

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

RODRIGO ARAUJO BARCELLA

TÍTULO DO PROJETO:

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE DIFERENTES TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA
DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) DE RIOS QUE
RECEBEM EFLUENTES

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

RODRIGO ARAUJO BARCELLA

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE DIFERENTES TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA
DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) DE RIOS QUE
RECEBEM EFLUENTES

Trabalho de conclusão apresentado junto à
atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do
curso de Química Industrial, como requisito
parcial para a obtenção de grau de Bacharel
em Química Industrial.

Prof (a). Dr (a): Tânia Mara Pizzolato
Orientadora

Porto Alegre, 2016.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e minha irmã, agradeço por todo apoio, carinho, dedicação. Vocês são minha base sólida, os grandes exemplos da minha vida.

À minha noiva Deise pelo apoio e compreensão e companheirismo de estudos quando havia necessidade.

À professora Tânia Mara Pizzolato, agradeço pela oportunidade de aprendizagem concedida e pela orientação dedicada e paciente.

Aos meus amigos de longa data por serem compreensivos com a minha ausência.

Aos amigos da faculdade que me auxiliaram com apoio moral ou até mesmo estudando até altas horas.

RESUMO

O controle no lançamento de efluentes residenciais e industriais em água de rio deve ser rigoroso no que diz respeito às possíveis fontes poluidoras de acordo com a legislação ambiental.

Na análise da qualidade da água, um dos parâmetros utilizados é a demanda química de oxigênio (DQO), sendo expresso como concentração de Oxigênio necessário para a oxidação da matéria orgânica presente na amostra ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$). A DQO é determinada de acordo com metodologia oficial estabelecida, por análise colorimétrica ou titulométrica. Estes dois métodos fornecem bons resultados para valores maiores de 50 mg L^{-1} de O_2 , o que é adequado para efluentes domésticos e industriais. Para águas de rios, estes métodos podem não ser adequados, pois os valores de DQO ficam abaixo do valor citado. Como alternativa para águas naturais (rios, lagos, etc) utiliza-se o método de oxigênio consumido (OC) em meio ácido, que é capaz de quantificar o oxigênio necessário para a oxidação da matéria orgânica para valores menores que 50 mg L^{-1} de O_2 .

Neste trabalho, os três métodos citados foram avaliados como potencial utilização em amostras de água do Arroio Dilúvio, do rio dos Sinos e do rio Gravataí. Paralelamente foi proposta a análise de Carbono Orgânico Total (COT) como método “limpo” para estimar a DQO destas amostras em substituição ao método de oxigênio consumido. A geração de resíduos e o custo das análises foram avaliados para as metodologias citadas. Em termos de custos, o COT tem valor de R\$ 3,00 por amostra enquanto que o OC tem valor de R\$ 0,10. Apesar de o COT ter maior valor por amostra, este método não gera resíduos de permanganato de potássio, ácido sulfúrico, oxalato de sódio, como é o caso do método de OC. Apesar do pequeno número de amostras, foi possível inferir que a utilização de COT para estimar a DQO de amostras de rio é viável.

Palavras-chave: Demanda química de oxigênio, geração de resíduos, amostra de rio, oxigênio consumido, DQO colorimétrico, DQO titulométrico, Carbono Orgânico Total

ABSTRACT

The control of discharge of residential and industrial effluents into river water must be strict with respect to possible sources of pollution according to environmental legislation.

In water quality control, chemical oxygen demand (COD) is a parameter used, that is also expressed as Oxygen concentration necessary to organic matter oxidation in the analyzed sample ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$). COD is determined in accordance with official methodology by analysis through colorimetric or titrimetric tests. These two methods yield good results for values \geq to 50 mg L^{-1} of O_2 , which are in the range found in domestic and industrial waste water. For river water these methods are not adequate, as COD values can be lower than 50 mg L^{-1} of O_2 . As an alternative method for natural water (e.g. rivers, lakes, *et cetera*) analysis, the method for determination of consumed oxygen (CO) in acid medium can be used, which quantifies the Oxygen necessary to organic matter oxidation when values are less than 50 mg L^{-1} of O_2 .

In this work, those three already cited methodologies were considered for the analysis of Dilúvio stream water, Sinos River and Gravataí River. At the same time, the analysis of Total Organic Carbon (TOC) was proposed as a "clean" method to estimate the COD of these samples in replace of the consumed oxygen method. The generation of residues and the cost of analysis were evaluated for the mentioned methodologies. In terms of costs, the TOC costs R\$ 3,00 per sample, while CO method costs R\$ 0,10 per sample. Although TOC have greater value per sample, this method don't generate such as potassium permanganate, sulfuric acid, sodium oxalate, as it is produced on the CO method. Despite the small number of samples, it is possible to infer that the use of TOC to estimate the COD of river samples is feasible.

Key words: Chemical oxygen demand, waste generation, river samples, consumed oxygen, COD colorimetric, COD titulometric, Total Organic Carbon.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dados dos pontos da curva analítica para o HFP obtido pelo método colorimétrico modificado	29
Tabela 2	Dados obtidos para o método colorimétrico, utilizando soluções padrões com valores de baixo DQO, com leitura em 600nm	31
Tabela 3	Valores obtidos pelo DQO titulométrico fechado	32
Tabela 4	Relação DQO titulométrico versus colorimétrico	33
Tabela 5	Volumes obtidos pela titulação a quente do oxalato de sódio	34
Tabela 6	Relação DQO e COT	35
Tabela 7	Valores obtidos para amostra de água de rio	36
Tabela 8	Relação entre COT/DQO para amostra de água de rio	37
Tabela 9	Valores medidos ao longo de oito dias para o DQO colorimétrico	38
Tabela 10	Valores obtidos em dias diferentes para determinação de oxigênio consumido	40
Tabela 11	Valores de DQO feitos em diferentes dias	40
Tabela 12	Custo de reagentes e consumíveis para análise de DQO titulométrico e colorimétrico	41
Tabela 13	Custo de reagentes e consumíveis para análise de oxigênio consumido (OC)	42
Tabela 14	Custos no tratamento de resíduos	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Classificação de carbono orgânico conforme características físico-químicas.	20
Figura 2	Localização dos pontos de coleta analisados do Arroio Dilúvio	25
Figura 3	Localização dos pontos de coleta analisados dos rios Gravataí e dos Sinos	26
Figura 4	Equipamento utilizado para determinação do COT	27
Figura 5	Espectrofotômetro da marca Varian utilizado no método colorimétrico	27
Figura 6	Bloco digestor utilizado na determinação da demanda química de oxigênio	28
Figura 7	Curva analítica expressa em concentração de oxigênio consumido em função da absorvância medida em 600 nm.	30
Figura 8	Correlação entre os métodos (COT e OC) para amostra de água de rio	38
Figura 9	Carta controle para o método colorimétrico durante oito dias	39

LISTA DE SIGLAS

APHA	do inglês, American Public Health Association
ASTM	do inglês, American Society for Testing and Materials
CI	Carbono inorgânico
CONP	Carbono, Oxigênio, Nitrogênio e Fósforo
COPASAD	Conferência Pan-americana sobre saúde e ambiente no desenvolvimento humano sustentável
COT	Carbono orgânico total
CT	Carbono total
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DEO	Demanda eletroquímica de oxigênio
DP	Desvio Padrão
DPR	Desvio Padrão Relativo
DQO	Demanda química de oxigênio
DTO	Demanda teórica de oxigênio
EA	Erro absoluto
ER	Erro relativo
HFP	Hidrogeno ftalato de potássio
IAP	Instituto ambiental do Paraná
IBGE	Instituto Brasileiro de geografia e estatística
IQA	Índice de qualidade da água
LD	Limite de detecção
M.O.	Matéria orgânica
MOC	do inglês, Mean Oxidation of Carbon
NBR	Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas
NDIR	do inglês, non-dispersive infrared
OC	Oxigênio consumido
SFA	Sulfato ferroso amoniacal

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVO GERAL.....	12
2.1 Objetivos específicos	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 Demanda Química de Oxigênio	12
3.2 Oxigênio Consumido.....	16
3.3 Carbono Orgânico, Inorgânico e Total.....	19
3.4 Relação entre DQO e COT e definição de Oxigênio Consumido.....	21
3.5 Demanda Teórica de oxigênio.....	22
3.6 Métodos alternativos para análise de DQO.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 Soluções, Reagentes, Solventes e Vidrarias	23
4.2 Amostragem	25
4.3 Métodos para DQO e OC	26
4.3.1 Soluções para as curvas analíticas	26
4.4 INSTRUMENTAÇÃO	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 CURVA PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO DE DQO POR MÉTODO COLORIMÉTRICO	28
5.2 DETERMINAÇÃO DE DQO PELO MÉTODO TITULOMÉTRICO 31	
5.3 RELAÇÃO ENTRE OS VALORES OBTIDOS DE DQO PELOS MÉTODOS TITULOMÉTRICO E COLORIMÉTRICO	32
5.4 DADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DO OXIGÊNIO CONSUMIDO	34
5.5 RELAÇÃO COT/DQO.....	35
5.6 ANÁLISE DE ÁGUA DE RIO.....	36
5.7 AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DA MEDIDA DE DQO PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO COM O TEMPO	38
5.8 OXIGÊNIO CONSUMIDO	39
5.9 DQO TITULOMÉTRICO	40

6. ANÁLISE DE CUSTOS.....	41
6.1 CUSTO DE ANÁLISE DE AMOSTRA	41
6.2 CUSTOS NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS	42
7. CONCLUSÃO	43
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, as reservas de água superficial são extremamente favoráveis para os diversos usos; no entanto, as características de recurso natural renovável, em várias regiões do país, têm sido drasticamente afetadas. Os processos de urbanização, de industrialização e de produção agrícola não têm levado em conta a capacidade de suporte dos ecossistemas (REBOUÇAS, 1997). Atualmente, cerca de 30% da população brasileira abastece-se de água proveniente de fontes inseguras, sendo que boa parte daqueles atendidos pela rede pública nem sempre recebe água com qualidade adequada e em quantidade suficiente (COPASAD, 1996).

