



NORMA TÉCNICA

L5.169

Jan/1978
8 PÁGINAS

Determinação de oxigênio dissolvido em águas - método de Winkler modificado pela azida sódica: 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>

CETESB

L5.169

DETERMINAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO EM ÁGUAS
MÉTODO DE WINKLER MODIFICADO PELA AZIDA SÓDICA

<u>SUMÁRIO</u>	<u>Páginas</u>
Introdução.....	1
1 Objetivo.....	1
2 Aparelhagem.....	1/3
3 Execução do Ensaio.....	3/5
4 Resultado.....	5/6
Anexo A.....	a/1
Anexo B.....	b/1

INTRODUÇÃO

O oxigênio dissolvido é um dos parâmetros mais importantes de que se dispõe no campo do controle da poluição das águas: é fundamental para se verificar e manter condições aeróbicas num curso d'água que recebe material poluidor; é utilizado para controlar processos de aeração; é dado indispensável nos estudos da atividade fotossintetizadora e da corrosividade da água. A solubilidade do oxigênio é função da temperatura e da altitude do local.

O método mais empregado para a determinação de oxigênio dissolvido é o método de Winkler modificado pela azida sódica. Conforme os interferentes presentes, são empregadas outras modificações do método de Winkler ou se emprega o método eletrométrico.

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método de determinação da concentração de oxigênio dissolvido em amostras de corpos de água em geral, águas de abastecimento, águas residuárias e águas do mar.

1.2 O presente método se aplica para a determinação de concentrações de oxigênio dissolvido superiores a 0,1 mg/l.

2 APARELHAGEM

2.1 Vidraria, materiais e equipamentos

2.1.1 Garrafa coletora para OD, aço inoxidável, modelo APHA modificado, para coleta.

2.1.2 Garrafa coletora de Kemmerer.

2.1.3 Frasco de DBO, tipo pyrex, boca estreita, volume 250-300 ml, tampa esme rilhada, com "selo d'água".

2.1.4 Pipetas graduadas, tipo sorológica, para adições de $2 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$.

2.1.5 Pipeta volumétrica, 100 ml, classe B.

2.1.6 Erlenmeyer, tipo pyrex, 250 ml.

2.1.7 Bureta, classe A, 25 ou 50 ml.

2.2 Reagentes

2.2.1 Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , conc. p.a.

2.2.2 Solução sulfato manganoso.

- Dissolver 364 g $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.a. ou 400 g $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. ou 480 g $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a. em água destilada, filtrar e diluir a 1000ml.

2.2.3 Reagente alcali-iodeto-azida.

- Dissolver 500 g NaOH p.a. e 150 g KI p.a. em água destilada e diluir a 1 litro (EM BANHO DE ÁGUA FRIA OU GELO). Adicionar 10 g NaN_3 p.a. dissolvidos em 40 ml de água destilada.

Nota: No caso de amostras de água de mar não é necessária a adição de NaN_3 p.a.

2.2.4 Solução fluoreto de potássio.

- Dissolver 200 g $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. em água destilada e diluir a 1000 ml.

2.2.5 Solução dicromato de potássio 0,0125 N padrão.

- Dissolver 1,226 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a., previamente seco a 103°C por 2 horas, em água destilada e diluir a 2000 ml.
- Alternativa: Solução dicromato de potássio 0,025 N padrão.
 - Dissolver 1,226 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a., previamente seco a 103°C por 2 horas, em água destilada e diluir a 1000 ml.

2.2.6 Solução estoque tiosulfato de sódio 0,1 N.

- Dissolver 24,82 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em água destilada fervida e esfriada, e diluir a 1000 ml.
- Preservar pela adição de 1 g NaOH por litro, e guardar em frasco escuro.

2.2.7 Solução tiosulfato de sódio 0,0125 N padronizada.

- Diluir 250 ml de solução estoque a 2000 ml com água destilada fervida

e esfriada.

