

III-511 - PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA A ANÁLISE DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO, COM DIGESTÃO POR REFLUXO FECHADO, VISANDO A REDUÇÃO DO VOLUME DOS RESÍDUOS GERADOS

Carine Helena Molz ⁽¹⁾

Licenciada em Química pela ULBRA. Técnica da CORSAN-RS. Mestranda em Engenharia Civil no PPGE/UNISINOS.

Ândrea Aline Rosa de Souza

Engenheira Civil e de Segurança do Trabalho pela UNISINOS. Técnica da CORSAN-RS. Mestre em Engenharia Civil pelo PPGE/UNISINOS.

Luciana Paulo Gomes

Engenheira Civil, Mestre e Doutora em Engenharia Civil. Professora titular da UNISINOS. Coordenadora do Sistema de Gestão Ambiental da UNISINOS. Vice-Presidente do Comitesinos.

Luis Alcides Schiavo Miranda

Químico Industrial pela UFSM. Mestre em Ciência dos Alimentos pela UFSC. Doutor em Ciências pela UFRGS. Pós-doutor em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo IPH/UFRGS. Professor do PPGE/UNISINOS.

Endereço ⁽¹⁾: Rua Kansas, 103 – Central Park - Canoas - RS - CEP: 92323-110 - Brasil - Tel: (51) 93189813 - e-mail: camolz@bol.com.br

RESUMO

A demanda química de oxigênio (DQO) é muito utilizada nos laboratórios de controle de qualidade de águas, pois é um indicador rápido para indicar a disponibilidade do carbono em águas. O presente trabalho foi realizado no Laboratório Central de Esgotos da CORSAN (LABCES), em Canoas, RS. A pesquisa propôs alternativas para diminuir o volume dos resíduos gerados durante a análise da DQO, além da construção de uma Curva de Calibração baseada nessa redução e a determinação dos limites de determinação e quantificação do método proposto (LDM e LQM). Foram testados diferentes comprimentos de onda, caminhos óticos e concentrações da solução padrão de dicromato de potássio. Obteve-se uma diminuição de 16,66% em volume, na geração de resíduos, substituindo-se a cubeta de 25 mm pela de 10 mm. Foram construídas duas curvas, uma de 0 a 100 mg/L, utilizando solução padrão de dicromato de potássio 0,0208N em comprimento de onda 446 nm; a outra de 100 a 1.000 mg/L utilizando solução padrão de dicromato de potássio 0,208N em comprimento de onda 600 nm. O LDM calculado para o método foi 10 mg/L e o LQM foi 25 mg/L.

PALAVRAS-CHAVE: DQO, Curva de Calibração, redução de resíduos químicos, LDM, LQM.

INTRODUÇÃO

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um parâmetro utilizado para dimensionar o nível de contaminação das águas, tanto naturais quanto residuárias, através da estimativa da quantidade de oxigênio necessária para a degradação de amostras de diferentes águas.

A resolução CONAMA 357/05 não referencia o parâmetro de DQO na lista de classificação dos corpos hídricos, porém no estado do Rio Grande do Sul, a resolução CONSEMA 128/2006 determina que o limite de emissão de DQO ocorra em função da vazão de lançamento, variando entre 150 e 400 mg/L O₂.

De acordo com o Método 5520D do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005), a determinação da DQO envolve a digestão da amostra numa temperatura de 150 °C, em sistema fechado, com solução padrão de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em meio fortemente ácido (H₂SO₄/Ag₂SO₄) e posterior detecção espectrofotométrica. Para evitar a interferência dos cloretos, encontrados em concentrações consideráveis nas águas residuárias, é feita a adição de sulfato de mercúrio (HgSO₄). Este procedimento apresenta vantagens por ser relativamente barato, fácil de purificar e utilizar padrão primário capaz de oxidar completamente a maioria dos compostos orgânicos. Porém, apresenta como inconvenientes a geração dos resíduos de cromo e mercúrio. Atualmente, este método não é aceito pela FEPAM, o órgão ambiental do RS.

