

CETESB

L5.145

DETERMINAÇÃO DE pH EM ÁGUAS  
MÉTODO ELETROMÉTRICO

SUMÁRIO

	<i>Páginas</i>
Introdução.....	1
1 Objetivo.....	1
2 Definições.....	1/2
3 Aparelhagem.....	2/3
4 Execução do Ensaio.....	3/5
5 Resultados.....	5/6
Anexo A.....	a/1

INTRODUÇÃO

As águas naturais em geral tem pH compreendido entre 4,0 e 9,0 e, na maioria das vezes são ligeiramente alcalinas, devido a presença de carbonatos e bicarbonatos. Valores diferentes podem ser atribuídos a presença de despejos industriais ácidos ou alcalinos.

O pH é uma característica importante das águas de abastecimento, dada a sua influência na coagulação química, na desinfecção, no amolecimento de águas e no controle da corrosão. Nos processos biológicos do tratamento de esgotos, o pH é crítico para o desenvolvimento de microrganismos. Muitos processos químicos utilizados para coagular esgotos e despejos, adensar lodos ou oxidar substâncias requerem controle do pH.

Ainda, pH é importante, dada a sua relação com acidez e alcalinidade.

O pH pode ser determinado colorimetricamente ou eletrometricamente. O método colorimétrico requer menos equipamento, porém é sujeito a muitas interferências, prestando-se por isso apenas para estimativas grosseiras. O método eletrométrico é considerado padrão.

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de determinação de pH em amostras de corpos d'água em geral, águas de abastecimento, águas salinas, águas residuárias domésticas e industriais.

2 DEFINIÇÕES

2.1 Para os efeitos desta Norma são adotadas as seguintes definições:

pH

é o cologaritmo da concentração de íons hidrogênio de uma solução, expressa

em moles/l.

### erro alcalino

é o erro negativo de determinação de pH que aparece quando a concentração de íons  $H^+$  é muito pequena em relação às concentrações dos outros cátions da amostra, principalmente do cátion sódio. Esses cátions se difundem através da membrana do eletrodo, dificultando a migração dos ânions através da membrana. Resulta um acúmulo de um potencial mais elevado, indicando pH mais baixo.

O erro alcalino também é conhecido como erro de sódio.

## 3 APARELHAGEM

### 3.1 Vidraria, materiais e equipamentos

3.1.1 Bechers, tipo pyrex, 300 ml.

3.1.2 Bechers, tipo pyrex, 50 ml, forma alta, para serem usados apenas na cali  
bração.

3.1.3 Pissete para água destilada.

3.1.4 Papel macio.

3.1.5 Potenciômetro, com escala expandida, leitura até a segunda casa decimal, com compensação para temperatura.

NOTA 1: Potenciômetro de campo, com as mesmas características, também é considerado padrão.

NOTA 2: Observar rigorosamente as instruções do fabricante para instala  
ção e manutenção do potenciômetro e dos eletrodos.

3.1.6 Eletrodo de vidro e eletrodo de referência, ou os dois eletrodos combina  
dos, de baixo "erro de sódio".

### 3.2 Reagentes

3.2.1 Solução-tampão padrão de pH 4,008 a 25°C (preparar mensalmente).

- Dissolver 10,12 g de biftalato de potássio,  $KHC_8H_4O_4$ , p.a., em água destilada a 25°C, de condutividade inferior a 2  $\mu$  siemens e pH 5,6 a 6,0. Diluir a 1000 ml em balão volumétrico, com água destilada de iguais ca  
racterísticas. Guardar de preferência em frasco de polietileno.

3.2.2 Solução-tampão padrão de pH 6,865 a 25°C (preparar mensalmente)

- Dissolver 3,388 g de fosfato monobásico de potássio,  $KH_2PO_4$ , p.a., sêco  
a 110°C por 2 horas, e 3,533 g de fosfato dibásico de sódio,  $Na_2HPO_4$ ,  
p.a., sêco a 110°C por 2h, em água destilada de condutividade inferior a  
2  $\mu$  siemens, recém fervida para eliminar  $CO_2$  e elevar o pH a 6,7, e es

friada para 25°C. Diluir a 1000 ml em balão volumétrico, com água destilada de iguais características. Guardar de preferência em frasco de polietileno.

### 3.2.3 Solução-tampão padrão de pH 9,180 a 25°C. (Preparar mensalmente)

- Dissolver 3,8 g de borato de sódio decahidratado,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , p.a., em água destilada de condutividade inferior a 2  $\mu\text{siemens}$ , recém-fervida para eliminar  $\text{CO}_2$  e elevar o pH a 6,7, e esfriada a 25°C. Diluir a 1000 ml em balão volumétrico, com água destilada de iguais características. Guardar de preferência em frasco de polietileno.