A qualidade da água pode ser comprometida pelo lançamento de efluentes e de resíduos domésticos e industriais, o que leva a um maior investimento de capital nas estações de tratamento e alterações na dosagem de produtos químicos para garantir a qualidade da água na saída das estações. No entanto, outros fatores também afetam a qualidade da água, como: a baixa cobertura da população com tratamento de esgoto, a intermitência do serviço nos diversos municípios brasileiros, a obsolescência da rede de distribuição e manutenção incompleta, entre outros fatores. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), entre os serviços de saneamento básico, o esgotamento sanitário é o serviço com menor taxa, cerca de 55% dos municípios brasileiros têm essa cobertura (BRASIL, 2008).

Vários são os parâmetros físicos e químicos utilizados para estabelecer a qualidade da água. Dentre estes vários parâmetros, a Demanda Química de Oxigênio (DQO), é de grande importância por estar relacionada à presença de matéria orgânica oxidável.

A resolução 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005) não referencia a DQO na classificação dos corpos d'água e nos padrões de lançamento de efluentes líquidos, estabelecendo apenas a demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Alguns órgãos ambientais estaduais que se baseiam no índice de qualidade da água IQA (BROWN *et al.*, 1970; MITCHELL & STAPP, 2000) estabelecido pelo “*National Sanitation Foundation*” dos Estados Unidos, também não fazem referência ao parâmetro DQO, mas somente ao DBO. Porém, algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para este parâmetro em reservatórios ou empreendimentos industriais, como é o caso do estado do Paraná (IAP, 2004).

2. OBJETIVO GERAL

Avaliação de diferentes metodologias da analítica clássica (DQO colorimétrico, DQO titulométrico, oxigênio consumido) para a determinação de DQO em água de rio e avaliação da correlação deste parâmetro com o Carbono Orgânico Total (COT).

2.1. Objetivos Específicos

- Utilizar os métodos de DQO (Demanda Química de Oxigênio) colorimétrico e titulométrico descritos nas normas oficiais para verificar a faixa de concentração de validade deste parâmetro pela análise de soluções padrão;
- Avaliar a utilização do método de oxigênio consumido como estimativa de DQO para amostras de rio que possuem baixo valor deste parâmetro;
- Comparar o consumo de reagentes entre os métodos, verificando a produção de resíduos e sua periculosidade;
- Propor o parâmetro Carbono Orgânico Total (COT) como alternativa para o método de DQO;
- Contabilizar o custo das análises de cada método.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Demanda Química de Oxigênio

A demanda química de oxigênio mede a quantidade de O_2 equivalente ao conteúdo de Matéria Orgânica (M.O.) que é susceptível à oxidação por um agente oxidante forte. O Agente oxidante forte utilizado é o dicromato de potássio em meio ácido, na presença de catalisador de Sulfato de prata. A DQO é utilizada para águas residuais, em geral, para avaliar o grau de poluição de mananciais hídricos e de efluentes. Portanto, a DQO é um parâmetro que pode ser utilizada para avaliar o conteúdo de matéria orgânica de um corpo de água, permitindo de forma indireta, estabelecer indicativo do grau de contaminação do mesmo.

A DBO é um parâmetro que sempre aparece para caracterizar corpos d'água assim como a DQO. DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) – indica a presença e a biodegradabilidade de material orgânico que está na amostra. É uma forma de estimar a quantidade de oxigênio necessário para estabilizar o carbono orgânico e de saber a rapidez com que este material será metabolizado pelas bactérias que podem estar presentes na amostra.

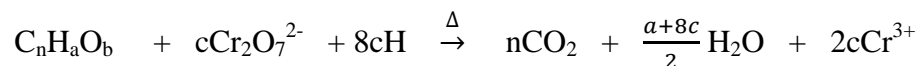
Ou seja, a DBO representa a fração biodegradável enquanto que a DQO representa o que pode ser oxidado. Portanto, quanto mais a DBO se aproximar da DQO mais facilmente biodegradável será a amostra.

A DQO pode ser determinada por método titulométrico ou colorimétrico. O método titulométrico pode ser utilizado em amostras de elevada turbidez e cor residual após a digestão com o oxidante forte. Este método tem como desvantagens, o consumo de grandes quantidades de reagentes, necessidade de vidraria adicional, relativização do ponto final e maior produção de resíduos tóxicos. O método colorimétrico é utilizado em amostras que não apresentam cor ou turbidez e faz uso de menor quantidade de reagentes, gerando menos resíduos além de ser mais rápido.

Amostras que contêm substâncias orgânicas e/ou inorgânicas passível de oxidação pelo dicromato em meio ácido apresentarão DQO. Dependendo da amostra, a fração orgânica poderá ser muito superior à fração inorgânica, e, portanto, a DQO pode ser utilizada para quantificar diretamente a Matéria Orgânica (M.O.) oxidável. Segundo AQUINO, 2006, (AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO C. A. L, 2006), quando a amostra contiver significativa concentração de substâncias inorgânicas no estado reduzido, tanto na forma particulada quanto dissolvida, que podem interferir no resultado, a DQO não poderá ser utilizada para estimar a M.O.

Os métodos para determinação da DQO pelo método colorimétrico e titulométrico a seguir discutidos, são aqueles descritos no *Standard Methods* (2005, Method 5220 D, Method 5220 C, respectivamente).

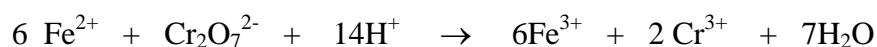
Independentemente se for titulométrico ou colorimétrico, a oxidação da M.O. pelo dicromato ($K_2Cr_2O_7$), é genericamente representada por:



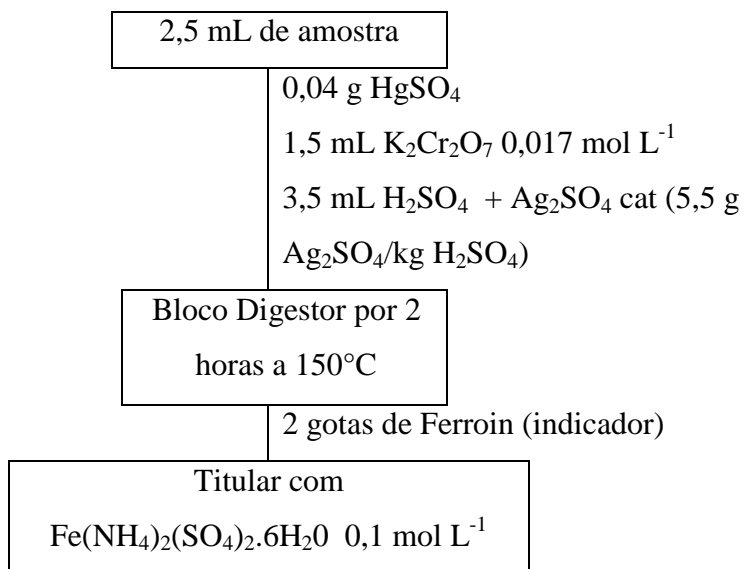
Onde, $c = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$

$K_2Cr_2O_7$ é adicionado à amostra de tal modo que este oxide toda a M.O presente na amostra.

No método titulométrico, adiciona-se excesso de dicromato de potássio para reagir com toda MO presente na amostra e o que resta é determinado por titulação com sulfato ferroso amoniacal (SFA) $\{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, segundo a reação:



O esquema geral das etapas envolvidas no método titulométrico, é apresentado a seguir:



Nas condições do método, a relação é:

$$1 \text{ mg de DQO} = 1,176 \text{ mg L}^{-1} \text{ de O}_2$$

Como o sulfato ferroso amoniacal sofre decomposição pela luz, a solução aquosa deste reagente, deve ser padronizada antes da titulação.