A metodologia atualmente aceita pelo órgão fiscalizador consome um volume maior de reagentes, se comparado com a metodologia proposta, além de exigir o uso de água de resfriamento e maior consumo de energia elétrica. A utilização de metodologias mais enxutas em laboratórios de análise vem de encontro à necessidade da redução da quantidade de resíduos gerados, buscando reduzir os impactos ao meio ambiente e o consumo dos reagentes utilizados.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo comprovar a aplicabilidade da determinação da DQO por refluxo fechado, em águas naturais e residuárias, visando o aprimoramento do Método 5520D do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005) e a redução dos resíduos produzidos durante o ensaio.

METODOLOGIA

Esse estudo foi baseado no Método 5520D do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005). Os ensaios foram realizados no Laboratório Central de Análises de Esgotos da CORSAN (LABCES), localizado em Canoas, RS.

O LABCES, visando adaptar os métodos consagrados na literatura às condições de trabalho existentes, alterou proporcionalmente algumas quantidades de reagentes utilizados no Método 5520D, a fim de possibilitar a utilização da cubeta de 25 mm, ao invés da cubeta de 10 mm recomendada, aumentando desta forma o caminho óptico, e, conseqüentemente, o valor da absorbância da amostra no momento da leitura.

Desta forma, a primeira etapa do estudo consistiu na redução e adequação dos volumes de amostra, solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ e solução ácida utilizados na análise às quantidades propostas pelo *Standard Methods*, conforme apresentado na Tabela 1, além da substituição da cubeta utilizada para as leituras em espectrofotômetro, resultando na construção de uma nova curva de calibração para o equipamento.

Tabela 1: Comparação entre os volumes indicados pelo *Standard Methods* e os utilizados no LABCES.

Local	Frasco digestão (mm)	Volume amostra (mL)	Volume Padrão (mL)	Volume Solução ácida (mL)	Volume Total (mL)	Cubeta utilizada (mm)
LABCES	16 x 100	3,0	1,8	4,2	9,0	25
Standard Methods	16 x 100	2,5	1,5	3,5	7,5	10

As curvas foram construídas utilizando a solução padrão de biftalato de potássio (KHP), em diferentes concentrações. Para a curva de baixas concentrações trabalhou-se com variação de 0 - 100 mg/L de KHP, enquanto que, para a curva de altas concentrações, utilizou-se a variação de 100 - 500 mg/L de KHP. Para a digestão por refluxo fechado, foi utilizado um bloco digestor VELP e para as leituras, um espectrofotômetro HACH modelo DR 2010.

Salazar *et al.* (2008), validaram suas curvas de calibração para determinação de DQO em baixas e altas concentrações utilizando uma solução com 0,1 eq/L de $K_2Cr_2O_7$ para baixas concentrações e 1,0 eq/L para altas concentrações, mantendo uma relação de 1:10. Nesta pesquisa apesar dos diferentes comprimentos de onda e concentrações das soluções padrões de $K_2Cr_2O_7$, manteve-se a mesma relação de 1:10.

A segunda etapa da pesquisa consistiu na modificação da concentração de solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ conforme recomendação do Método 5520D, com a construção de uma nova curva de calibração. A Tabela 2 compara as concentrações de $K_2Cr_2O_7$ utilizadas no LABCES com as propostas pelo *Standard Methods*.

Tabela 2: Comparação das concentrações de solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ utilizadas no LABCES com as propostas pelo *Standard Methods*.

Local	$K_2Cr_2O_7$ (curva 100-500 mg/L)	$K_2Cr_2O_7$ (curva de 0-100 mg/L)
LABCES	0,250 N	0,025 N
Standard Methods	0,208 N	-

A terceira etapa foi proposta visando a diminuição do número de repetições de análises ocorridas no LABCES, em função de diluições erradas, que extrapolam o limite máximo da curva de calibração. Para isto, foi testada a ampliação da curva de calibração para altas concentrações de 500 mg/L para 2000 mg/L de KHP, verificando-se a sensibilidade da curva criada na segunda etapa.