- Padronização (no dia seguinte):
- Dissolver aproximadamente 1 g KI p.a. num erlenmeyer com 100 ml de água destilada.
- Adicionar 10 ml de solução ácido sulfúrico 1 + 9 (acrescentar 1 porção de H₂SO₄ conc. p.a. a 9 porções de água destilada, COM CUIDADO) e exatamente 20 ml de solução dicromato de potássio 0,0125 N. Deixar o frasco no escuro por 5 minutos, diluir a cerca de 200 ml e titular o iodo liberado com a solução de tiosulfato de sódio, usando amido como indicador.
- Ajustar a normalidade do tiosulfato de sódio para 0,0125 N, se necessário, e efetuar uma padronização final.
- Alternativa: Solução tiosulfato de sódio 0,025 N padronizada.
 - Diluir 250 ml de solução estoque 1000 ml com água destilada fervida e esfriada.
 - Padronização (no dia seguinte):
 - Dissolver aproximadamente 2 g KI p.a. num erlenmeyer com 100 ml de água destilada. Adicionar 10 ml de solução ácido sulfúrico 1 + 9 e exatamente 20 ml de solução dicromato de potássio 0,025 N. Deixar o frasco no escuro por 5 minutos, diluir a cerca de 400 ml e titular o iodo liberado com a solução de tiosulfato de sódio, usando amido como indicador. Ajustar a normalidade do tiosulfato de sódio para 0,025 N, se necessário, e efetuar uma padronização final. Preservar com 0,4 g NaOH p.a. por litro, guardar em frasco escuro.

2.2.8 Solução indicador 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.

3 EXECUÇÃO DO ENSAIO

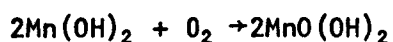
3.1 Princípio do método

Adiciona-se à amostra sulfato manganoso e, em seguida, iodeto de potássio em meio fortemente alcalino de hidróxido de sódio.

O sulfato manganoso reage com o hidróxido de sódio para produzir um precipitado flocoso branco de hidróxido manganoso.

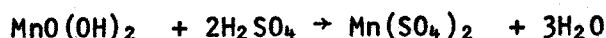


O precipitado de hidróxido manganoso é disperso uniformemente na amostra por agitação do frasco fechado, e o oxigênio dissolvido oxida rapidamente uma quantidade equivalente de manganês bivalente à hidróxidos básicos de estados de oxidação mais altos, de coloração marrom:



Quando a solução é acidificada, o precipitado se dissolve e se forma sul

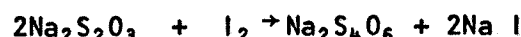
fato mangânico:



que reage com o iodeto de potássio, liberando I_2 em quantidade equivalente à quantidade original de oxigênio dissolvido na amostra.



O iodo liberado é titulado com solução de tiosulfato de sódio.



3.2 Interferentes

3.2.1 O método não se aplica a amostras que contenham sulfito, tiosulfato, po titionato, cloro livre e hipoclorito. Nestes casos, empregam-se outras modificações do Método de Winkler ou, então, emprega-se o método eletrométrico.

3.2.2 O método elimina a interferência de nitritos, pela adição de azida sódi ca; de ferro trivalente até 200 mg/l, pela adição de fluoreto de potássio. Pode ser empregado em presença de até 1 mg/l de ferro bivalente.

3.2.3 Interferem outros oxidantes e redutores, matéria orgânica facilmente oxidável, quantidades elevadas de sólidos em suspensão e coloração.

3.3 Coleta de amostras

3.3.1 A coleta da amostra é efetuada em frasco de DBO colocado no interior da garrafa coletora de OD. Imerge-se o conjunto na água a ser amostrada, a no mí nimo, 20 cm da superfície, a fim de não coletar amostra saturada e de não aerar a amostra ao coletá-la; aguarda-se o completo enchimento do conjunto, verifica do pelo cessar do borbulhamento.

3.3.2 À amostra coletada adiciona-se imediatamente 2 ml de solução sulfato man ganoso (2.2.2) e 2 ml de reagente alcali-iodeto-azida (2.2.3), tendo o cuidado de imergir a ponta da pipeta no líquido do frasco. Em seguida, fecha-se bem, sem deixar bolhas de ar no interior. Agita-se bem.

