume mínimo, para baixas concentrações de sulfeto, até o do frasco cheio.

NOTA: Em caso de presença de interferentes, lavar o precipitado algumas vezes por sucessivas suspensões em água destilada, decantações e remoções da água, antes de suspendê-lo no volume conhecido de água destilada.

- c) transferir 50,0 ml de amostra para uma proveta de 100 ml;
- d) adicionar 5,0 ml de reagente ácido amino-sulfúrico (3.2.9) e 1,0 ml de solução de cloreto férrico (3.2.7);
- e) homogeneizar imediatamente, por inversão da proveta;
- f) aguardar 3 - 5 minutos, e então adicionar 10 ml de solução de fosfato monoácido de amônio (3.2.8);
- g) homogeneizar, diluir a 100 ml, e aguardar 10 - 15 minutos;
- h) ler a intensidade da cor em espectrofotômetro a 625 nm, empregando - tubo de medida apropriada;
- i) efetuar uma prova em branco, tratando igual volume de água destilada conforme os itens "c" até "g", substituindo o reagente ácido amino-sulfúrico (3.2.10) por solução de ácido sulfúrico 1:1 (3.2.5), e utilizando-a para ajustar o aparelho em transmitância 100 % T;
- j) correr 2 padrões com cada lote de amostras, para verificar a validade da curva-padrão.

4.4.1.3 Construção da curva-padrão:

- a) preparar soluções-padrão de várias concentrações de sulfeto, fazendo diluições da solução-padrão (3.2.13) de modo a obter soluções de concentrações de sulfeto na faixa de 0,1 a 1,5 mg/l;
- b) tratar cada uma destas soluções-padrão conforme os itens 4.4.1.2, "c" até "h";

- c) efetuar uma prova em branco tratando 50,0 ml de água destilada conforme os ítems "c" até "g", substituindo o reagente ácido amino-sulfúrico (3.2.9) por solução de ácido sulfúrico 1:1 (3.2.5) e utilizando-a para ajustar o aparelho em transmitância 100% T;
- d) construir uma curva % Transmitância x mg/l S⁻⁻, utilizando pa pel monolog, e a partir da curva elaborar uma tabela % Transmī tancia c mg/l S⁻⁻.

NOTA 1: A curva de calibração vale para um determinado apare lho, e deve ser feita nova curva cada vez que forem preparados ou utilizados novos reagentes, ou for feita alguma alteração no aparelho.

NOTA 2: Opcionalmente pode-se fazer a regressão linear dos pa res absorbância x concentração, e com a equação obtida elaborar uma tabela.

4.5 Método B - Sulfeto dissolvido

4.5.1 Procedimento

5.4.1.1 Ajuste do espectrofotômetro: Proceder como em 4.4.1.1, ítems "a" ate "e".

4.5.1.2 Processamento da amostra: Proceder com a amostra clarificada como em 4.4.1.2, ítems "a" até "j".

4.5.1.3 Construção da curva-padrão: Proceder como em 4.4.1.3, ítems "a" ate "d".

4.6 Método C - H S não ionizado

4.6.1 Procedimento

4.6.1.1 Determinar o pH da amostra original.

4.6.2.2 Determinar a concentração de sulfeto solúvel da amostra conforme ítem 4.5.

5 RESULTADOS

5.1 Expressão dos resultados

$$\text{5.1.1 mg/l sulfeto total} = \frac{\text{mgS}^{--} \times \text{volume de amostra}}{\text{volume da suspensão de precipitado (4.4.1.2, b)}}$$

Onde:

mgS⁻⁻ é o valor correspondente a % Transmitância, obtido da cur va ou da tabela.

$$5.1.2 \text{ mg/l sulfeto dissolvido} = \frac{\text{mg S}^{--} \times \text{Volume de amostra clarificada}}{\text{volume da suspensão do precipitado (4.5.1.2)}}$$

Onde:

mg S⁻⁻ é o valor correspondente a % Transmittância, obtido da curva.

/Anexo A

REVOGADA

ANEXO AUSO E VERIFICAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO

A-1 Uso adequado e cuidados com o espectrofotômetro.

A-1.1 Reajustar a Transmitância 100% cada vez que for mudado o comprimento de onda.

A-1.2 Antes de passar para outro comprimento de onda, girar o botão controle de luz em sentido anti-horário.

A-1.3 Quando se operar a um comprimento de onda fixo durante um longo período, verificar ocasionalmente o ajuste de 100%.

A-1.4 Os tubos calibrados devem ser manuseados com cuidado para não riscá-los.

A-1.5 Os tubos calibrados devem ser lavados com detergente comum, enxaguados com água e água destilada e secos na estufa. Tubos em uso há muito tempo podem ser limpos com mistura sulfocrômica.

A-2 Verificação do desempenho do espectrofotômetro.

A-2.1 Verificar ocasionalmente o seletor de comprimento de onda, procedendo conforme instruções constantes do manual do aparelho, a saber:

- Colocar o seletor em 500 nm, sem tubo no aparelho e com a tampa fechada.
- Ajustar o zero.
- Colocar no aparelho um tubo com água destilada, fechar a tampa e ajustar a Transmitância em 100%.
- Substituir a água destilada por uma solução de cobalto, e ler a % Transmitância.

Solução de cobalto: Dissolver 22-23 g CoCl_2 p.a. em ácido clorídrico 1% e completar o volume até 1000 ml, em balão volumétrico com ácido clorídrico 1%.

- Repetir os itens anteriores para 505, 510, 515 e 520 nm.
- O seletor está em ordem a % Transmitância entre 505 e 515 nm for menor.

A-2.2 Verificar ocasionalmente a escala

- Colocar o seletor em 510 nm, sem tubo no aparelho e com a tampa fechada.
- Ajustar o zero.
- Colocar no aparelho um tubo com água destilada, fechar a tampa e ajustar a Transmitância em 100%.

- Substituir a água destilada por uma solução de cobalto e ler a absorvância (A_1).
- Diluir a amostra com igual volume de água destilada e ler a absorvância (A_2).
- Diluir a amostra diluída com igual volume de água destilada e ler a absorvância (A_4).

A escala está correta se $A_4 = \frac{A_2}{2} = \frac{A_2}{4}$

RENOVOGADA