Na quarta etapa foram testados diferentes comprimentos de onda no espectrofotômetro, com valores baseados em procedimentos propostos pelos fornecedores dos equipamentos e reagentes utilizados (Hach e Merck), a fim de definir o melhor espectro, ou seja, aquele que obtivesse a melhor linha de tendência e o valor de R^2 mais próximo de um, sendo aceito o intervalo de 0,95 a 1,05, na curva de calibração construída.

Todas as curvas foram construídas utilizando triplicatas dos padrões de KHP, que tiveram a digestão e leitura realizadas em dias diferentes, a fim de garantir a repetibilidade e reprodutibilidade do método. Para cada via realizada foi produzido um novo padrão de KHP.

Na quinta etapa foram determinados os limites de detecção e quantificação do método proposto (LDM e LQM). O LDM varia em função da amostra e representa a mais baixa concentração da substância que possa ser detectada dentro de um limite de confiança em um determinado experimento. O LQM está relacionado com uma concentração que produza sinal suficientemente maior do que o branco e que seja detectado dentro de níveis específicos, durante condições de operação de rotina (CORSAN, 2007). Dentro deste contexto, para a validação de um método analítico é recomendado um mínimo de sete replicatas para a determinação do LDM e LQM (PEREZ, 2010).

Para a determinação do LDM e LQM foram realizadas sete leituras de padrões de 40 mg/L produzidos em diferentes dias e utilizando diferentes soluções estoque para a sua produção. Para o cálculo, foram utilizadas as equações 1, 2 e 3, propostas pela CORSAN (2007), com base no procedimento de validação de métodos analíticos do INMETRO.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad \text{eq. (1)}$$

Onde: s = desvio padrão amostral
 n = nº total de determinações
 x_i = resultado obtido em cada leitura
 \bar{x} = média dos valores lidos

$$\text{LDM} = 3,14 \times s \quad \text{eq. (2)}$$

Onde: **LDM** = Limite de Quantificação do Método
 s = desvio padrão amostral
 3,14 = valor para distribuição “t Student” unilateral com 6 graus de liberdade e nível de confiança de 99%.

$$\text{LQM} = 2,5 \times \text{LDM} \quad \text{eq. (3)}$$

Onde: **LQM** = Limite de Quantificação do Método
 2,5 = relação entre LDM e LQM, segundo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira etapa obteve-se uma diminuição de 16,66 % (volume/volume) em relação ao uso de $K_2Cr_2O_7$ e da solução ácida (H_2SO_4/Ag_2SO_4), através da substituição da cubeta de 25mm por uma de 10mm, com volume e

espessura de parede menor. Segundo Moraes *et al.* (2003) a tentativa de aumentar o caminho óptico da cubeta com a finalidade de melhorar a sensibilidade da metodologia é impossibilitada pela alta concentração de íons interferentes (SO_4^{2-} , Ag^+ e Hg^{2+}) nas amostras.

Com isto, ocorreu a diminuição do volume de reagentes utilizados durante a análise sem a perda da sensibilidade do método, além do decréscimo do volume de resíduos perigosos gerados, os quais precisam ser adequadamente acondicionados e dispostos.

Na segunda etapa, quando a concentração de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ passou de 0,250N para 0,208N, obteve-se uma redução de 16,66% em massa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. O uso de curvas diferenciadas para concentrações baixas e altas de DQO não é proposto pelo Standard Methods, no entanto, durante os testes realizados, a solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e o comprimento de onda propostos na literatura (0,208N e 600 nm, respectivamente) não se mostraram eficientes para baixas concentrações de DQO (0-100 mg/L), conforme apresentado pela figura 01.