O valor de concentração de miligramas de oxigênio por litro para o método titulométrico é determinado pela equação 1:

$$DQO (mg O_2 L^{-1}) = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{ml \text{ de amostra}} \quad (1)$$

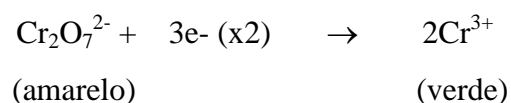
Onde:

A - mL de SFA usado no branco

B - mL de SFA usado por amostra

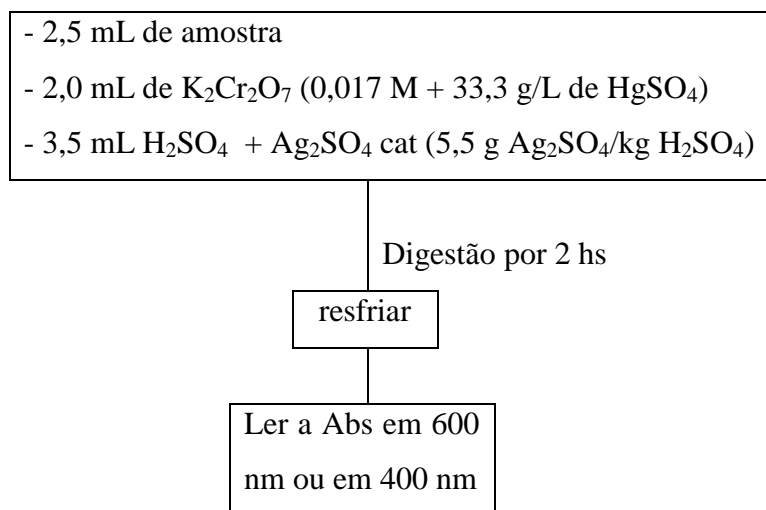
M - molaridade do SFA

No método colorimétrico, a digestão em meio ácido segue o mesmo procedimento do titulométrico. No final, o $K_2Cr_2O_7$ residual (que não oxidou a M.O.) é determinado por medida absorciométrica no comprimento de onda de 600 ou 440 nm. O íon $Cr_2O_7^{2-}$ que oxidou a M.O. muda seu estado de oxidação de VI para III, de acordo com a seguinte semi-reação de oxidação:



As duas espécies absorvem no visível, com λ_{max} , respectivamente de 600 e 440 nm.

O esquema geral das etapas envolvidas no método colorimétrico é apresentado a seguir:



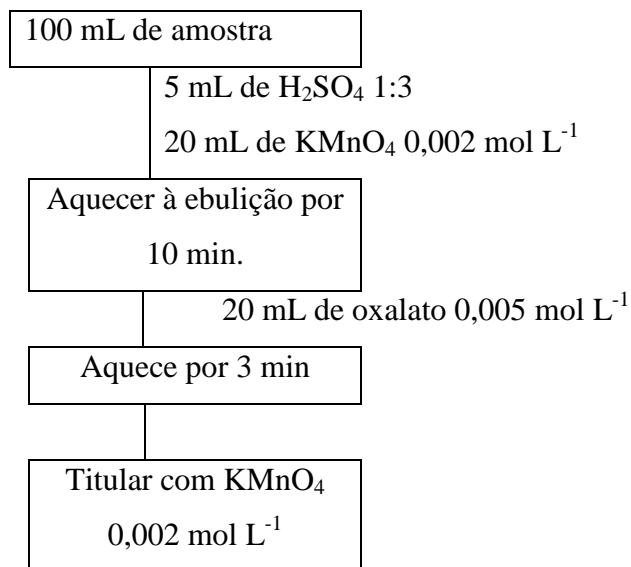
Para definir qual o método mais adequado, os itens que foram levados em consideração neste trabalho, são:

- tempo de análise;
- quantidade de reagentes utilizados;
- quantidade de resíduos gerados;
- quantidade de amostra disponível.

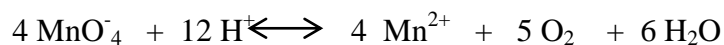
De acordo com AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L., 2006, os métodos de DQO, tanto colorimétrico quanto titulométrico, não apresentam resultados adequados para determinadas faixas de DQO (principalmente com relação ao valor inferior). Mesmo que se considere que duas faixas de concentrações de reagentes são utilizadas para poder ajustar a faixa de concentração. Para valores baixos de DQO ($\leq 50 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), o “oxigênio consumido em meio ácido” é uma alternativa em termos de metodologia.

3.2. Oxigênio consumido

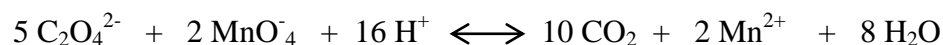
O Oxigênio consumido em meio ácido é um método utilizado para estimar a DQO em amostras com baixo valor deste parâmetro. O método de OC utiliza titulação de retorno com permanganato de potássio. Neste método a oxidação da M.O. presente na amostra é realizada com permanganato de potássio (KMnO_4) a quente, que é adicionado em excesso. O KMnO_4 que sobra da oxidação da MO, reage com oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) adicionado em excesso. O oxalato de sódio que sobra é titulado com KMnO_4 . Para o oxigênio consumido o agente oxidante utilizado é o permanganato de potássio. O esquema geral das etapas envolvidas no método do oxigênio consumido em meio ácido é apresentado a seguir:



As reações envolvidas são no método são:



(reação de decomposição do MnO_4^- para produzir o O_2 que irá reagir com a M.O.)



(reação geral que representa a degradação do MnO_4^- para produzir O_2 a ser consumido pelo oxalato que representa a M.O.)

O KMnO_4 oxida todo o oxalato presente. Como é adicionado excesso de KMnO_4 , parte deste reagente sobra. Adiciona-se oxalato em excesso para consumir o KMnO_4 que não reagiu com a MO, sobrando oxalato. O oxalato que sobrou é titulado com KMnO_4 e com isso determina-se a quantidade de O_2 que utilizada para oxidar o oxalato (M.O).

Cálculo:

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{O}_2 \text{ consumido} = \frac{(V_1 - V_b) \times M \times 40.000}{V_a} \quad (2)$$

Onde:

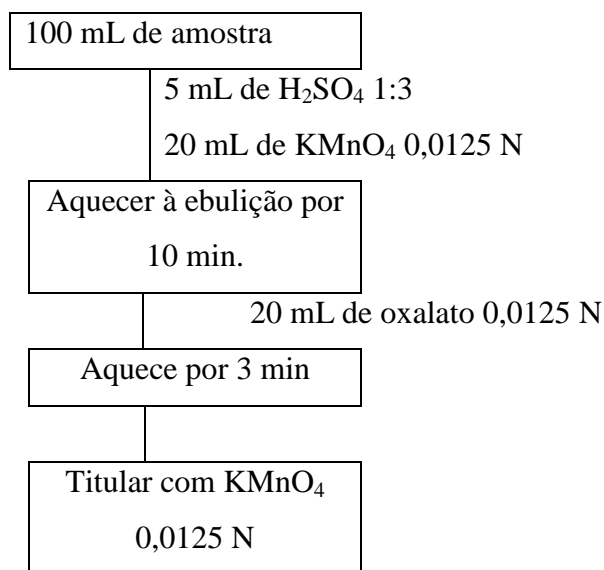
V_a – volume da amostra utilizada na titulação

V_b – volume de KMnO_4 gasto na titulação da prova em branco (mL)

V_1 - volume de KMnO_4 gasto na titulação da amostra (mL)

M – molaridade da solução de KMnO_4 utilizado (mol L^{-1})

O volume de KMnO_4 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ gasto na titulação do oxalato que não reagiu, é igual ao volume de KMnO_4 necessário para oxidar a M.O. presente na amostra. O KMnO_4 necessário para oxidar a M.O. é expresso como se o oxigênio tivesse sido o oxidante. Como o trabalho usou como referência a ABNT NBR 10739:1989 o método utilizou o seguinte esquema:



Cálculo:

$$\frac{mg}{L} O_2 \text{ consumido} = \frac{(V_1 - V_b) \times N \times 8.000}{V_a} \quad (3)$$

Onde:

V_a – volume da amostra utilizada na titulação

V_b – volume de KMnO_4 gasto na titulação da prova em branco (mL)

V_1 - volume de KMnO_4 gasto na titulação da amostra (mL)

N – normalidade da solução de KMnO_4 utilizado (eg L^{-1})

No procedimento da ABNT NBR 10739:1989 a equação para determinação de OC preconiza a utilização das concentrações dos reagentes em Normalidade. Como a utilização da concentração como “normalidade” (N) não é mais utilizada, esta foi substituída por mol L⁻¹ de acordo com a equação 2. Neste trabalho foi utilizado o método da ABNT, nas avaliações iniciais.

3.3. Carbono Orgânico, Inorgânico e Total

Outros parâmetros importantes são: o Carbono Orgânico Total (COT), Carbono Total (CT) e Carbono Inorgânico (CI). Na natureza encontram-se três formas de expressão de carbono: carbono em sua forma elementar (carvão e grafite), carbono inorgânico (CI), que é definido como toda espécie de sais (carbonatos CO₃⁻² e bicarbonatos HCO₃⁻), como dióxido de carbono (CO₂) dissolvido em água, e o carbono orgânico (CO), definido como todo átomo de carbono ligado covalentemente a uma molécula (EATON, A. D. *et al.*, 2005).

Em amostras aquosas somente a quantidade de carbono orgânico e inorgânico é considerada. Somados constituem a totalidade de carbono presente em meio aquoso ou carbono total (CT). Geralmente a denominação CT refere-se à soma das frações orgânica e inorgânica, uma vez que a quantidade de carbono elementar em amostras é insignificante (BISUTTI, I.; HILKE, I.; RAESSLER, M., 2004).

O carbono orgânico total (COT) é uma expressão que denomina toda a matéria orgânica presente em uma amostra aquosa. As substâncias orgânicas podem ser classificadas com base nas características físico-químicas entre si.

