

DETERMINAÇÃO DE CLORO RESIDUAL EM ÁGUAS INDUSTRIAIS

Método

CONTEC

Comissão de Normas
Técnicas

SC - 20

Técnicas Analíticas
de Laboratório

Cabe à CONTEC - Subcomissão Autora, a orientação quanto à interpretação do texto desta Norma. O Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma é o responsável pela adoção e aplicação dos itens da mesma.

Requisito Mandatório: Prescrição estabelecida como a mais adequada e que deve ser utilizada estritamente em conformidade com esta Norma. Uma eventual resolução de não segui-la ("não-conformidade" com esta Norma) deve ter fundamentos técnico-gerenciais e deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "dever", "ser", "exigir", "determinar" e outros verbos de caráter impositivo.

Prática Recomendada (não-mandatária): Prescrição que pode ser utilizada nas condições previstas por esta Norma, mas que admite (e adverte sobre) a possibilidade de alternativa (não escrita nesta Norma) mais adequada à aplicação específica. A alternativa adotada deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "recomendar", "poder", "sugerir" e "aconselhar" (verbos de caráter não-impositivo). É indicada pela expressão: **[Prática Recomendada]**.

Cópias dos registros das "não-conformidades" com esta Norma, que possam contribuir para o aprimoramento da mesma, devem ser enviadas para a CONTEC - Subcomissão Autora.

As propostas para revisão desta Norma devem ser enviadas à CONTEC - Subcomissão Autora, indicando a sua identificação alfanumérica e revisão, o item a ser revisado, a proposta de redação e a justificativa técnico-econômica. As propostas são apreciadas durante os trabalhos para alteração desta Norma.

"A presente Norma é titularidade exclusiva da PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS, de uso interno na Companhia, e qualquer reprodução para utilização ou divulgação externa, sem a prévia e expressa autorização da titular, importa em ato ilícito nos termos da legislação pertinente, através da qual serão imputadas as responsabilidades cabíveis. A circulação externa será regulada mediante cláusula própria de Sigilo e Confidencialidade, nos termos do direito intelectual e propriedade industrial."

Apresentação

As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas por Grupos de Trabalho – GTs (formados por especialistas da Companhia e das suas Subsidiárias), são comentadas pelos Representantes Locais (representantes das Unidades Industriais, Empreendimentos de Engenharia, Divisões Técnicas e Subsidiárias), são aprovadas pelas Subcomissões Autoras – SCs (formadas por técnicos de uma mesma especialidade, representando os Órgãos da Companhia e as Subsidiárias) e aprovadas pelo Plenário da CONTEC (formado pelos representantes das Superintendências dos Órgãos da Companhia e das suas Subsidiárias, usuários das normas). Uma norma técnica PETROBRAS está sujeita a revisão em qualquer tempo pela sua Subcomissão Autora e deve ser reanalisada a cada 5 (cinco) anos para ser revalidada, revisada ou cancelada. As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas em conformidade com a norma PETROBRAS N-1. Para informações completas sobre as normas técnicas PETROBRAS, ver Catálogo de Normas Técnicas PETROBRAS.

DETERMINAÇÃO DE CLORO RESIDUAL EM ÁGUAS INDUSTRIAIS
(método)

1 OBJETIVO

Os métodos aqui expostos fixam o modo de se proceder à determinação de cloro em águas industriais. Compreendem procedimentos para determinar: cloro residual total; cloro residual livre e cloro residual combinado em presença das quantidades normalmente encontradas de manganês, cromo, nitrito, cor, turbidez, matéria orgânica.

Três métodos são dados a seguir:

MÉTODO "A" - AMPERÍMETRICO - Não está sujeito às interferências comumente encontradas. É aplicável a todos os tipos de águas industriais, tendo teor de cloro residual não superior a 5 ppm.

MÉTODO "B" - COLORIMÉTRICO - Sujeito a interferências causadas por certos íons e por temperaturas elevadas. Não é aplicável a águas fortemente coloridas ou turvas.

MÉTODO "C" - DILUIÇÃO COLORIMÉTRICA - Sujeito às mesmas interferências que o método B, mas aplicável a águas com alto teor de cloro residual.

2 DEFINIÇÕES

2.1 - Cloro residual - Quantidade de cloro disponível presente em águas industriais, em qualquer período especificado, subsequente à adição do cloro.

2.2 - Cloro residual total - Quantidade total de cloro residual presente, sem especificação de sua condição molecular.

2.3 - Cloro residual livre (ou cloro livre disponível) - Consiste principalmente em íons hipoclorito, ácido hipocloroso, ou de uma mistura de ambos.

2.4 - Cloro residual combinado - Consiste em cloro combinado com nitrogênio amoniacal e/ou compostos nitrogenados.

NOTA - Cloro presente como cloreto não está incluído nestas definições nem é determinado por estes métodos.

3 AMOSTRAGEM

Coletar a amostra conforme os Métodos de Amostragem de Águas Industriais. Cuidar que a amostra seja representativa e protegê-la da luz solar até a análise.

NOTA - Todos os ensaios devem ser feitos tão rapidamente quanto possível, após a coleta (não mais do que 5 minutos), porque o cloro residual pode diminuir com o tempo, em face da demanda de cloro da amostra. Quando o tempo de contacto for importante, considerar o tempo decorrido entre a adição de cloro e a sua determinação.