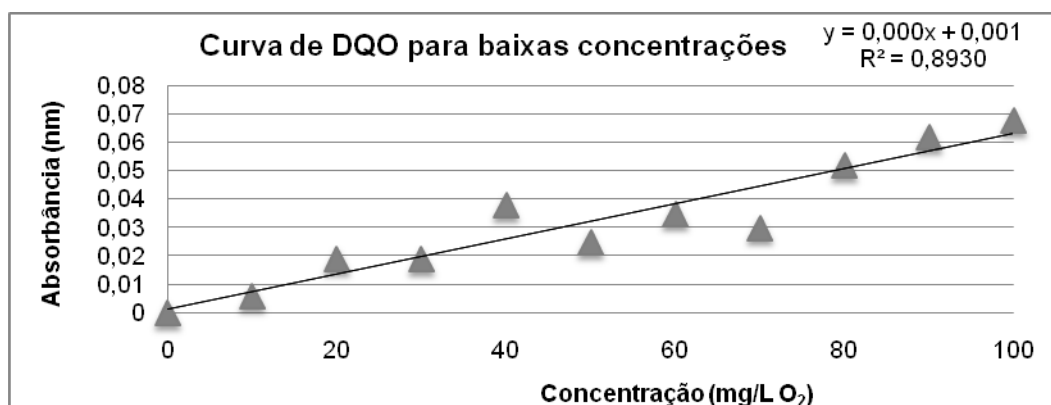


Figura 1: Construção da curva de DQO para baixas concentrações utilizando solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,208 N e comprimento de onda 600 nm.

Pode-se observar, que o valor de R^2 encontrado na linha de tendência ficou fora do intervalo aceitável, abaixo de 0,95, e que o método proposto não obteve sensibilidade suficiente para as determinações. Para resolver esse problema aplicou-se a mesma metodologia utilizada anteriormente pelo LABCES e comprovada por Salazar *et al.* (2008), com a construção da curva de calibração de baixas concentrações, utilizando uma solução padrão 10 vezes mais diluída que a solução padrão utilizada na curva de altas concentrações.

Na terceira etapa, foi testada a ampliação da curva de calibração para altas concentrações de DQO visando a redução do retrabalho devido as diluições erradas, e conseqüentemente, o consumo de reagentes e a geração de resíduos. Verificou-se que o método não apresentou sensibilidade para concentrações superiores a 1000 mg/L de KHP, no comprimento de onda de 600 nm, fato comprovado pelos valores incoerentes de absorbância encontrados nas leituras dos padrões.

Na quarta etapa, foram testados os comprimentos de onda de 600 nm, 620 nm e 645 nm na construção da curva de DQO para altas concentrações e, 420 nm e 445 nm, para baixas concentrações, conforme indicação da literatura e fornecedores de equipamentos para determinação espectrofotométrica de DQO. Foram plotados gráficos com as leituras dos padrões de KHP obtidas em cada comprimento de onda, determinando-se a linha de tendência de cada curva e o R^2 , o qual foi determinante para a escolha do comprimento de onda ideal, segundo o critério estabelecido anteriormente.

Verificou-se que a curva de calibração para baixas concentrações teve melhor comportamento no comprimento de onda de 446 nm e, para alta concentração, em 600 nm. Após a escolha do comprimento de onda ideal, foram realizadas leituras de triplicatas de cada concentração de KHP, sendo as médias utilizadas para a construção das curvas, conforme as figuras 2 e 3.

