



NORMA TÉCNICA

L5.173

Ago/1992
5 PÁGINAS

Água - determinação de cálcio - método titulométrico do EDTA:
método de ensaio

RENOVADA

CETESB	ÁGUA - DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO MÉTODO TITULOMÉTRICO DO EDTA Método de ensaio	L5.173 Ago/92
--------	-------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Norma e documento complementares.....	1
3 Definição.....	1
4 Aparelhagem.....	1
5 Execução do ensaio.....	3
6 Resultados.....	5

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de determinação de cálcio em amostras de águas naturais e de águas de abastecimento, efluentes domésticos e industriais.

1.2 O presente método se aplica para a determinação de cálcio em quaisquer concentrações, a partir de 0,5 mg/L de Ca expresso em termos de CaCO_3 .

2 NORMA E DOCUMENTO COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- L5.102 - Determinação de alcalinidade em águas - Método titulométrico.
- Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

3 DEFINIÇÃO

Para efeitos desta Norma é adotada a seguinte definição:

Cálcio - metal alcalino terroso, encontrado na natureza, número atômico 20, e peso atômico 40,08.

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

4.1.1 Frasco Erlenmeyer, vidro borossilicato, 250 mL.

4.1.2 Pipetas volumétricas, diversos volumes.

4.1.3 Balões volumétricos, diversos volumes.

4.1.4 Bureta, classe A, 50 mL.

- 4.1.5 Béquer de 300 mL.
- 4.1.6 Funil de vidro.
- 4.1.7 Sistema de filtração a vácuo.
- 4.1.8 Balança analítica com precisão de 0,1 mg.
- 4.1.9 Almofariz e pistilo de ágata.
- 4.1.10 Chapa elétrica de aquecimento, termostaticada.
- 4.1.11 Medidor de pH.
- 4.1.12 Agitador magnético.
- 4.1.13 Barra magnética.
- 4.1.14 Banho-maria.
- 4.1.15 Forno de mufla para operação a $550 \pm 50^{\circ}\text{C}$.
- 4.1.16 Estufa 103 - 105°C .

4.2 Reagentes

4.2.1 Solução de hidróxido de sódio 1 N

Dissolver 40 g de NaOH, p.a., em água destilada e desionizada e aferir o volume a 1 000 mL.

4.2.2 Solução de ácido clorídrico 1 N

Diluir 85,0 mL de HCl, concentrado, p.a., em água destilada e desionizada e aferir o volume a 1 000 mL.

4.2.3 Solução tampão de cloreto de amônio-hidróxido de amônio

Dissolver 16,9 g de NH_4Cl , p.a., em 143 mL de NH_4Cl , concentrado, p.a., adicionar 1,25 g de sal de magnésio de EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{K}_2\text{MgN}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.a., e diluir a 250 mL. Guardar em frasco plástico, bem fechado, para impedir perda de NH_3 e entrada de CO_2 .

Nota 1: Descartar o tampão se pela adição de 1 ou 2 mL não se obtiver pH $10,0 \pm 0,1$ no final da titulação.

Nota 2: Estabilidade de 30 dias quando em frasco frequentemente aberto.

4.2.4 Solução padrão de cálcio (1 000 mg/L CaCO_3)

Pesar 1,000 g de CaCO_3 , p.a., previamente seco a 105°C , e transferir para frasco Erlenmeyer de 300 mL. Adicionar aos poucos, com auxílio de um funil, HCl 1:1 até dissolver todo o CaCO_3 . Adicionar 200 mL de água destilada e desionizada por alguns minutos para eliminar CO_2 . Esfriar, adicionar algumas gotas de vermelho de metila, e ajustar a cor laran

ja intermediária, pela adição de NH_4OH 3 N ou HCl 1:1. Transferir toda a mistura para um balão de 1 000 mL e completar até a marca com água destilada e desionizada.

1,00 mL da solução equivale a 1,00 mg de CaCO_3 .

4.2.5 Solução de EDTA 0,01 M

Pesar 3,723 g de sal de sódio de EDTA, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, p.a., previamente seco a 105°C , dissolver em água destilada e desionizada e aferir o volume a 1 000 mL em balão volumétrico.

- Padronização:

- Diluir 25 mL de solução padrão de cálcio (4.2.4) a 50 mL com água destilada e desionizada em frasco Erlenmeyer ou outro recipiente adequado.
- Adicionar 1 - 2 mL de solução de hidróxido de sódio (4.2.1) para obter $\text{pH} = 10,0 \pm 0,1$.
- Adicionar 0,05 g de indicador negro eriocromo T (4.2.6).
- Titular com solução de EDTA (4.2.5), gota a gota e com agitação, até desaparecer a última coloração avermelhada e aparecer a cor azul indicadora do ponto final. As últimas gotas são adicionadas em intervalos de 3 - 5 segundos.

Nota: Guardar em frasco de polietileno e repadronizar periodicamente.

4.2.6 Indicador negro eriocromo T

Misturar 0,5 g de negro de eriocromo T, $\text{C}_{20}\text{H}_{12} \text{N}_3 \text{NaO}_7\text{S}$, p.a., com 100 g de NaCl . Guardar em frasco bem fechado.

