

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE CLORETO EM PARTICULADOS POR  
TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA COM IONS  $Ag^+$ , COM O USO DO  
MÉTODO DE GRAN II

Jaim Lichtig e Mary Rosa R. de Marchi Santiago da Silva

Instituto de Química, USP  
CP 20780, CEP 01498, São Paulo, Brasil

ABSTRACT

Determination of traces of  $Cl^-$  in atmospheric particulates were made by solubilization of the collected material in Hi-Vol filter and titration of  $Cl^-$  in  $HNO_3$  with  $Ag^+$  using Gran II method with previous standard addition of  $Cl^-$ .  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  M  $Cl^-$  can be determined with 3.5% accuracy. The precision is 7.5%.

INTRODUÇÃO

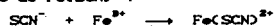
A determinação de cloretos, numa faixa de concentração que vai desde macro quantidades até ppb, é muito importante para várias áreas tecnológicas e científicas, como a bioquímica clínica e química ambiental, a agricultura, a geologia e outras. Do ponto de vista da química ambiental, através da determinação de cloretos em material particulado atmosférico (MPA) é possível encontrar a contribuição marinha neste material, já que a quase totalidade do  $Cl^-$  presente no MPA provém do aerossol marinho. Deve-se, no entanto, levar em conta que em atmosferas urbanas a presença de grandes quantidades de  $NO_x$  e  $SO_x$  deslocam o  $Cl^-$  na forma de  $HCl$ , o que já foi verificado recentemente para o MPA da cidade do Rio de Janeiro<sup>(1)</sup> portanto levará erros negativos na determinação da contribuição marinha no MPA. Neste caso é recomendável que se determine também a concentração de ions  $Na^+$ , para que se tenha um resultado mais fidedigno dessa contribuição.

Em comprovação ao fato de que os cloretos presentes na atmosfera são predominantemente de origem marinha, Laird e Miksa<sup>(2)</sup> estudaram os dados obtidos para medidas de cloretos na atmosfera e encontraram que a concentração de cloretos é função da distância entre o ponto de amostragem e o mar, e da direção predominante dos ventos. Outros autores encontraram que os níveis de cloretos são altos ao longo da região costeira, decrescem logaritmicamente com a distância da costa e tornam-se constantes quando as amostragens são executadas em pontos distantes do mar<sup>(3,4,5)</sup>.

O mais consagrado método espectrofotométrico utilizado para a determinação de traços de cloretos foi desenvolvido por Iwasaki<sup>(6,7)</sup>. Baseia-se na reação de ion cloreto com tiocianato de mercúrio II para formar o complexo pouco ionizado de cloreto de mercúrio II.



O tiocianato liberado reage com  $Fe(III)$  formando o complexo vermelho de  $Fe(SCN)^{2+}$ .



Grandes quantidades de  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$  interferem na determinação de cloretos em amostras ambientais, também são muito utilizadas as técnicas multielementares, como a fluorescência de raios-X, PIXE (Próton Induced X-ray Emission), ICP-MS (Inductive Coupled Plasma-Mass Spectroscopy) e outras, testes de elevado custo.

No presente trabalho, propõe-se um método simples, a titulação potenciométrica com ions  $Ag^+$ , utilizando-se eletrodos convencionais de  $Ag$  versus  $Ag/AgCl$ , conseguindo-se níveis de determinação de  $10^{-5}$  M e  $10^{-6}$  M de  $Cl^-$  por adição prévia de padrão e por adição de etanol à solução. Amostras de filtros cedidos pela CETESB foram analisados. O método gráfico de Gran II foi utilizado.

PROCEDIMENTO

A totalidade da solução da amostra (100,00 mL) é

transferida para o becker de titulação ao qual adiciona-se 1,00 mL da solução padrão de cloreto e bastão magnético. A amostra é tratada com 5,0 mL  $HNO_3$  0,1 M + 5,0 mL  $KNO_3$  0,1 M. Previamente, os eletrodos são imersos em solução composta de 100,00 mL de  $H_2O$  + 5,0 mL  $HNO_3$  0,1 M + 5,0 mL  $KNO_3$  0,1 M, quando o potenciômetro é zerado.