Deixa-se o precipitado decantar até aproximadamente a metade do volume do fras co e agita-se muito bem novamente, para que a reação seja completa.

Nota - No caso de água de mar, o tempo de contato da amostra com o pre cipitado deve ser de, pelo menos, 2 minutos.

3.3.3 Amostras não concluídas em seguida conforme o item 3.4, podem ser esto cadas, assim preservadas, por 4-8 horas, à temperatura da coleta.

3.3.4 Amostras de profundidade são coletadas com garrafa de Kemmerer ou com ou tros dispositivos. A porção de amostra para a determinação de OD é a primeira a ser retirada da garrafa de Kemmerer e é imediatamente transferida para o frasco de DBO, sem turbulência ou agitação. A transferência é feita empregando um tu bo de latex que se adapta ao local apropriado da garrafa de Kemmerer, e se in troduz no frasco de DBO; mantém-se a extremidade do tubo abaixo do nível da lí quida.

água, enquanto o frasco se enche; deixa-se o frasco transbordar 2-3 vezes o seu próprio volume antes de fechá-lo.

3.3.5 Medir a temperatura no momento da coleta.

3.4 Procedimento

3.4.1 À amostra decantada acrescenta-se 2 ml de solução de fluoreto de potássio (2.2.4).

Nota - No caso de amostra de água de mar, não se acrescenta.

3.4.2 Acrescenta-se, em seguida, 2 ml de ácido sulfúrico conc. (2.2.1) (ou mais, se necessário), fecha-se o frasco e agita-se muito bem para dissolver completamente o material precipitado e distribuir homogeneamente o iodo liberado.

3.4.3 Transfere-se imediatamente 100 ml para um erlenmeyer, com auxílio de uma pipeta volumétrica.

3.4.4 Titula-se o iodo liberado com solução de tiosulfato de sódio 0,0125 N (2.2.7), usando amido (2.2.8) como indicador, que se acrescenta pouco antes do final da titulação. O ponto final é dado pelo primeiro desaparecimento da cor azul característica.

4 RESULTADO

4.1 Expressão do resultado

4.1.1 A concentração de oxigênio dissolvido é dada por:

$$\text{mg/l OD} = \frac{V_1 \times N \times 8000}{V_2}, \text{ onde:}$$

V_1 = ml solução tiosulfato de sódio usados na titulação (precisão \pm 0,05 ml).

N = normalidade do tiosulfato de sódio.

V_2 = ml amostra titulados.

4.1.2 Utilizando 100 ml de amostra (V_2), o volume de tiosulfato de sódio 0,0125 N usado (V_1) é numericamente igual à concentração de oxigênio dissolvido.

4.1.3 A concentração de oxigênio dissolvido também pode ser dada por:

$$\text{ml/l OD a } 0^\circ\text{C e 760 mm Hg} = \text{mg/l OD} \times 0,70$$

4.1.4 A concentração de oxigênio dissolvido também pode ser expressa em:

% saturação a $t^\circ\text{C}$ e 760 mm Hg ou em % saturação a $t^\circ\text{C}$ e P mm Hg

$$\% \text{ sat}_{t^{\circ}\text{C}, P\text{mm}} = \frac{\text{OD} \times 760 \times 100}{\text{OD}_s \times P}, \text{ onde:}$$

$t^{\circ}\text{C}$ = temperatura no momento da coleta, em $^{\circ}\text{C}$

P = pressão do local, em mm Hg

OD = oxigênio dissolvido a $t^{\circ}\text{C}$ e $P\text{mm}$, em mg/l (medido)

OD_s = oxigênio dissolvido na saturação a $t^{\circ}\text{C}$ e 760 mm (obtido da tabela em anexo)

4.1.5 No caso de águas de mar, a concentração de oxigênio dissolvido costuma ser expressa em:

$$\text{at - mg/l OD} = \frac{\text{mg/l OD}}{16,00}$$

4.1.6 O resultado é expresso com 2 algarismos significativos.

4.1.7 Citar a temperatura da amostra no momento da coleta.

4.2 Precisão e exatidão

4.2.1 Segundo o "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14ª edição, o oxigênio dissolvido pode ser determinado com precisão, expressa na forma de desvio-padrão, de 20 $\mu\text{g/l}$ em água destilada, 60 $\mu\text{g/l}$ em água residuária e efluentes de tratamento secundário, de até 100 $\mu\text{g/l}$ em presença de interferentes, mesmo empregando modificações adequadas, e de mais de 100 $\mu\text{g/l}$ em presença de poluição elevada e de grande quantidade de matéria em suspensão.