Figura 1 – Classificação de carbono orgânico conforme características físico-químicas.

Fonte: BISUTTI, I.; HILKE, I.; RAESSLER, M., 2004.

	Símbolo	Descrição
Total	COT	Toda forma de carbono de fonte orgânica ligado covalentemente. COT = COD + COPu
Dissolvido	COD	Toda espécie de carbono solúvel, não filtrável por membrana de 0,45 µm.
Particulado	COPt	Possui partículas suspensas retidas por membranas da ordem de 0,2-10 µm.
Volátil	COV	Compostos de baixo peso molecular e pontos de fusão abaixo de 100 °C.
Purgável	COPu	Matéria orgânica decomposta por pulverização.
Não Purgável	CONP	Matéria orgânica não decomposta por pulverização.
Ácido-reagente	COAR	Matéria orgânica decomposta por tratamento com ácido.
Biológico	COB	Composto de origem biológica.

A determinação de COT é realizada em diferentes áreas de pesquisa, tanto ambiental como industriais, com diferentes objetivos. A determinação de carbono orgânico em uma amostra líquida pode indicar: contaminação de água por compostos sintéticos, fluxo de carbono no sistema, presença de contaminantes biológicos pela formação de biofilmes, mau estado de conservação e ineficiência de um sistema de purificação (BISUTTI, I.; HILKE, I.; RAESSLER, M., 2004). A análise de COT é em uma ferramenta de análise que determina todos os compostos orgânicos em uma amostra, em poucos minutos, uma característica vantajosa quando comparamos com as técnicas analíticas clássicas.

A determinação de COT pode ser realizada por dois métodos, o direto e o indireto. No método direto, muitas vezes denominado de método de determinação de CONP (Carbono, Oxigênio, Nitrogênio e Fosforo), todo o carbono inorgânico é removido da amostra previamente à determinação da fração orgânica por meio de acidificação ou calcinação. Na acidificação, toda a matriz inorgânica é decomposta e eliminada, e posteriormente um meio de decomposição da matriz orgânica é empregado para converter o carbono a CO₂ para que este seja quantificado.

A oxidação do COT pode ser induzida por meio de combustão seca ou úmida, ou por oxidação química, e pode ser empregada em conjunto com outras técnicas para obter limites de detecção menores, dependendo da matriz e das características da amostra, ou até mesmo do tipo (amostra sólida ou amostra líquida).

Na combustão, a diferença de massa na amostra ao final da calcinação refere-se à concentração de COT, uma vez que neste caso a perda de massa em água é considerada insignificante.

O método mais utilizado para a determinação de COT em amostras líquidas é o indireto, onde é quantificado o teor de CT e CI da amostra, e a concentração de COT é então obtida pela diferença $COT = CT - CI$.

Neste método são utilizadas duas alíquotas da amostra em duas determinações independentes. Uma para determinar o CT e outra para CI. O CI é quantificado por meio de reação com ácido, como visto no método direto, e o CO_2 liberado neste processo é quantificado. O CO_2 proveniente do CT é obtido através de reações químicas que fazem com que toda forma de carbono presente na amostra seja oxidada e decomposta, que são as mesmas reações de oxidação utilizadas em método direto, reações estas que conseguem decompor todo o carbono presente (CI e CO) do analito (BISUTTI, I.; HILKE, I.; RAESSLER, M., 2004).

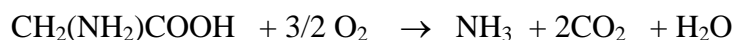
3.4. Relação entre DQO e COT

VOGEL et. al, 2000 (2000, p. 2689-2702) propuseram o uso do conceito do número médio de oxidação do carbono (MOC – *mean oxidation number of carbon*) que nada mais é do que a relação COT/DQO, usado para avaliar com mais precisão a remoção da matéria orgânica em sistemas de tratamento. Uma baixa relação COT/DQO indica baixo conteúdo de carbono e/ou baixo número médio de oxidação do carbono (MOC). A presença de heteroátomos (N, S, O, P) tende a aumentar a polaridade dos compostos orgânicos aumentando o valor do denominador. Como regra geral, quanto maior o número de insaturações e/ou a presença de heteroátomos mais eletronegativos que o C, menor será o número de oxidação médio do C, o que leva ao aumento da DQO, baixando a relação COT/DQO.

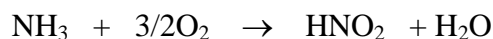
3.5. Demanda teórica de oxigênio

A M.O. presente em uma amostra, geralmente é uma combinação de C, N, H e O, sendo que os principais grupos presentes são os carboidratos, gorduras e os produtos de sua decomposição. Por exemplo, para determinar a demanda teórica de oxigênio para a Glicina {CH₂(NH₂)COOH}, assume-se que:

a) O Carbono é convertido a CO₂ e o Nitrogênio à amônia (demanda carbonácea):



b) A amônia é convertida sucessivamente em nitrito e nitrato (demanda nitrogenada):



c) A demanda teórica total de oxigênio é a soma do oxigênio necessário para satisfazer os dois estágios:

$$\frac{3}{2} + \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{2}\right) \text{ mol de O}_2 / \text{mol de glicina}$$

Ou: 3,5 mol de O₂ / mol de glicina ou 112 g de O₂ / mol de glicina. A partir desta aproximação é possível estimar qual seria a demanda de oxigênio necessária para oxidar o material orgânico. Isso é bastante útil, quando se comparam metodologias e utilizam-se soluções padrão para realizar as medidas experimentais.

3.6. Métodos alternativos para análise de DQO

Como os métodos propostos vão contra a Química Verde deve-se pensar em metodologias alternativas como a demanda total de oxigênio (TOD) que é um método totalmente automatizado, não utiliza reagentes químicos prejudiciais ao meio ambiente, porém o

equipamento é caro e tem limite de detecção LD de $100 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (ASTM, 1998), não sofre interferências de sais, fosfatos, haletos e carbonatos.

SILVA, 2004 propôs um método eletroquímico em que definiram o conceito da Demanda Eletroquímica de Oxigênio (DEO), na qual o equivalente de O_2 da carga consumida durante a oxidação eletroquímica dos compostos presentes em uma amostra, utilizando a glicose como padrão, apresentou LD de 152 mg L^{-1} de O_2 . O método apresentou boa repetitividade para valores altos de O_2 , mas mostrou-se aplicável somente para amostras contendo carboidratos.

MA et al (MA *et al.*, 2011)., propôs um método amperométrico utilizando como eletrodo um compósito de Ti/Sb-SnO₂/PbO₂. Obtiveram bons resultados na faixa de concentração entre 0,5 e $200 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ com limite de detecção de $0,3 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$.

Mu *et al.*, (Mu *et al.* 2011), propôs uma metodologia utilizando fotoeletrocatalise, determinou DQO na faixa entre 1 e $250 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$, com limite de detecção de $0,95 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ e desvio padrão relativo de 1,85%.

Além destes, outros métodos eletroquímicos aparecem como proposta justamente com o objetivo de substituir os métodos existentes, devido principalmente a utilização de grande quantidade de reagentes de alta toxicidade, bem como alternativas para obter resultados mais satisfatórios (AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO C. A. L., 2006).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Soluções, Reagentes, Solventes e Vidrarias

Os reagentes utilizados foram o dicromato de potássio (Synth), o ácido sulfúrico concentrado (Merck), o sulfato de mercúrio II (Synth), sulfato de prata, biftalato de potássio (Synth), sulfato ferroso de amônio, ferroin (indicador), o oxalato de sódio (Reagen) e o permanganato de potássio.

Todas as vidrarias foram lavadas com solvente orgânico (acetona p.a. e hexano p.a.) e colocadas no forno a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h a fim de garantir a remoção de traços de compostos orgânicos que poderiam interferir na determinação de DQO e OC.

Foram utilizados béquers de diversos volumes, pipetas graduadas e volumétricas, tubos utilizados no sistema digestor, espátulas metálicas, buretas de 50 mL, erlenmeyer de 250 mL,

manta de aquecimento, balões volumétricos.

As seguintes soluções foram preparadas para atender os métodos realizados:

- a) dicromato $0,017 \text{ mol L}^{-1}$: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: seco em estufa por 2 h a 105°C . Após pesou-se 2,5275 g, transferiu-se para balão volumétrico de 500 mL completando o volume com água ultra pura.
- b) Solução catalisadora de sulfato de prata (Ag_2SO_4): pesou-se cerca de 1,0 g do sal e dissolvendo em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), na capela e em banho de gelo.
- c) Solução estoque de Hidrogeno ftalato de potássio (HFP) ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$): pesou-se aproximadamente 0,2 g de HFP e dissolução do sal em balão de 250 mL com água ultra pura. O $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ tem uma DQO teórica de $1,176 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 / mg de HFP. Portanto a solução estoque preparada, possui valor teórico de aproximadamente, 1000 mg L^{-1} de O_2 . A partir da solução estoque foram preparadas as soluções da curva analítica.
- d) Solução estoque $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Sulfato ferroso amoniacal (SFA $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): pesou-se em torno de 4,0 g do sal que foi transferido para balão de 100 mL, onde adicionou-se 2 mL de ácido sulfúrico concentrado e o volume foi completado a 100 mL com água ultra pura..
- e) Solução de ferroína (indicador): pesou-se cerca de 1,485 g de 1,10 fenantrolina mohidratada e 695 mg de Sulfato de ferro heptahidratado. Transferiu-se para balão de 100 mL e completou-se a 100 mL com água ultra pura.
- f) Solução de ácido sulfúrico 1:3: preparada na capela com banho de gelo. Em balão de 100 mL adicionou-se cerca de 20 mL de água Milli-Q, após adicionou-se 25 mL de ácido sulfúrico concentrado pelas paredes e ajustou-se o menisco.
- g) oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) $0,0125 \text{ N}$: pesou-se em torno de 0,2 g de , transferiu-se para balão volumétrico de 250 mL, completando com água ultra pura..
- h) Permanganato de potássio $0,0125 \text{ N}$: pesou-se 4 g de KMnO_4 em balão de 1000 mL, sob aquecimento ($60^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$), durante 2 h para preparar a solução estoque. Da solução estoque diluiu-se 100 mL em balão de 1000 mL com água Milli-Q, obtendo uma solução aproximada de $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ utilizada como titulante.