A titulação é efetuada com solução de  $Ag^+$   $10^{-4}$  M preparada instantes antes da titulação por diluição de solução padrão 0,1 M. Adiciona-se  $H_2O$  à amostra de MPA a fim de se oxidar ions  $S^{--}$  a  $S^0$ . Adicionam-se  $Ag^+$  0,05 mL até excesso de solução. Nas determinações, as porções de filtro Hi-Vol cedidas pela CETESB foram cortadas com furador de rolha de 1,875 cm de diâmetro, resultando em área de 2,204 cm<sup>2</sup>, tendo sido empregada para análise cinco dessas porções. Um gráfico de  $\frac{V + V_0}{V_0} \cdot 10 \frac{E - E^0}{0,0591}$  versus  $V_{Ag^+}$  fornece o valor de equivalência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com soluções padrões contendo  $Cl^-$   $10^{-5}$  M e  $10^{-6}$  M, dois encaminhamentos foram efetuados: titulação com  $Ag^+$   $10^{-4}$  M de: a) soluções com álcool etílico 25% e b) adição prévia de solução padrão de ions cloreto, a fim de se ter, neste caso, concentração final de cloreto  $10^{-4}$  M. Soluções de cloreto  $5,00 \cdot 10^{-5}$  M em etanol 25% e  $5,00 \cdot 10^{-6}$  M  $Cl^-$  em etanol 25% apresentaram precisão respectiva de 4,4 e 9,4%, mas erros (diferença com o valor verdadeiro) de 13 e 30%, respectivamente. Na adição prévia de cloreto, em soluções contendo, respectivamente  $5,00 \cdot 10^{-5}$  M e  $5,00 \cdot 10^{-6}$  M, a fim de se obter concentração final de  $Cl^-$  de  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M, a precisão obtida foi de 2,4% e 3,2 mas, com erros de 7,5 e 25%.

No estudo realizado verifica-se que o método de adição prévia de padrão apresenta exatidão comparável com a titulação em meio hidroetanólico ( $t = 1,23$  para um nível de confiança de 95%), sendo que o primeiro método apresenta uma melhor dispersão nos resultados do que o segundo. Isso pode ser explicado pelo fato de que a concentração realmente titulada no método da adição de padrão é muito maior do que a solução problema, além do maior tempo para estabilização do potencial em meio não aquoso. Assim, adotamos de preferência, o método da adição prévia de padrão como o recomendado.

Em determinações de  $Cl^-$  de filtros Hi-Vol cedidos pela CETESB, com adição prévia de padrão, obtiveram-se intervalos de concentração de 0,80 a 2,25  $\mu g/m^3$  de  $Cl^-$ , com precisão de 23 a 7,5%.

Como o cloreto existente no material particulado atmosférico é predominantemente de origem marinha, para amostras coletadas em locais mais distantes do litoral deveremos ter uma concentração de cloretos menor; nestes casos deve-se aumentar a porção de filtro analisada, para que se consegua uma determinação mais fidedigna da concentração de cloretos através da titulação potenciométrica utilizada.

Agradecimentos

Mary Rosa Rodriguez de Marchi Santiago da Silva agradece ao CNPq pela bolsa de estudos recebida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Korn M., Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, PUC/RJ (1987)
2. Laird, A.R. e Miksa, R.W., Atmos. Environ. (1977), **12**, 1837.
3. Eriksson, E., Tellus (1952), **4**, 280.
4. Junge, C.E., Tellus (1955), **8**, 127.
5. Junge, C.E. e Gustafson, P.E. Tellus (1956), **9**, 184.
6. Iwasaki, I., Utsumi, S., Hagewo, K. e Ozawa, T., Bull. Chem. Soc. Japan (1963), **36**, 880.
7. Iwasaki, I. e Utsumi, S., Bull. Chem. Soc. Japan (1962), **35**, 226.