Nota: Indicador deteriorado apresenta mudança de cor imprópria na titulação.

4.2.7 Indicador murexida

Misturar 200 mg de purpurato de amônio, murexida, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, p.a., com 100 g de NaCl , p.a., e triturar em gral e para resultar uma mistura homogênea.

5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

5.1 Princípio do método

A determinação de cálcio é feita empregando-se o ácido etilenodiamino tetracético de sódio, EDTA, em pH suficientemente elevado para os íons de magnésio se precipitem na forma de hidróxido, ficando livres assim apenas os íons de cálcio. O indicador murexida muda da coloração rosa para lilás quando todo o cálcio for complexado pelo EDTA, em pH na faixa de 12 a 13.

5.2 Interferentes

5.2.1 Alcalinidade superior a 30 mg/L interfere porque pode causar ponto de viragem indistinto. É eliminado por adição de quantidade conveniente de ácido sulfúrico.

5.2.2 O presente método pode ser aplicado em presença de até 2 mg/L de cobre, até 20 mg/L de íon ferroso, até 20 mg/L de íon férrico, até 10 mg/L de manganês, até 5 mg/L de zinco, até 5 mg/L de chumbo, até 5 mg/L de alumínio e até 5 mg/L de estanho. Concentrações mais elevadas desses interferentes levam a ponto final indistinto e, neste caso, é recomendado a determinação de cálcio por espectrofotometria de absorção atômica.

5.2.3 Amostras turvas são filtradas por membrana filtrante de 0,45 µm.

5.2.4 Ortofosfato interfere porque precipita cálcio no pH do procedimento.

5.2.5 Estrôncio e bário interferem em qualquer concentração e, neste caso, é recomendada a determinação por espectrofotometria de absorção atômica.

5.2.6 Para amostras com alto teor de matéria orgânica, proceder conforme (5.4.2).

5.3 Coleta de amostras

As amostras para a determinação de cálcio são coletadas conforme o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

5.4 Procedimento

5.4.1 Num Erlenmeyer colocar 100 mL de amostra (ou um volume menor diluído a 100 mL, de modo a consumir em torno de 20 mL de EDTA).

5.4.2 No caso de águas poluídas e de águas residuárias, evaporar 25 mL de amostra (ou um volume menor) até a secura em banho-maria, levar em mufla a $550 \pm 50^\circ\text{C}$ até oxidar completamente a matéria orgânica, dissolver o resíduo em 20 mL de HCl (4.2.2) neutralizar até pH 7 com hidróxido de sódio (4.2.1) esfriar, completar a 100 mL com água destilada e desionizada em balão volumétrico e proceder conforme 5.4.4 a 5.4.7.

5.4.3 Quando se tratar de águas de alcalinidade superior a 300 mg/L CaCO_3 , neutralizar a alcalinidade, adicionando à amostra uma quantidade de ácido que se determina em separado (consultar L5.102), ferver por um minuto, esfriar e proceder conforme 5.4.4 a 5.4.7.

5.4.4 Adicionar 2 mL de solução de hidróxido de sódio (4.2.1) ou um

volume suficiente para resultar um pH de 12 a 13.

5.4.5 Adicionar 0,1 g a 0,2 g de indicador murexida (4.2.7).

5.4.6 Iniciar a titulação imediatamente após do indicador, adicionar solução de EDTA (4.2.5), lentamente e com agitação constante, até o ponto final. A solução passa de rosa para lilás. Adicionar mais 1 ou 2 gotas de solução de EDTA (4.2.5) para verificar se não ocorre mais mudança na coloração do ponto de viragem.

5.4.7 Efetuar uma prova em branco, procedendo com igual volume de água destilada e desionizada, para facilitar a observação do ponto de viragem.

6 RESULTADOS

6.1 A concentração de Ca é dada por:

$$\text{mg/L Ca} = \frac{(A - B) \times 0,01 \times 40,08 \times 1\ 000}{V_{AM}}$$

A = mL da solução de EDTA gastos na titulação da amostra.

B = mL da solução de EDTA gastos na titulação da prova em branco.

V_{AM} = volume de amostra, em mL.

6.2 A concentração de Ca também pode ser expressa como:

$$\text{Dureza de cálcio mg/L em CaCO}_3 = \frac{(C - D) \times 0,01 \times 100 \times 1\ 000}{V_{AM}}$$

6.3 Precisão e exatidão

6.3.1 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17ª ed., uma amostra sintética contendo 108 mg/Ca/l, 82 mg Mg/L, 0,1 mg K/L, 19,9 mg Na/L, 241 mg/L Cl, 1,1 mg NO₃ -N/L, 0,25 mg NO₂ -N/L, 259 mg/SO₄ e 42,5 mg de alcalinidade total (contribuiu como NaHCO₃) em água destilada foram analisadas pelo método titulométrico do EDTA com um relativo desvio-padrão de 2,9% e um erro relativo de 0,8%.