4.2. Amostragem

Foram coletadas amostras em 3 pontos distintos no Arroio Dilúvio (Figura 2) e amostras no Rio dos Sinos e Rio Gravataí (Figura 3). A coleta foi realizada no dia 07 de novembro de 2016, na parte da manhã em que a temperatura ambiente, durante o dia, variou de 17 a 35 °C, sendo que a ultima chuva foi 5 dias antes. As amostras foram coletadas em frascos de vidro âmbar previamente limpos, e acondicionadas na geladeira a 4°C até o momento da análise. O tempo entre a coleta e a análise foi de 12 a 24 hs, de acordo com o recomendado pelo Standard Methods (2005, Method 1060 D)

Figura 2 – Localização dos pontos de coleta analisados do Arroio Dilúvio.



(Escala 1:500. Fonte: Google Maps)

Figura 3 – Localização dos pontos de coleta analisados dos rios Gravataí e dos Sinos.



(Escala 1:2000. Fonte: Google maps)

4.3. Métodos para DQO e OC

4.3.1. Soluções para as curvas analíticas

Para o parâmetro DQO, a solução padrão utilizada, foi o biftalato de potássio nas concentrações de 10, 50, 100, 300 mg L⁻¹ de O₂ para o DQO colorimétrico e nas concentrações de 10, 50, 100, 200, 400 mg L⁻¹ de O₂ para o DQO titulométrico. Testou-se também as concentrações de hidrogeno ftalato de potássio 5, 10, 30, 50 e 70 mg L⁻¹ de O₂ para baixos valores de DQO.

Para o método descrito na norma técnica ABNT NBR 10739:1989 foi utilizado o oxalato de sódio nas concentrações 10, 20, 50, 70, 100 mg L⁻¹.

Os métodos utilizados foram a DQO colorimétrico e titulométrico com refluxo fechado como descrita no *Standard Methods* com algumas modificações (foi adotada a concentração de dicromato 0,017 mol L⁻¹ para ambos métodos) e o Oxigênio consumido, de acordo com a norma técnica NBR 10739/1989 modificada (aquecimento à ebulição por 10 minutos ao invés do item 5.4.4 descrito na técnica ABNT NBR 10739:1989).

4.4. INSTRUMENTAÇÃO

Os seguintes equipamentos foram utilizados:

- ✓ Determinador de Carbono Orgânico, marca Analytikjena multi N/C 2100S, (Figura 2). O software utilizado foi o multiWin versão 4.09.03.0012. Utilizou-se o equipamento do COT analisando no modo TOC_DIFF, no qual calcula a quantidade de carbono orgânico, inorgânico e total;
- ✓ Espectrofotômetro UV-vis marca Varian Cary 50 Conc, em 600 nm para determinação do íon crômico e 440 nm para o íon dicromato, (Figura 3). O espectrofotômetro foi utilizado para determinação de DQO colorimétrico, utilizando o modo *simple reads* no software do equipamento, em dois valores diferentes de absorbância.;
- ✓ Concentrador de amostras marca Solab SL – 23 à 150 °C por 2 horas, (Figura 4).

Figura 4 – Equipamento utilizado para determinação do COT.



Figura 5 – Espectrofotômetro da marca Varian utilizado no método colorimétrico.



Figura 6 – Bloco digestor utilizado na determinação da demanda química de oxigênio.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CURVA PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO DE DQO POR MÉTODO COLORÍMETRICO

As curvas analíticas foram preparadas a partir das soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio (HFP). A Figura 6 apresenta a curva de calibração utilizando hidrogenoftalato de potássio nas concentrações entre 10,0 a 300 mg O₂ L⁻¹. A relação teórica entre a concentração de biftalato de potássio e a concentração de oxigênio é: **1 mg L⁻¹ de HFP para 1,176 mg L⁻¹ de DQO**.

Os pontos da curva foram feitos em triplicata como descrito na Tabela 1 e as absorvâncias foram determinadas em 600 nm.

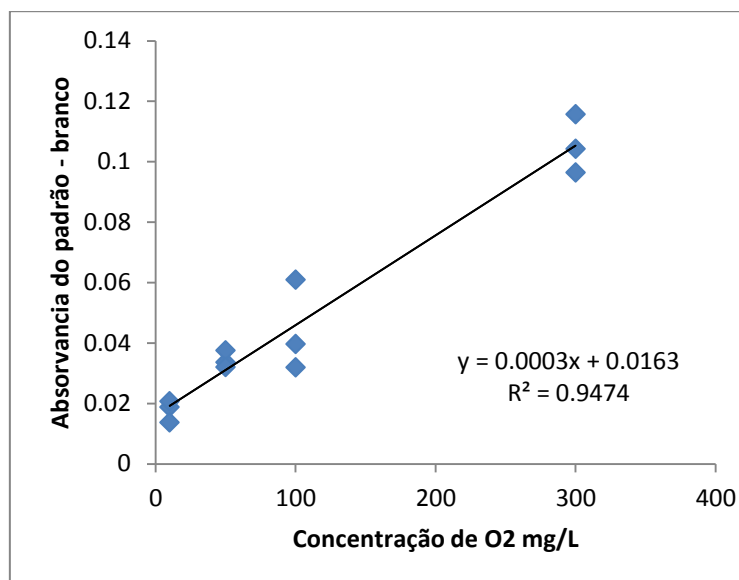
Tabela 1. Dados dos pontos da curva analítica para o HFP obtido pelo método colorimétrico modificado.

Padrão	Abs.	Média – branco (abs)	DP	DPR (%)
10_a	0,0187	0,0116	0,0036	20,4
10_b	0,0137			
10_c	0,0207			
50_a	0,0336	0,0283	0,0028	8,2
50_b	0,0375			
50_c	0,0320			
100_a	0,0609	0,0380	0,0150	34
100_b	0,0396			
100_c	0,0319			
300_a	0,1042	0,0993	0,0097	9,2
300_b	0,1156			
300_c	0,0964			
Branco	0,0061			

DP – desvio padrão; DPR – desvio padrão relativo.

A solução de dicromato de potássio utilizada para essa avaliação foi a $0,017 \text{ mol L}^{-1}$. Para esta situação a curva de calibração é linear até 400 mg L^{-1} (AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L., 2006). A curva de analítica obtida é apresentada na Figura 6.

Figura 7. Curva analítica expressa em concentração de oxigênio consumido em função da absorvância medida em 600 mn.



Os dados de coeficiente de determinação (R^2) e a equação da reta, respectivamente, são: **0,9474** e **$y = 0,0003x + 0,0163$** .

Os dados apresentados na Tabela 1 mostram que há dispersão dos resultados no método colorimétrico modificado, que diminui com o aumento do valor de DQO. Os valores de DPR obtidos são próximos daqueles descritos no *Standard Methods*, onde para um DQO de 212 mg L⁻¹ de O₂ o DPR é de 9,6%. Para esses valores de absorvância o erro do desvio padrão relativo é superior a 10%, como descrito na literatura (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998). Os valores indicam que para baixo valor de DQO há uma grande dispersão dos resultados. Porém estes valores não diferem significativamente dos valores obtidos na literatura (BUENO R. F.2009). A DQO para concentrações de biftalato, entre 4,2 e 59,5 mg L⁻¹ de (5 e 70 mg L⁻¹ O₂) foi realizado de acordo com o *Standard Methods*. Todas as amostras foram feitas em triplicata. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Dados obtidos para o método colorimétrico, utilizando soluções padrão com valores de DQO baixo, com leitura em 600nm.

Amostra	Abs.	Média	DPR (%)
5_a	0,0040	0,0047	15
5_b	0,0054		
5_c	0,0047		
10_a	0,0073	0,0075	4
10_b	0,0072		
10_c	0,0079		
30_a	0,0022	0,002	25
30_b	0,0025		
30_c	0,0013		
50_a	0,0136	0,0137	1
50_b	0,0138		
50_c	0,0136		
70_a	0,0136	0,0136	1
70_b	0,0135		
70_c	0,0137		
Branco	0,0004		

DPR – desvio padrão relativo.