ANEXO A - TABELA

Solubilidade do oxigênio em água em presença
de ar saturado de água, a 760 mm Hg

t°C	CLORETO mg/l					Diferença por 100 ml de cloreto
	0	5000	10000	15000	20000	
	Oxigênio Dissolvido mg/l					
0	14,6	13,8	13,0	12,1	11,3	0,017
1	14,2	13,4	12,6	11,8	11,0	0,016
2	13,8	13,1	12,3	11,5	10,8	0,015
3	13,5	12,7	12,0	11,2	10,5	0,015
4	13,1	12,4	11,7	11,0	10,3	0,014
5	12,8	12,1	11,4	10,7	10,0	0,014
6	12,5	11,8	11,1	10,5	9,8	0,014
7	12,2	11,5	10,9	10,2	9,6	0,013
8	11,9	11,2	10,6	10,0	9,4	0,013
9	11,6	11,0	10,4	9,8	9,2	0,012
10	11,3	10,7	10,1	9,6	9,0	0,012
11	11,1	10,5	9,9	9,4	8,8	0,011
12	10,8	10,3	9,7	9,2	8,6	0,011
13	10,6	10,1	9,5	9,0	8,5	0,011
14	10,4	9,9	9,3	8,8	8,3	0,010
15	10,2	9,7	9,1	8,6	8,1	0,010
16	10,0	9,5	9,0	8,5	8,0	0,010
17	9,7	9,3	8,8	8,3	7,8	0,010
18	9,5	9,1	8,6	8,2	7,7	0,010
19	9,4	8,9	8,5	8,0	7,6	0,009
20	9,2	8,7	8,3	7,9	7,4	0,009
21	9,0	8,6	8,1	7,7	7,3	0,009
22	8,8	8,4	8,0	7,6	7,1	0,008
23	8,7	8,3	7,9	7,4	7,0	0,008
24	8,5	8,1	7,7	7,3	6,9	0,008
25	8,4	8,0	7,6	7,2	6,7	0,008
26	8,2	7,8	7,4	7,0	6,6	0,008
27	8,1	7,7	7,3	6,9	6,5	0,008
28	7,9	7,5	7,1	6,8	6,4	0,008
29	7,8	7,4	7,0	6,6	6,3	0,008
30	7,6	7,3	6,9	6,5	6,1	0,008
31	7,5					
32	7,4					
33	7,3					
34	7,2					
35	7,1					
36	7,0					
37	6,9					
38	6,8					
39	6,7					
40	6,6					
41	6,5					
42	6,4					
43	6,3					
44	6,2					
45	6,1					
46	6,0					
47	5,9					
48	5,8					
49	5,7					
50	5,6					

ANEXO BREFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

B-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard methods for the examination of water and wastewater. 13^a ed. New York, APHA, AWWA, WPCF, 1971.

B-2 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard methods for the examination of water and wastewater. 14^a ed. New York, APHA, AWWA, WPCF, 1975.

B-3 ASTM - Annual book of ASTM standards. Philadelphia, 1975, v.31.

B-4 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Manual of methods for chemical analysis of water and wastes. Washington, EPA, Office of Technology Transfer, 1974. (EPA-625/6-74-003).

B-5 ENVIRONMENTAL CANADA. Water Quality Branch - Analytical methods manual. Ottawa, 1974.

B-6 STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R. - A practical handbook of seawater analysis. 2^a ed. Ottawa, Fisheries Research Board of Canada, 1972. (Bulletin 167).

B-7 SAWYER, C.N. & McCARTY, P.L. - Chemistry for sanitary engineers. 2^a ed. New York, McGraw-Hill Book Co., c 1967. (Series in Sanitary Science and Water Resources Engineering).