4 MÉTODO "A"

4.1 - Aplicação - Este método é aplicável a todos os tipos de águas industriais, independentemente de temperatura, cor e turbidez. Pode ser usado para determinar a quantidade de cloro residual total, cloro residual livre, ou cloro residual combinado, presentes até uma concentração de 5 ppm.

4.2 - Resumo do ensaio - É um método de titulação amperimétrica que utiliza o óxido fenil-arsenioso como titulante. Quando o eletrodo é imerso em amostra contendo cloro, é gerada uma corrente, mas, à medida que se adiciona o óxido fenil-arsenioso, o cloro é consumido e cessa a passagem da corrente. Quando o cloro está presente como cloroamina, adiciona-se iodeto de potássio, e o iodo liberado é titulado de maneira semelhante, sendo expresso em termos de cloro residual livre.

4.3 - Interferências - Valores de pH acima de 8,0 interferem, por diminuírem a velocidade da reação. Essa interferência é eliminada por tamponamento da amostra em pH = 7,0 ou menor. Comportamento errático do aparelho, em presença de íons cúpricos, tem sido registrado. Íons cuprosos e de prata tendem a envenenar os eletrodos.

4.4 - Aparelhagem - Aparelho de titulação amperimétrica (fig.1).

4.5 - Reagentes - Todos os reagentes deverão ser do grau p.a. e qualquer referência à água se entenderá como água destilada isenta de demanda de cloro. Preparar a água pela adição de, aproximadamente, 20 ppm de cloro residual e ajustar o pH entre 7,0 e 9,0. Proteger da luz solar, por uma semana, a água assim preparada; expô-la, então, até que nenhum cloro residual permaneça. Se desejar, pode-se efetuar a descloração final utilizando solução de arsenito de sódio preparada como é indicado no item 4.5.7.

4.5.1 - Solução-tampão A (pH 4,0) - Dissolver 243g de acetato de sódio triidratado ($\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e 480g de ácido acético glacial ($\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2$) em água e diluir a 1 litro.

4.5.2 - Solução-tampão B (pH 7,0) - Dissolver em água 25,4g de fosfato biácido de potássio (KH_2PO_4) e 86g de fosfato monoácido de sódio dodecaidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e diluir a 1 litro.

- 4.5.3 - Solução de iodo (12,7g por litro) - Dissolver 25g de iodeto de potássio (KI) em 50 ml de água. Adicionar 12,7g de cristais de iodo e agitar até que a solubilização seja completa. Diluir a 1 litro com água e guardar a solução em frasco escuro.
- 4.5.4 - Solução de iodo (0,0282 N) - Transferir, para um balão volumétrico de 1 litro, 25g de iodeto de potássio dissolvido em pequena quantidade de água e a quantidade calculada da solução de iodo aproximadamente 0,1N, preparada de acordo com o item 4.5.3 e que tenha sido padronizada contra solução 0,1N de arsenito de sódio (NaAsO_2). Diluir a 1 litro e estocar em local fresco e escuro. Padronizar diariamente como se segue: colocar 5 a 10 ml de solução de arsenito de sódio 0,1N em um frasco e titular com essa solução, usando a solução amido como indicador. Abandonar e preparar nova solução, se a padronização mostrar variação na normalidade.
- 4.5.5 - Solução-padrão de óxido fenil-arsenioso (0,00564N) Dissolver 0,8g de óxido fenil-arsenioso ($\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$) em 150 ml de uma solução contendo 12g/l de hidróxido de sódio. A 110 ml dessa solução, adicionar 800 ml de água e levar a um pH igual a 9,0 pela adição de ácido clorídrico 1:1 (isso poderá necessitar cerca de 2 ml de HCl 1:1); continuar a adição de ácido até um pH de 6 a 7, indicado pelo sistema de eletrodo de vidro; diluir, então, a um volume total de 1 litro. Padronizar para 0,00564N contra solução 0,0282N de iodo, usando o aparelho titulador como indicador de ponto final. Adicionar 1 ml de clorofórmio para preservação.
- 4.5.6 - Solução de iodeto de potássio (50 g/l) - Dissolver 50g de iodeto de potássio em água e diluir a 1 litro.
- 4.5.7 - Solução-padrão de arsenito de sódio (0,1N) - Dissolver 4,946g de óxido de arsenioso seco (As_2O_3) em 40 ml de uma solução contendo 250g/l de hidróxido de sódio. Aquecer a solução em torno de 35°C e agitar até que a solução fique clara e a superfície livre de material flutuante. Diluir a 250 ml com água, aproximadamente, saturar com dióxido de carbono e então diluir a 1 litro. Guardar a solução em garrafa escura.
Alternativamente, a solução-padrão de arsenito de sódio poderá ser preparada como segue: dissolver 4,946g de óxido arsenioso seco em 40 ml de uma solução contendo 50g/l de hidróxido de sódio. Acidificar muito ligeiramente com ácido sulfúrico ou clorídrico e diluir a 1 litro com água.

- 4.6 - Calibração - Quando o equipamento estiver fora de uso por um dia ou mais, verificar a sensibilidade do eletrodo, observando a rapidez de deflexão do ponteiro, antes de