Os resultados obtidos para baixos valores de DQO como indicado no *Standard Methods* ficaram na faixa do erro fotométrico devido aos baixos valores de absorvância, mostram-se um método inadequado para amostras com baixos valores de DQO. A média das triplicatas do valor de 70 mg L⁻¹ que resultou praticamente igual ao de 50 mg L⁻¹, pode ser explicado pela concentração da solução de dicromato utilizada (agente limitante), pois esse método é utilizado para valores maiores que 50 mg L⁻¹ de DQO.

5.2. DETERMNAÇÃO DE DQO PELO MÉTODO TITULOMÉTRICO

Como solução padrão foi utilizada a solução de biftalato de potássio. A Tabela 3 apresenta os valores obtidos utilizando hidrogenoftalato de potássio nas concentrações entre 10,0

e 400 mg O₂ L⁻¹ utilizando o método titulométrico em tubo fechado, descrito no *Standard Methods*. Todos os pontos da curva foram feitos em triplicata.

Tabela 3. Valores obtidos pelo DQO titulométrico em tubo fechado.

Concentração (mg L ⁻¹ de O ₂)	Vgasto (mL)	Experimental (mg L ⁻¹ de O ₂)	Média (mg L ⁻¹ de O ₂)	EA	ER
10	1,2	56,89	33,2	23,2	231,8
10	1,4	28,44			
10	1,5	14,22			
50	1,1	71,11	66,4	16,4	32,7
50	1,1	71,11			
50	1,2	56,89			
100	1	85,33	104,3	13,78	13,8
100	0,8	113,78			
100	0,8	113,78			
200	0,2	199,11	199,1	-0,89	-0,4
200	0,2	199,11			
200	0,2	199,11			

EA – erro absoluto; ER – erro relativo.

O ponto em 400 mg L⁻¹ de DQO não foi possível determinar, pois esse é o valor limitante para o dicromato 0,017 mol L⁻¹, ao adicionar a solução de ferroína já houve a mudança de coloração do azulado para o avermelhado, ou seja, houve a redução do complexo Ferroin (azulado, F⁺³) para o complexo Ferroin (Vermelho tijolo, F⁺²).

Em termos de ER, os resultados de DQO foram melhores para valores de DQO > que 50 mg L⁻¹. Para valores < que 50 mg L⁻¹, os resultados de ER ficaram muito elevados, indicando que o método não é adequado podendo deixar dúvidas sobre os resultados obtidos.

5.3. RELAÇÃO ENTRE OS VALORES OBTIDOS DE DQO PELOS METODOS TITULOMÉTRICO E COLORÍMETRICO

Os dados obtidos das soluções padrão utilizando os métodos titulométricos e colorimétricos foram comparados em termos de DPR, precisão e exatidão utilizando o teste de t. A Tabela 4 apresenta os dados obtidos.

Tabela 4. Relação DQO titulométrico versus colorimétrico.

DQO Titulométrico		DQO Colorimétrico	
Concentração de HFP (mg L ⁻¹)	DQO experimental (mg L ⁻¹ de O ₂)	Concentração de O ₂ (mg L ⁻¹)	Abs
10	33,2 ±16,4	10	0,011 ±0,012
50	66,4 ±11,5	50	0,028 ±0,009
100	104,3 ±3,0	100	0,038 ±0,046
200	199,1 ±0,59	300	0,099 ±0,029

DQO experimental titulométrico: calculada a partir da equação 1.

Para valores baixos de DQO ($\leq 50 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$) ambos métodos não apresentaram resultados satisfatórios. As fontes de erros podem ser diversas, como por exemplo, incerteza na determinação da concentração devido aos baixos valores de absorvância para o método colorimétrico e no método titulométrico, o volume gasto para o ponto de viragem poder ocorrer um erro induzido pela leitura do analista ou também se sabe que um pequeno volume de solução titulante (0,5 mL) fornece uma diferença de DQO de aproximadamente $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ (BADO, C.; PERCIO J E.; LINDINO C A., 2012). Mas para valores de DQO $> 50 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ os resultados apresentaram DPR entre 5,6 a 0,53%, a diferenças entre o valor teórico e o valor experimental levando em consideração o tempo de análise e os reagentes utilizados o DQO colorimétrico apresenta vantagens, porém há necessidade de equipamento o que pode ser um empecilho para o método.

5.4. DADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DO OXIGÊNIO CONSUMIDO

Para resolver o problema observado para amostra com baixos valores de DQO (mg L^{-1} de O_2) utilizou-se o método do oxigênio consumido em meio ácido (descrito no item 3.2). Neste método utiliza-se o oxalato de sódio como padrão. A relação teórica de Oxalato de sódio e oxigênio consumido é de: **1 mg L^{-1} de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ para 0,1194 mg L^{-1} de O_2** . Foram preparadas soluções padrão de oxalato de sódio, na faixa de 10 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} . Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 5. As amostras foram feitas em triplicata.

Tabela 5. Volumes obtidos pela titulação a quente do oxalato de sódio.

Padrão de oxalato (mg/L)	Vgasto (mL)	O_2 teor.* (mg L^{-1})	O_2 exp. (mg L^{-1})	DP	DPR (%)
10A	6,9	1,23	1,16	0,05	4,39
10B	6,5				
10C	6,6				
20A	8,3	2,46	2,37	0,06	2,72
20B	8,2				
20C	8,1				
50A	12,7	6,14	5,94	0,14	2,40
50B	12,4				
50C	13,1				
70A	16,4	8,60	8,75	0,11	1,25
70B	16,3				
70C	16,2				
100A	20,7	12,29	12,17	0,08	0,66
100B	20,6				
100C	20,6				
BRANCO	5,2				

(*) valor teórico calculado pela relação 1 mg L^{-1} de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ para 0,1194 mg L^{-1} de O_2

Os valores obtidos para a determinação de baixos valores de oxigênio consumido em água apresentaram menor variação.

Para o cálculo da concentração de O_2 em $mg L^{-1}$ pelo método de oxigênio consumido utilizou a Equação 3.

Os valores obtidos foram melhores do que aqueles obtidos para DQO com baixas concentrações pelo método colorimétrico como descrito no *Standard Methods*. Observa-se também que para maiores concentrações de oxigênio em água menores os valores do desvio padrão relativo.

5.5. RELAÇÃO COT/DQO

Para evitar problemas de interpretação do parâmetro DQO, (Vogel et. al, 2000) propuseram o uso do conceito do número médio de oxidação do carbono (MOC – *mean oxidation number of carbon*). A Tabela 6 apresenta os dados de MOC obtidos para os dados de essa relação utilizando os dados obtidos no DQO colorimétrico.

Tabela 6. Relação entre as medidas de DQO e COT

Padrão (*) ($mg L^{-1} O_2$)	COT ($mg L^{-1}$)	MOC
10	12,13	1,21
50	43,78	0,87
100	90,62	0,91
300	253,60	0,84

(*) solução de Hidrogeno ftalato de potássio

Os valores obtidos indicam a baixa presença de heteroátomos mais eletronegativos que o carbono como esperado, pois a solução utilizada como padrão é o hidrogenoftalato de potássio, ou seja, os valores obtidos são basicamente da matéria orgânica oxidada pelo dicromato de potássio.

Os valores obtidos pelo MOC devem assumir os seguintes requisitos para que se possa fazer essa relação: as substâncias orgânicas devem apresentar somente átomos de C, H, O; H possui número de oxidação +1; Oxigênio deve ter número de oxidação -2; o valor de DQO deve corresponder ao valor da demanda total de oxigênio teórica. O carbono orgânico total não substitui os valores obtidos pela DQO, mas a relação entre eles obtém uma estimativa de

inorgânicos que contribuem para os valores de DQO.

5.6. ANÁLISE DE ÁGUA DE RIO

Como amostra real, foi utilizada água do Arroio Dilúvio, do rio Gravataí e do rio dos Sinos. Todos os experimentos deste trabalho foram realizados no Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LQAA). Foram feitas coletas de três pontos do arroio dilúvio, a fim de comparar regiões diferentes e de um ponto de cada um dos outros rios (Gravataí e Sinos). As amostras foram filtradas em um sistema à vácuo e armazenadas em geladeira ($T = 8^{\circ}\text{C}$).

Os valores obtidos nos métodos descritos no *Standard Methods* para o DQO estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores obtidos para amostra de água de rio.

DQO titulométrico			DQO colorimétrico	OXIGÊNIO CONSUMIDO	
Amostra	Vgasto (mL)	DQO* (mg O ₂ L ⁻¹)	Abs*	V gasto (mL)	O ₂ calculado (mg L ⁻¹)**
Dilúvio 1	1,3	14,2	0,0079	9,3	7,4 (5)
Dilúvio 2	1,5	-14,2	0,0059	10,5	8,4
Dilúvio 3	1,2	28,4	0,0060	11,1	8,9
Gravataí	1,4	0,0	0,0083	16,0	12,8
Sinos	1,4	0,0	0,0042	5,6	4,5
Branco	1,4	-	0,0040	3,3	-

(*) para estas medidas não foram determinados DPR pois os valores ficaram abaixo do erro.

(**) os valores de DPR de cada medidas estão em %.

Os dados apresentados para amostra de água de rio pelo método da DQO colorimétrica e DQO titulométrica foram inconclusivos, como já era esperado a partir dos resultados obtidos nos itens 5.1 e 5.2. Para o método titulométrico houve variação das DQO medidas, havendo até valores negativos. Para o DQO colorimétrico os valores obtidos estão no erro fotométrico não sendo viável a análise por colorimetria.