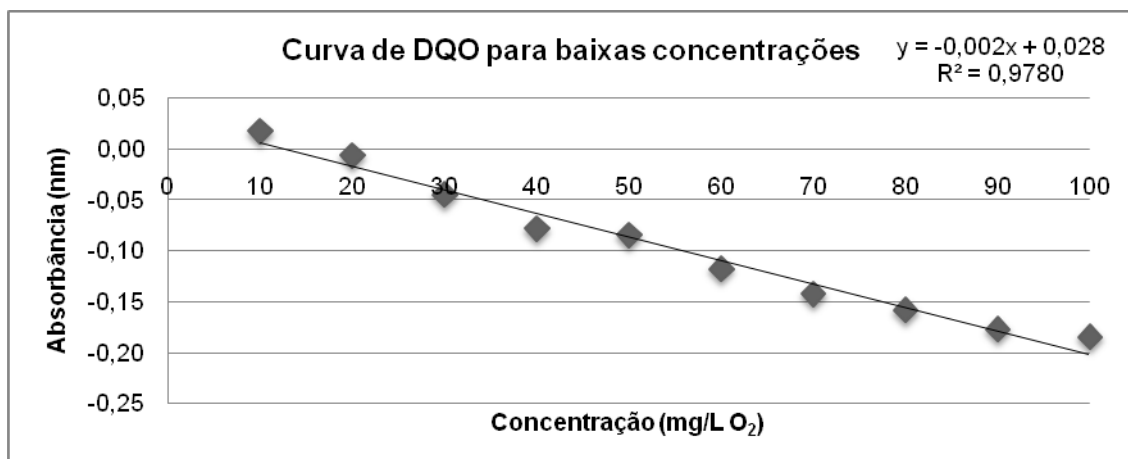


Figura 2: Construção da curva de DQO para baixas concentrações utilizando solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ 0,0208 N e comprimento de onda 446 nm.

Teoricamente, a curva de DQO para baixas concentrações deveria ser negativa, uma vez que a quantidade de íon dicromato em excesso na determinação corresponde à quantidade de íon livre, que é inversamente proporcional à concentração do padrão inicial. Desta forma, o coeficiente angular da curva de calibração de DQO para baixas concentrações apresenta-se negativo (SALAZAR, *et al.*, 2008). Acredita-se que a absorbância positiva obtida na concentração de 10 mg/L O_2 esteja relacionada à sensibilidade insuficiente desse método para concentrações muito baixas.

Conforme o *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 2005), a sensibilidade do método é estimada para concentrações superiores a 50 mg/L, porém, durante a pesquisa, a curva de calibração apresentou bom comportamento para valores maiores que 20 mg/L, com um $R^2 > 0,95$. Desta forma, optou-se por manter esses valores e realizar a determinação dos Limites de Detecção e Quantificação para esta metodologia.

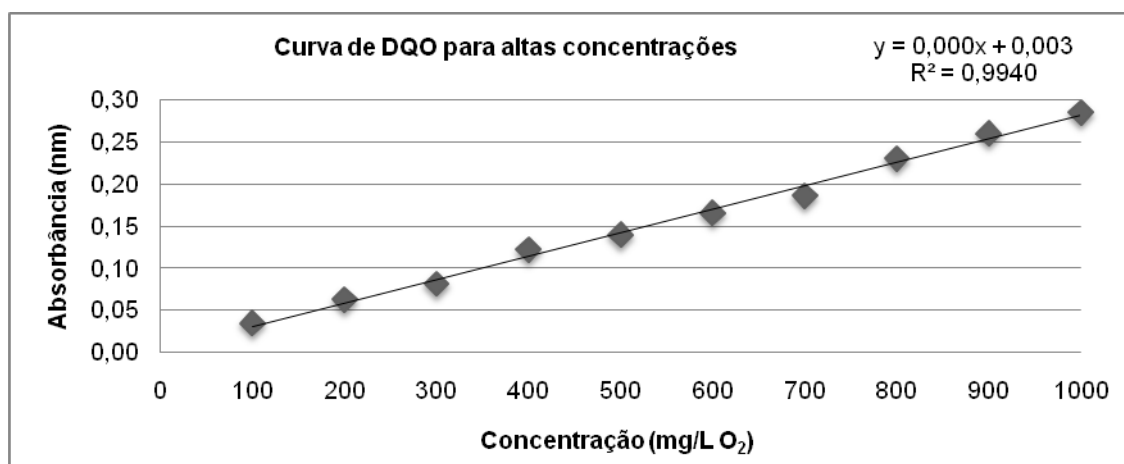


Figura 3: Construção da curva de DQO para baixas concentrações utilizando solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ 0,208 N e comprimento de onda 600 nm.

Na figura 3 verificou-se que houve uma boa resposta do método às concentrações e comprimento de onda testados, o que pode ser comprovado pelo valor de R^2 apresentado, confirmando a indicação do *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 2005).

Na quinta etapa foram testadas soluções padrão de KHP nas concentrações de 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L e 60 mg/L, a fim de verificar o limite de detecção dessa metodologia, ou seja, a solução padrão de menor concentração que apresentasse o melhor desempenho. Nesta pesquisa a solução que apresentou melhor

reprodutibilidade foi a de 40 mg/L. Na tabela abaixo são apresentados os valores encontrados nas leituras da solução padrão de KHP de 40 mg/L durante a determinação do LDM e LQM.