### 3.2.4 Solução-tampão padrão secundária de pH 1,672 a 25°C (preparar mensalmente)

- Dissolver 12,61 g de tetraoxalato de potássio dihidratado,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , p.a., em água destilada de condutividade inferior a 2  $\mu\text{siemens}$ , recém-fervida para eliminar  $\text{CO}_2$  e elevar o pH a 6,7 e esfriada para 25°C. Diluir a 1000 ml com água destilada de iguais características. Guardar de preferência em frasco de polietileno.

### 3.2.5 Solução-tampão padrão secundária de pH 12,454 a 25°C (preparar mensalmente)

- Submeter uma porção de carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , p.a., a ignição a 1000°C durante 1 hora, em cápsula de platina. Esfriar, e hidratar o óxido de cálcio resultante, adicionando água destilada lentamente, com agitação e aquecimento até a fervura. Esfriar, filtrar a suspensão por filtro de vidro sinterizado de porosidade média. Secar o hidróxido de cálcio recolhido a 110°C e pulverizar finamente. Agitar um excesso de pó com água destilada em frasco de polietileno, e aguardar até a temperatura atingir 25°C. Filtrar a mistura por vidro sinterizado de porosidade média. Usar o filtrado como solução-tampão.

## 4 EXECUÇÃO DO ENSAIO

### 4.1 Princípio do método

A membrana do eletrodo de vidro (Figura 1) separa dois líquidos de diferentes concentrações de íons  $\text{H}^+$ ; desenvolve-se entre os dois lados da membrana um potencial proporcional à diferença de pH entre os dois líquidos, que é medido em relação a um potencial de referência (dado por um eletrodo de calomelano saturado). O eletrodo de vidro e o eletrodo de referência podem ser combinados num só eletrodo.

### 4.2 Interferentes

4.2.1 O método é praticamente isento de interferentes, tais como cor, turbidez, materiais coloidais, cloro livre, oxidantes, redutores ou alto conteúdo de sais.

4.2.2 Óleos e graxas podem interferir, causando resposta lenta.

4.2.3 A influência da temperatura da amostra no potencial do eletrodo é compensada no próprio aparelho.

4.2.4 O "erro alcalino" que ocorre em pH superiores a 10 pode ser aproximada

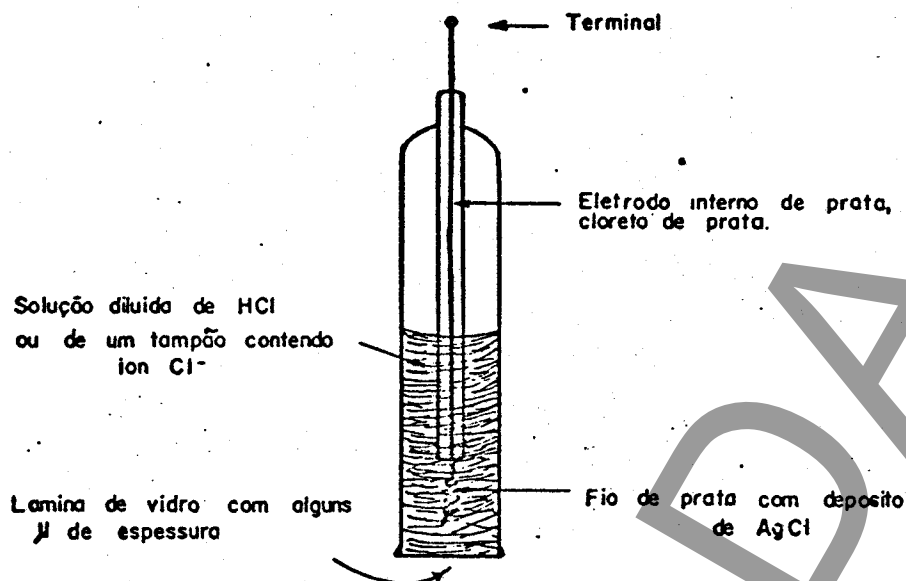


Figura 1 - Eletrodo de vidro

mente corrigido, consultando tabela ou curva fornecida pelo fabricante para o tipo de eletrodo, ou pode ser usado um eletrodo chamado "de baixo erro alcali no".

### 4.3 Coleta de amostras

4.3.1 A determinação do pH deve ser, sempre que possível, feita em campo, no momento da coleta.

4.3.2 As amostras não analisadas no momento da coleta, são coletadas em frasco plástico ou de vidro tipo pyrex, e o volume necessário é de 200 ml.