Os valores obtidos pelo método descrito na norma técnica foram melhores para baixos

valores de oxigênio consumido. Segundo a norma técnica ABNT NBR 10739/1989 é possível calcular valores superiores a $1,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ com esse método. Os resultados diferem pouco dos valores obtidos para a concentração do padrão oxalato de sódio, descrito neste trabalho, a variação de volume de titulante utilizado pode ter sido ocasionada pelo tipo de amostra, pois a água de rio é uma matriz mais complexa apresentando outros interferentes que podem afetar os valores obtidos.

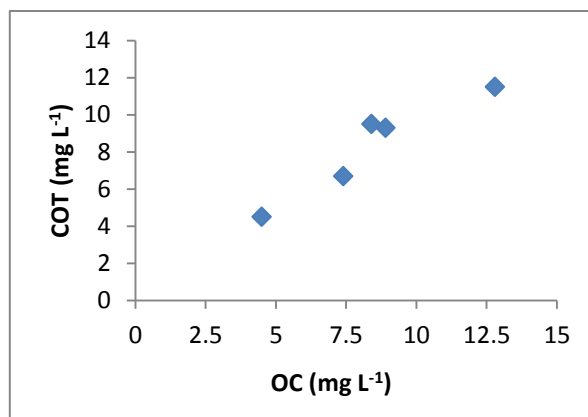
Sabendo que o termo oxigênio consumido tem mesmo significado químico do que o DQO, diferenciando-se pela utilização do permanganato de potássio como oxidante, resolve-se fazer a relação MOC, para averiguar a relação de quanto de material orgânico foi oxidado na reação e objetivando-se o aumento da precisão do método proposto. A Tabela 8 apresenta os dados obtidos.

Tabela 8. Relação entre COT/DQO para amostra de água de rio.

Amostra	OC (mg L^{-1})	COT (mg L^{-1})	Média	DP	COT/DQO
Diluvio 1	7,4	6,7	7,0	$0,49 \pm 1,5$	0,89
Diluvio 2	8,4	9,5	9,0	$0,78 \pm 2,4$	1,13
Diluvio 3	8,9	9,3	9,1	$0,28 \pm 0,9$	1,05
Gravataí	12,8	11,5	12,2	$0,92 \pm 2,8$	0,90
Sinos	4,5	4,5	4,5	$0,0 \pm 0,0$	1,01

Os dados apresentados indicam a baixa presença de heteroátomos os quais podem interferir na precisão dos resultados obtidos pelo método. Levando a interpretação que o permanganato de potássio nas condições aplicadas para as amostras de rio oxidou basicamente matéria orgânica, aumentando a precisão do método proposto para análise de $\text{mg L}^{-1} \text{ O}_2$ de água de rio. Como os valores ficaram muito próximos da unidade, para essa metodologia e essas amostras, propõe-se a substituição futura da análise de DQO em água de rio, os valores obtidos pelo COT. No entanto, a substituição só poderá ser feita após várias análises para que realmente seja feita a validação da mudança do método, visando sempre o conceito da Química Verde.

Figura 8. Correlação entre os métodos (COT e OC) para amostra de água de rio.



Os valores apresentados sugerem uma boa correlação entre os valores de concentração obtidos pelo COT e os valores de concentração obtidos pelo oxigênio consumido.

5.7. AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DA MEDIDA DE DQO PELO MÉTODO COLORÍMETRICO, COM O TEMPO.

Para o método colorimétrico foram feitas 5 leituras das soluções padrões de hidrogenoftalato de potássio durante variados dias. As leituras foram feitas em 600 nm. A Tabela 9 apresenta os dados das médias de absorvância durante os variados dias.

Tabela 9. Valores medidos ao longo de oito dias para o DQO colorimétrico.

	10/out	11/out	13/out	17/out	18/out
DQO teórica	Abs.	Abs.	Abs.	Abs.	Abs.
10	0,0116	0,0063	0,0070	-0,0073	-0,0070
50	0,0283	0,0207	0,0175	0,0029	0,0018
100	0,0380	0,0439	0,0381	0,0234	0,0220
300	0,0993	0,0898	0,0847	0,0662	0,0643

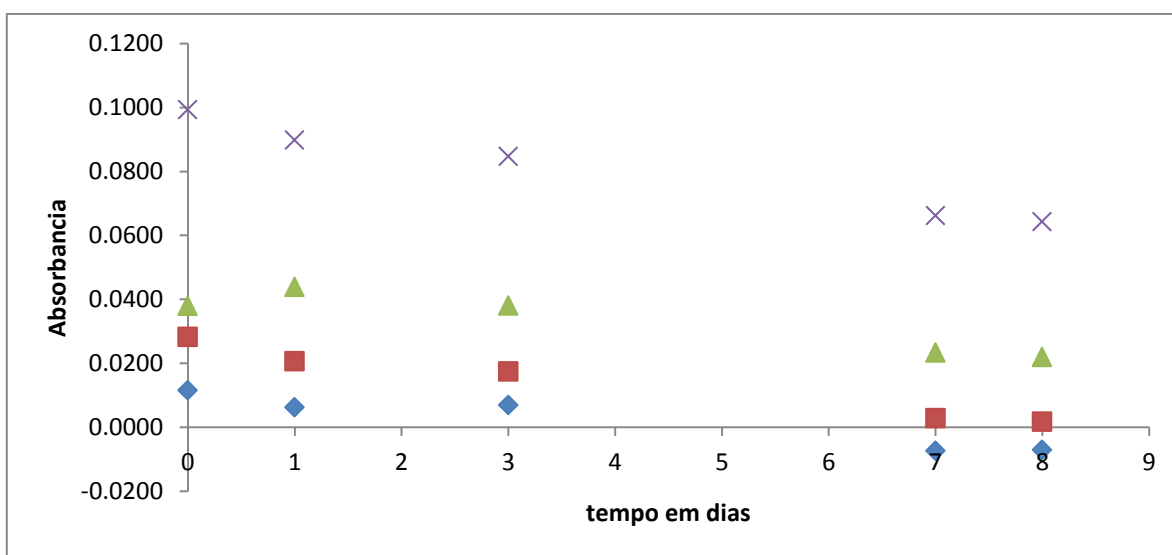
Houve mudança significativa nas leituras do DQO colorimétrico. Por convenção o número de equivalentes de dicromato reduzido corresponde ao número de equivalentes de oxigênio consumido ou “demandado”. Sendo assim, a DQO pode ser obtida através do

dicromato residual (VOGEL, 1971; BAUMANN 1974). Segundo a literatura a estabilidade do sistema crômo (III)/ cromo (VI) é de até 30 horas após atingido a temperatura ambiente (ZUCCARI M. L.; GRANER C. A. F.; LEOPOLDO P. R., 2005). Foi observado também que o coeficiente de variação diminui quanto maior o valor de DQO.

Os resultados foram expressos com base no valor da média e dos desvios padrão e padrão relativo. A Figura 7 mostra carta controle dos dias analisados.

Figura 9. Carta controle para o método colorimétrico durante oito dias.

Legenda: ◆ 10 mg L⁻¹ de O₂, ■ 50 mg L⁻¹ de O₂, ▲ 100 mg L⁻¹ de O₂ e X 300 mg L⁻¹ de O₂.



Apesar da linearidade das curvas observadas ao longo do tempo, verifica-se pelos dados obtidos que os valores discrepantes do DPR não dão confiabilidade para análises com tempo superior a 30 horas como indicado na literatura. Outro fato interessante a ser observado é que ao decorrer dos dias os valores de absorvância decrescem, ou seja, indica que o íon cromo (III) é oxidado novamente para cromo (VI).

5.8. OXIGÊNIO CONSUMIDO

Os métodos volumétricos foram repetidos em dois dias diferentes. A Tabela 10 apresenta os dados referentes às medidas de oxigênio consumido em dois dias diferentes utilizando o oxalato de sódio como padrão, os valores foram feitos em triplicatas.

Tabela 10. Valores obtidos em dias diferentes para determinação de oxigênio consumido.

Concentração de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (mg L^{-1})	Leitura 1 ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)	Leitura 2 ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)	EA	ER
10	1.16	1.11	-0.05	-4.00
20	2.37	2.41	0.04	1.69
50	5.94	5.98	0.03	0.57
70	8.75	8.51	-0.24	-2.75
100	12.17	12.00	-0.17	-1.39

EA- erro absoluto, ER- erro relativo

Os dados apresentados indicam que para baixo valor de O_2 em água, o método descrito na ABNT NBR 10739:1989, é recomendado. Apresentam valores poucos discrepantes para dias diferentes e amostras diferentes.

5.9. DQO TITULOMÉTRICO

A Tabela 11 apresenta os dados obtidos para o método titulométrico. Foram feitas leituras em dias diferentes com o mesmo analista, os valores foram feitos em triplicatas.

Tabela 11. Valores de DQO feitos em diferentes dias.

DQO Teórica ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)	Leitura 1 ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)	Leitura 2 ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)	EA	ER
10	33,19	42,67	23,19	231,85
50	66,37	64	16,37	32,74
100	104,3	104,3	4,30	4,30
200	199,11	194,37	-0,89	-0,44

EA- erro absoluto, ER- erro relativo

Os valores obtidos apresentaram boa reprodutibilidade principalmente para valores superiores a $100 \text{ mg O}_2 \text{L}^{-1}$, mas levando em consideração a geração de resíduos e a principal faixa objetivada por esse trabalho os valores obtidos pelo método de Oxigênio Consumido apresentaram valores mais promissores para análise das amostras.

