

DETERMINAÇÃO DE DQO DE ALTO TEOR: ABORDAGEM DIDÁTICA E APLICAÇÕES PRÁTICAS DO MÉTODO PADRÃO

MAICON OLIVEIRA LUIZ¹; JULIA AMARAL GUIDO²; FERNANDO MACHADO MACHADO³;

RUBIA FLORES ROMANI⁴:

¹Universidade Federal de Pelotas – maicon.oliveiraaluz@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – juliaguidodesign@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – fernando.machado@ufpel.edu.br

⁴Universidade Federal de Pelotas – fgrubia@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) representa a medida da quantidade do agente oxidante químico necessário para degradar a matéria orgânica de uma amostra (DO CARMO, 2021). O método de espectrometria em refluxo fechado, baseia-se na oxidação de matéria orgânica e inorgânica pela redução de dicromato de potássio, em meio ácido e na presença de um catalisador, digerido à temperatura elevada. O material orgânico é oxidado e o Cr_6^+ reduzido a Cr_3^+ nas mesmas proporções.

Posteriormente a determinação ocorre no comprimento de onda 600 nm para alto teor ($50 - 800 \text{ mg.O}_2\text{.L}^{-1}$), em que a coloração alaranjada muda gradualmente para verde, onde a absorbância de dicromato é aproximadamente zero. O método de refluxo fechado, minimiza o consumo de reagentes, utiliza menor espaço para os equipamentos e volumes de amostras, apresentando vantagem nos custos operacionais e descarte de reagentes (DE MORAES, 2022).

Diante disso, o objetivo da atividade foi descrever o método padrão para determinação de DQO de alto teor, pelo método de refluxo fechado, conforme descrito pela norma D1252-06 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2020).

2. ATIVIDADES REALIZADAS

2.1 Materiais e reagentes utilizados

A Tabela 1 apresenta os materiais utilizados para realização do procedimento padrão para a determinação da DQO.

- Bloco digestor;	- béquer 50, 100, 250 mL;
- Espectrofotômetro;	- balões volumétricos de 10, 100, 200, 1000 mL;
- Balança com precisão de $\pm 0,0001 \text{ g}$;	- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 10, 25 mL;
- Estufa;	- Frascos para digestão (tubos de ensaio, de borossilicato, com vedação de PTFE);
Capela de exaustão;	- Estante para frascos de digestão de amostra de 12,5 mL.

- Pipetadora automática ajustável 5000 μm ;	
--	--

Tabela 1: quadro de materiais utilizados para o procedimento de determinação de DQO.

Para a preparação das soluções-padrão, foram utilizados reagentes de pureza analítica, sendo eles: ácido sulfúrico (H_2SO_4), dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), sulfato de prata (Ag_2SO_4), sulfato de mercúrio (HgSO_4) e biftalato de potássio ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$), conforme os procedimentos descritos no Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater (APHA, AWWA E WEF, 2017).

2.2 Preparo das soluções-padrão

Solução padrão de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – 200 mL: Secar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em estufa à 103°C por 2 horas, após retirada, acondicionar imediatamente no dessecador. Em um béquer limpo e seco, pesar 2,0432 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e adicionar 35,4 mL de H_2SO_4 concentrado e 6,66 g de HgSO_4 . Após dissolver, transferir para um balão volumétrico de 200 mL e completar com água destilada. Acondicionar em frasco âmbar devido a fotodegradabilidade.

Solução padrão de H_2SO_4 + sulfato de prata (Ag_2SO_4): Adicionar (Ag_2SO_4), cristal ou pó, ao ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), na proporção de 5,5 g de Ag_2SO_4 /Kg de H_2SO_4 (10,12 g/L de ácido).