4.3.3 Amostras não analisadas no momento da coleta, podem ser preservadas por até 6 horas, refrigeradas a  $4^{\circ}C$ .

4.3.4 Uma vez aberto o frasco de coleta em laboratório o pH deve ser determinado imediatamente.

### 4.4 Procedimento (Instruções gerais)

#### 4.4.1 Calibração do aparelho

4.4.1.1 Deixar os eletrodos de vidro e de referência (ou o eletrodo combinado) imersos em água durante a noite e sempre que não estiverem em uso.

4.4.1.2 Ligar o aparelho e permitir um aquecimento de cerca de 30 minutos.

4.4.1.3 Remover os eletrodos da água, lavá-los com água destilada e enxugá-los com papel macio.

4.4.1.4 Imergir os eletrodos em solução-tampão de pH 6,865 e colocar o compensador na temperatura do tampão (em geral a temperatura ambiente). Agitar ligeiramente o tampão, cessar a agitação, aguardar a estabilização e então colocar o ponteiro em pH 6,865, se for o caso.

4.4.1.5 Remover os eletrodos da solução-tampão, e descartar a porção utilizada. Lavar os eletrodos com água destilada e enxugar com papel macio.

4.4.1.6 Proceder conforme 4.4.1.4 e 4.4.1.5 com outra solução-tampão apropriada, para que o pH da amostra a ser analisada seja intermediário entre os pH dos tampões. A diferença entre o pH do tampão e o pH que o aparelho indicar não deverá ser superior a 0,1 unidades.

NOTA 1: Quando são feitas determinações de pH ocasionalmente, calibrar o aparelho antes de cada medida.

NOTA 2: Quando são feitas muitas medidas continuamente, calibrar o aparelho cada duas horas, ou mais frequentemente se os pH das amostras forem muito variados. Neste caso é recomendado o uso de soluções-tampão de pH próximos do pH da amostra.

NOTA 3: É recomendada a calibração com duas soluções-padrão pelo menos uma vez por dia, e mais que uma vez se as amostras contiverem fluoretos ou materiais abrasivos.

#### 4.4.2 Medida do pH da amostra:

4.4.2.1 Colocar cerca de 150 ml de amostra num becher, imergir os eletrodos na mesma e colocar o compensador na temperatura da amostra (em geral a temperatura ambiente)

NOTA 1: Sempre que possível, evitar que os eletrodos sofram choques térmicos, empregando tampões e amostras em temperaturas próximas

NOTA 2: Se for o caso, aguardar alguns instantes para que os eletrodos entrem em equilíbrio térmico com a solução, e então prosseguir conforme 4.4.2.2, 4.4.2.3 e 4.4.2.4.

4.4.2.2 Agitar ligeiramente a amostra (com agitador magnético), cessar a agitação, aguardar a estabilização e fazer a leitura.

4.4.2.3 Lavar os eletrodos com água destilada, e deixá-los em água até a próxima medida de pH.

4.4.2.4 Anotar a temperatura da amostra.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Expressão do resultado

5.1.1 O resultado é lido diretamente no aparelho.

5.1.2 O resultado é expresso com uma ou com duas casas decimais.

5.1.3 Mencionar a temperatura da amostra.

5.2 Precisão e exatidão

5.2.1 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14ª edição, mantendo-se o equipamento em perfeito funcionamento, pode-se obter precisão de  $\pm 0,02$  unidades de pH e exatidão de  $\pm 0,05$  unidades de pH. Porém, em condições normais o limite de exatidão é de  $\pm 0,1$  unidades.

5.2.2 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14ª edição, uma amostra sintética de pH 7,3 foi analisada eletrometricamente por 30 laboratórios, e o desvio-padrão foi de  $\pm 0,13$  unidades de pH.

---

/Anexo A

ANEXO AREFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard methods for the examination of water and wastewater, 14 ed. New York, APHA, AWWA, WPCF, 1975.

A-2 SAWYER, C.N., & McCARTY, P.L. - Chemistry for sanitary engineers. 2 ed. New York, Mc Graw-Hill Book Co., c 1967. (Series in Sanitary Science and Water Resources Engineering).

A-3 AZEVEDO NETTO, J.M. - Tratamento de águas de abastecimento. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1966.

A-4 ENVIRONMENTAL CANADA. Water Quality Branch - Analytical methods manual. Ottawa, 1974.

A-5 WILLARD, H.H. - Instrumental methods of analysis. 4 ed. New York, Van Nostrand Reinhold Company, c 1965.

---