6. ANÁLISE DE CUSTOS

6.1. CUSTO DE ANÁLISE DE AMOSTRA

Nas Tabelas 12 e 13 são apresentados os custos relacionados a reagentes e consumíveis para a análise de concentração de oxigênio em $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, por DQO titulométrico, DQO colorimétrico e para Oxigênio Consumido, respectivamente.

Tabela 12 - Custo de reagentes e consumíveis para análise de DQO titulométrico e colorimétrico.

<i>Titulométrico</i>		<i>Colorimétrico</i>	
Material	Valor	Material	Valor
Dicromato de Potássio	R\$ 3,95/g	Dicromato de Potássio	R\$ 3,95/g
Ácido Sulfúrico	R\$ 0,04/mL	Ácido Sulfúrico	R\$ 0,04/mL
Sulfato de Prata	R\$ 7,84/g	Sulfato de Prata	R\$ 7,84/g
1,10 - Fenatrolina mohidratada	R\$ 26,00/g	Sulfato de mercúrio	R\$2,42/g
Sulfato de Ferro pentahidratado	R\$ 0,03/g		
Sulfato ferroso de amônio hexahidratado	R\$0,51/g		
Sulfato de mercúrio	R\$2,42/g		
Hidrogeno ftalato de potássio	R\$2,07/g		

O valor aproximado para o branco utilizado na análise do método colorimétrico é de aproximadamente R\$0,30 levando em consideração o volume total de 7,5 mL, tomando como base 2,5 mL de água, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL de solução ácida. Levando em consideração que seja o mesmo valor para cada amostra tem-se então que o custo para o método colorimétrico de R\$0,30 por via da amostra. Para o método titulométrico se tem esse mesmo valor de reagentes utilizados acrescido de aproximadamente 10 mL de sulfato ferroso amoniacal utilizados no branco tem-se um total

de R\$0,36 por amostra. Levou-se em consideração somente os valores dos reagentes utilizados pelos métodos testados.

Tabela 13. Custo de reagentes e consumíveis para análise de OC.

Oxigênio Consumido	
Material	Valor
Ácido sulfúrico	R\$ 0,04/mL
Oxalato de Sódio	R\$ 1,64/g
Permanganato de Potássio	R\$ 0,05/g

O valor aproximado da solução de permanganato utilizada no branco é de 5 mL, somando os 20 mL utilizados tanto de permanganato quanto de oxalato na reação de titulação reversa se tem o valor aproximado de R\$ 0,10 por amostra. Levou-se em consideração somente os valores dos reagentes utilizados pelo método testado.

6.2. CUSTOS NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS

Tabela 14 - Custos no tratamento de resíduos.

<i>Serviço</i>	<i>Custo</i>
Estação de tratamento de efluentes industriais	R\$0,96 / litro

Os valores obtidos para esse tratamento foi informado pelo CGTRQ da UFRGS localizado no campus do vale, não havendo diferenciação de custos para os diferentes métodos propostos por esse trabalho. O valor fica no custo de noventa e seis centavos por litro de resíduo. Levando em consideração a quantidade de resíduos gerados pelos métodos titulométricos e pelo método colorimétrico descrito neste trabalho, o método colorimétrico se destaca pois, gera um volume menor de resíduos

7. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados por esse trabalho mostram que deve-se ter precaução a respeito dos valores obtidos para demanda química de oxigênio para baixos valores ($\leq 50 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), dependendo do método utilizado para a determinação. Porém o método descrito na norma técnica NBR 10739/1989 obteve resultados satisfatórios para análise de quantidade de oxigênio consumido em meio ácido, em água de rio. A utilização dos resultados para análise de potencial poluidor de um efluente deve ser visto com precaução. A baixa precisão dos resultados para valores baixos de DQO, as diversas fontes de erro podem gerar resultados duvidosos.

Deve-se levar em consideração também os resíduos gerados pelos métodos clássicos de análise do DQO, pois os métodos utilizados nesse trabalho vão contra a Química Verde, a proposta de utilizar a técnica de carbono orgânico total deve-se ser avaliada como alternativa mais verde, pois os volumes de reagentes são menores e menos agressivos para o meio ambiente. Entre as outras propostas discutidas no corpo do texto, há custos com equipamentos e treinamento de usuários capazes de operar estes, o que pode ser uma dificuldade na realidade dos laboratórios.

No entanto, a metodologia utilizando o permanganato de potássio na titulação reversa a quente proposta neste trabalho foi satisfatória e sem a necessidade de custos adicionais com equipamentos, teve boa reprodutibilidade e de fácil preparação de amostras, utilizando os dados do COT, obteve-se uma maior precisão dos resultados de miligramas de oxigênio para amostra real, onde pode se verificar a remoção da matéria orgânica, ou seja, o quanto de matéria orgânica presente na água foi oxidada e medida pela metodologia proposta, os valores obtidos na comparação COT/OC ficaram próxima a unidade indicando que é possível a substituição do método clássico pelo COT.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbicos. Engenharia Sanitária e Ambiental. V. 11, n. 4, p. 295-304, 2006.

ASTM D6238/98. Disponível em www.astm.org

BADO, C.; PERCIO, J. E.; LINDINO, C. A. A demanda química de oxigênio: questionamentos. Revista Analytica. N. 62, p. 44-52, 2013.

BAUMANN, F.J. Dichromate reflux chemical oxygen demand: A proposed method for chloride correction in highly saline wastewaters. Anal. Chem., v.46, p 1336-1388, 1974

BISUTTI, I.; HILKE, I.; RAESSLER, M. Determination of total organic carbon - an overview of current methods. Trends in Analytical Chemistry, v. 23, n. 10-11, p. 716-726, 2004.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10739: Águas - Determinação de oxigênio consumido - Método do permanganato de potássio. Setembro, 1989.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa nacional de saneamento básico 2008,

BROWN, R. M.; McCLELLAND, N. I.; DEININGER, R. A.; TOZER, R. G. “A water quality index- do we dare?” Water and Sewage Works. 117, 10, p. 339-343, 1970.

BUENO, R. F. Comparação entre o método colorimétrico e titulométrico na determinação

da DQO através de análises efetuadas em esgoto doméstico e efluentes industriais. DAE. V. 181, n. 1454, p. 4-11, 2009.

CONFERÊNCIA PAN-AMERICANA SOBRE SAÚDE E AMBIENTE NO DESENVOLVIMENTO HUMANO SUSTENTÁVEL (COPASAD). Plano Nacional de Saúde e Ambiente no Desenvolvimento Sustentável. Brasília: Ministério da Saúde, 1995.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E.; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st edition. Washington, 2005. Method 5220 D - Closed Reflux, Colorimetric Method.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E.; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st edition. Washington, 2005. Method 5310 B - Combustion-Infrared Method.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E.; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st edition. Washington, 2005. Method 5220 C - Closed Reflux, Titrimetric Method.

IAP - Instituto Ambiental do Paraná. Monitoramento da qualidade das águas dos reservatórios do estado do Paraná, no período de 1999 a 2004. Curitiba, 2004. 13p.

MA, C.; TAN, F.; ZHAO, H.; CHEN, S.; QUAN, X. Sensitive amperometric determination of chemical oxygen demand using Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ composite electrode. Sensors and Actuators B: Chemical, 155, 114-119, 2011

Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357. 17 de março de 2005.

MITCHELL, M. K.; STAPP, W. B. Field Manual for Water Quality Monitoring. 3^a Edition, 2000.

MU, Q.; LI, Y.; ZHANG, Q.; WANG, H. TiO₂ nanofibers fixed in a microfluidic device for rapid determination of chemical oxygen demand via photoelectrocatalysis. Sensors and

Actuators B: Chemical, 155, 804-809, 2011.

REBOUÇAS, A. C. Panorama da água doce no Brasil. In: REBOUÇAS, Aldo da Cunha (Org.). Panorama da degradação do ar, da água doce e da terra no Brasil. São Paulo: IEA/USP; Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 1997. p. 59-107.

SCHUMACHER, B.A. Methods for determination of Total Organic Carbon (TOC) in soils and sediments. Las Vegas: US. Environmental Protection Agency, 2002.

SILVA, C. R.; CONCEIÇÃO, C. D.C.; BONIFACIO, V. G.; FATIBELLO FILHO, O. TEIXEIRA, M. F. S. Determination of the chemical oxygen demand (COD) using a copper electrode: a clean alternative method. J Solid State Electrochem., 13, 665-669, 2009.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A.. Princípios de ANÁLISE INSTRUMENTAL. 5. ed. San Diego: Harcourt, 1998.

VOGEL, A.I. A text-book of quantitative inorganic analysis. 3.ed. London: Longman, p. 1261,1971.

VOGEL, F. et al., The mean oxidation number of carbon (MOC) - usefull concept for describing oxidation processes. Water Research, v. 34, p. 2689-2702, 2000.

ZUCCARI M. L.; GRANER A. F.; LEOPOLDO R. L. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo. Energia e Agricultura. Botucatu. V. 20, p. 69-82, 2005.