2.3 Preparo da solução-padrão de biftalato de potássio ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$) e curva de calibração

Triturar levemente $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ e secar à $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ por 2 horas. Dissolver 0,851 g de $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ em água ultrapura e diluir para 1000 mL. O biftalato de potássio tem valor teórico de DQO de 1,176 mg de O_2 /mg e a solução padrão valor teórico de DQO de 1000 mg/L de O_2 . Esta solução é estável até 90 dias, quando refrigerada e na ausência de crescimento biológico visível.

Utilizando balão de 50 mL, diluir as seguintes quantidades (Tabela 2) da solução padrão de $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$, em triplicata, a fim de obter valores teóricos de DQO.

Solução Padrão $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (mL)	DQO (mg/L)
2,5	50
5	100
10	200
20	400
30	600
40	800

Tabela 2: diluições para a curva padrão de biftalato de potássio.

Fonte: Adaptado de ASTM, 2020.

É necessário preparar uma amostra somente com água destilada (branco), para descontar o valor da DQO da água destilada utilizada no prepara das soluções/reações. Após diluição, levar as amostras e o branco ao bloco digestor pré aquecido à 150°C por 2 horas, deixando resfriar em temperatura ambiente e logo após realizar a leitura em espectrofotômetro a 600 nm. Plotar a curva padrão, através de um gráfico de dispersão com linha de tendência, a fim de obter a equação da reta. A série corresponde a absorvância real (absorvância-branco) no

eixo y e os valores teóricos de DQO no eixo x, gerando assim uma reta crescente, que posteriormente será utilizada para a obtenção dos valores de DQO das amostras em mg/L.

2.4 Análise das amostras de efluentes e obtenção dos valores de DQO (mg/L)

Preparar os frascos da digestão (Figura 1) com 1,5 mL de solução digestora ($K_2Cr_2O_7$) e, lentamente pelas paredes, adicionar 3,5 ml de solução padrão de $H_2SO_4 + Ag_2SO_4$. Adicionar ao frasco 2,5 mL de amostra. Deixar o tubo de ensaio aberto até que seja colocado no digestor, para evitar a liberação dos compostos orgânicos voláteis (Figura 1A). Preparar triplicata.

Fechar hermeticamente o tubo e inverter cuidadosamente para homogeneização do meio reacional (Figura 1B), após, colocar os tubos no bloco digestor pré-aquecido a 150 °C, manter por 2 horas e esfriar a temperatura ambiente. Faz-se necessária a preparação de um branco (triplicata) usando o volume de água destilada igual ao da amostra. A concentração de DQO será determinada no espectrômetro, após a digestão, em 600 nm.

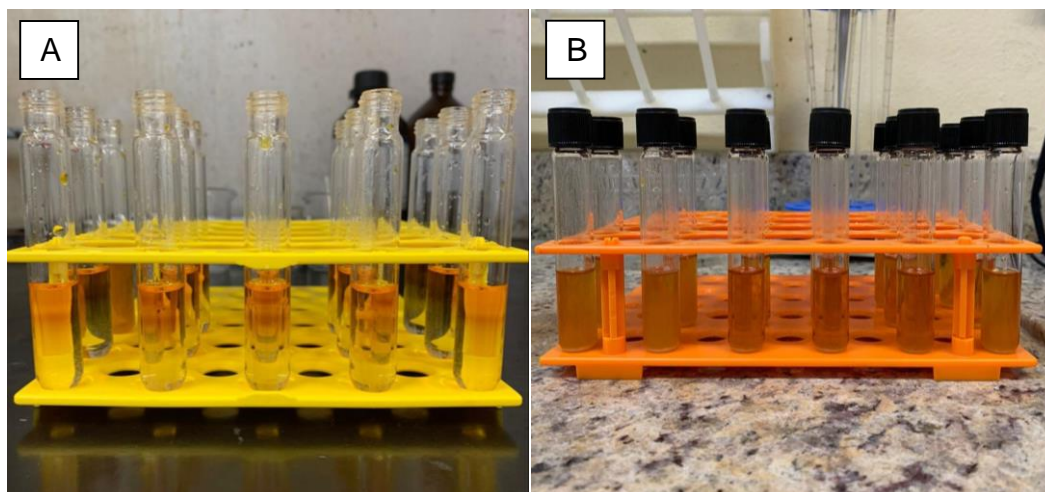


Figura 1: A) preparação dos frascos de DQO em capela, mantendo-os abertos, até que sejam levados à digestão. B) solução digestora após homogeneização reacional, antes de ser levada à digestão por 2 horas/150 °C.