Tabela 3: Valores obtidos na determinação do LQM e LDM utilizando solução padrão de KHP de 40 mg/L na curva de DQO para baixas concentrações utilizando solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ 0,0208 N e comprimento de onda 446 nm.

Data análise	Leitura	Absorbância amostra (nm)	Absorbância branco (nm)	Resultado final (mg/L)
03/05	1	0,128	0,185	37
03/05	2	0,129	0,185	37
03/05	3	0,151	0,205	36
10/05	4	0,140	0,205	41
10/05	5	0,138	0,205	42
10/05	6	0,136	0,205	42
10/05	7	0,155	0,228	44

Aplicando as leituras encontradas na Tabela 3, nas equações 1, 2 e 3, foram determinados os valores para o LDM e LQM. Desta forma, verificou-se que a metodologia proposta apresenta sensibilidade de detecção do método (LDM) superior a 10 mg/L e a sua quantificação (LQM) superior a 25 mg/L. Assim, ficou estabelecido que resultados menores que 10 mg/L deverão ser expressos como "ND - não detectado" e os valores situados entre 10 mg/L e 25 mg/L, como "< LQM - menor que LQM".

CONCLUSÕES

Verificou-se que a proposta de aprimoramento do método aplicado no LABCES pela mudança na concentração da solução padrão de dicromato de potássio utilizada no Método 5520D do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, acarretou em uma minimização de 16,66% em massa de dicromato de potássio e decréscimo de 16,66% em volume, na geração de resíduos perigosos, pela substituição da cubeta de 25 mm pela cubeta de 10 mm, sem modificar a sensibilidade na determinação do método.

Para a construção da curva de DQO para baixas concentrações foi utilizada solução padrão de dicromato de potássio 0,0208N e comprimento de onda de 446 nm. Para as altas concentrações, foi utilizada solução padrão de dicromato de potássio 0,208N e comprimento de onda de 600 nm.

A ampliação da curva de DQO para altas concentrações de 500 mg/L para 1.000 mg/L irá facilitar o trabalho do analista, diminuindo a necessidade de diluições, e, conseqüentemente, a incerteza e o erro do método, além de diminuir o retrabalho e o consumo de reagentes.

O LDM encontrado para o método proposto foi 10 mg/L e o LQM, 25 mg/L.

Desta forma, conclui-se que a metodologia proposta para a determinação da DQO pelo método colorimétrico por refluxo fechado trouxe ganhos ambientais e melhoria na precisão do método do LABCES, comprovando a necessidade da busca contínua por novas alternativas para a melhor gestão dos resíduos de laboratório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21 th edition. New York: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. 2005. 1600p.
2. 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. In: Eng. Sanit. Ambient., Vol.11, n.4, out/dez 2006, p. 295-304.
3. CORSAN. PGQ013: Procedimento para cálculo do limite de detecção do método (LDM) e limite de quantificação do método (LQM). Revisão 3. CORSAN: maio 2007.
4. INMETRO. DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre validação de métodos analíticos. Coordenação geral de acreditação. Revisão 03. INMETRO: fev. 2010.

5. MORAES, E. M.; PAIM, A.P.S.; ZAIAT, M.; REALI, M.A.P. Determinação da DQO em águas com baixas concentrações de matéria orgânica. In: Eng. Sanit. e ambient., vol. 8, n° 3, jul/set. 2003, p 183-186.
6. SALAZAR, R.F.S.; CARROCI, J.S.; ANDRADE, T.K.; ALVES, A.; GUIMARÃES, O.L.C.; IZÁRIO FILHO, H.J. Validação e calibração de metodologia para determinação da demanda química de oxigênio (DQO) por análise comparativa. VIII Encontro Latino Americano de Pós Graduação, Anais... São José dos Campos, 2008.
7. PEREZ, M.Â.F. Validação de métodos analíticos: Como fazer? Por que ela é importante? Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens, volume 22, nº3, jul/ag/set. 2010. In: <http://www.cetea.ital.org.br/informativo/v22n3/v22n3_artigo2.pdf>, acesso em: maio 2011.