Fonte: Autoria própria.

A obtenção dos valores de DQO em mg/L é realizada conforme Equação 1, obtida através da curva padrão de biftalato de potássio:

$$DQO\left[\frac{mg}{L}\right] = a \times x + b \quad \text{Equação 1}$$

Sendo

a: constante da curva analítica de DQO (coeficiente angular da reta de ajuste);

b: constante da curva analítica de DQO (coeficiente linear da reta de ajuste);

x: absorbância lida no espectrofotômetro.

Se a diluição da amostra de efluente se fez necessária para a análise, devido à alta carga orgânica (ultrapassando 800 mg/L de DQO), é preciso multiplicar o resultado obtido na equação pela quantidade de vezes que o efluente foi diluído.

Interferências espectrofotométricas podem ocorrer se a turbidez for precipitada em sais, que são muito coloidais e se depositam em um período

razoável de tempo. Para isso, a centrifugação pode ser usada, para aumentar a velocidade de sedimentação dos sais.

O método utilizado pode sofrer com algumas outras interferências, como: os resultados de DQO sofrerão interferência para amostras com valores superiores a 1000 mg.L⁻¹Cl; íons cloreto superiores a 40.000 devem ser removidos. O excesso de cloretos pode por um lado exercer DQO devido à formação de cloro, mas pode por outro precipitar com o catalisador e formar AgCl, diminuindo assim a capacidade de oxidação durante o teste (AQUINO, SILVA E CHERNICHARO, 2006). Utiliza-se, para isso, o sulfato de mercúrio (HgSO₄), assim, os íons mercúrio (Hg₂⁺) (proveniente do sal) fazem o controle das interferências do cloreto.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação do método padrão para a determinação de DQO de alto teor é essencial para garantir a precisão e a confiabilidade dos resultados em análises ambientais. Ao longo deste estudo, foi possível compreender a importância de seguir rigorosamente os procedimentos técnicos, desde o preparo das amostras até a interpretação dos resultados, para garantir a correta quantificação da carga orgânica presente nas amostras analisadas.

Além disso, o processo de ensino-aprendizagem foi enriquecido pela prática deste método em um ambiente didático, permitindo que os alunos adquirissem tanto conhecimentos teóricos quanto habilidades práticas essenciais para futuras atuações profissionais.

Ressalta-se a importância do uso de EPI. O manuseio deve ser realizado em capela, devida à toxicidade de H₂SO₄, HgSO₄ e Ag₂SO₄. O processo de análise gera resíduos com risco químico, que precisam de disposição correta conforme plano de gerenciamento de resíduos do laboratório onde for realizado.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. **American Public Health Association**, Washington DC, e. 23, 2017.

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 anaeróbios. **Eng. Sanit. Ambient.** Rio de Janeiro, v. 11, e. 4, 2006.

ASTM. D1252-06(2020) – Standard Test Methods for Chemical Oxygen Demand (COD) of Water. **ASTM**, West Conshohocken, 2020.

DE MORAES, A. S. B. **Correlação entre os três métodos de quantificação de matéria orgânica: demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio e carbono orgânico total, para análise de biofertilizantes derivados de biodigestão anaeróbia**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Química Bacharelado, Universidade Federal do Ceará.

DO CARMO, J. U. **Uma revisão crítica sobre os métodos analíticos para a determinação da demanda química de oxigênio (DQO)**. 2021. Trabalho de Conclusão do Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.