

Comparação entre o método colorimétrico e titulométrico na determinação da DQO através de análises efetuadas em esgoto doméstico e efluentes industriais

COMPARISON BETWEEN THE TITRIMETRIC AND COLORIMETRIC METHODS IN DETERMINATION OF COD THROUGH ANALYSES MADE IN DOMESTIC SEWER AND INDUSTRY EFFLUENTS

Rodrigo de Freitas Bueno

Bacharel em Biologia. Especialista em Engenharia de Controle da Poluição Ambiental pela Faculdade de Saúde Pública da USP. Mestrando em Saúde Pública pela Faculdade de Saúde Pública da USP (FSP/USP).

Endereço: Rua Belo Jardim, 118, Pirituba, São Paulo - SP
Cep: 05159-200

e-mail: rodfrei@hotmail.com

Entrada: 24/4/2009 Aprovação: 22/6/2009

RESUMO

Objetiva-se, aqui, a comparação dos resultados de testes laboratoriais dos métodos colorimétrico e titulométrico para determinação da DQO em esgoto doméstico e efluentes industriais, onde, atualmente há uma grande desconfiança em relação aos resultados obtidos pela análise colorimétrica quando comparado à titulométrica. O estudo apresenta, ainda, um levantamento de custo da análise e uma discussão crítica sobre a questão ambiental dos resíduos gerados em ambos os métodos. Os valores de DQO obtidos com a metodologia colorimétrica não foram significativamente diferentes quando comparados com o método titulométrico. Não foi observado nenhum padrão ou regularidade nas diferenças, ou seja, não se pode dizer que a DQO obtida pelo método titulométrico é sempre maior que àquela obtida pelo método colorimétrico ou vice-versa.

Palavras-chave: Demanda química de oxigênio (DQO); colorimetria; titulometria; esgoto doméstico; efluente industrial.

ABSTRACT

The objective of this paper is to comparison of the results of tests laboratory of the titrimetric and colorimetric methods for determination of COD in domestic sewer and industry effluents, where, now there is a great distrust in relation to the results obtained by the analysis colorimetric when compared to the titrimetric. The study presents, still, a rising of cost of the analysis and a critical analysis on the environmental subject of the residues generated in both methods. The values of COD obtained with the methodology colorimetric were not significantly different when compared with the method titrimetric. It was not observed any pattern or regularity in the differences, in other words, it cannot be said that COD obtained by the method titrimetric is always larger than the that obtained by the method colorimetric or contrary.

Keywords: Chemical oxygen demand (COD); colorimetric; titrimetric; domestic sewer; industry effluents.

INTRODUÇÃO

A DQO é um parâmetro global utilizado como indicador do conteúdo orgânico de águas residuárias e superficiais, e bastante utilizado no monitoramento de estações de tratamento de efluentes líquidos. Embora a resolução CONAMA 357/05 não faça referência ao parâmetro DQO na classificação dos corpos d'água e nos padrões de lançamento de efluentes líquidos, algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para este parâmetro em seus padrões de lançamento (AQUINO, et al. 2006). A DQO é muito útil quando utilizada conjuntamente com a DBO para observar a biodegradabilidade de despejos. Sabe-se que o poder de oxidação do dicromato de potássio é maior do que o que resulta mediante a ação de microrganismos.

mos, exceto raríssimos casos como hidrocarbonetos aromáticos e piridina. Desta forma os resultados da DQO de uma amostra são superiores aos de DBO. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO significa que mais facilmente biodegradável será o efluente (PIVELLI e KATO, 2005; METCALF & EDDY, INC. 1991). Portanto, a demanda química de oxigênio consiste em uma técnica utilizada para a avaliação do potencial de matéria redutora de uma amostra, através de um processo de oxidação química. Neste processo, o carbono orgânico de um carboidrato, por exemplo, é convertido em gás carbônico e água. Um exemplo é o refluxo com ácido forte de um excesso conhecido de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Após a digestão, o dicromato remanescente, que não foi reduzido, é titulado com sulfato ferroso amoniacal, para determinar a quantidade de dicromato consumido e a matéria orgânica oxidada é calculado em termos de oxigênio equivalente. O método padrão para determinação da DQO utiliza dicromato de potássio como agente oxidante. Dentre os métodos otimizados e validados deve-se destacar os métodos titulométricos e colorimétricos, bem como metodologias mais recentes baseadas em digestão por microondas e/ou por reagentes que não gerem resíduos perigosos (APHA, et al. 2005; HU e GRASSO, 2005). Objetiva-se, aqui, comparar os resultados de testes laboratoriais dos métodos colorimétrico e titulométrico para DQO em esgoto doméstico e efluentes industriais, onde, atualmente há uma grande desconfiança em relação aos resultados obtidos pela análise colorimétrica quando comparado à titulométrica. O estudo apresenta, ainda, um levantamento de custo de cada análise (por amostra) e uma discussão crítica sobre a questão ambiental dos resíduos gerados em ambos os métodos.

DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA

Conhecida como técnica de análise de DQO em ampolas, cujo princípio básico é o mesmo (descrito acima). A DQO mede, indiretamente, os equivalentes redutores (elementos com baixo número de oxidação, ou seja, reduzidos) presentes na amostra em questão. Dessa forma, causará DQO a amostra que contiver substâncias orgânicas e/ou inorgânicas passíveis de oxidação pelo dicromato de potássio em meio ácido. Em se tratando de esgotos tipicamente domésticos, a fração orgânica, em geral, supera a fração inorgânica reduzida, e a DQO pode ser utilizada, sem maiores problemas, para quantificar diretamente a matéria oxidável presente. Entretanto, alguns efluentes industriais podem ser oxidados pelo dicromato e causar DQO. Além do mais, uma expressiva contribuição das substâncias inorgânicas para a DQO pode resultar em uma baixa relação DBO/DQO e à errônea conclusão de que o tratamento biológico não é susceptível, a despeito de a

fração orgânica poder ser facilmente degradável. Como exemplo, o monitoramento de um sistema de tratamento que recebe contribuição significativa de substâncias inorgânicas oxidáveis, ou que resulta na produção de substâncias reduzidas (Ex. sulfetos durante o tratamento anaeróbico) pode subestimar a capacidade do sistema na remoção de matéria orgânica afluentes. Quando uma amostra é digerida, ocorre a oxidação do íon dicromato, havendo a mudança do cromo do estado hexavalente (VI) para trivalente (III). Ambas as espécies são coloridas e absorvem na região visível do espectro. O íon dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) absorve fortemente em 400 nm, enquanto o íon crômico (Cr^{3+}) absorve muito pouco. O íon crômico absorve fortemente em 600 nm, enquanto que o íon dicromato tem absorção praticamente zero. Numa solução de ácido sulfúrico 9M, os coeficientes molares aproximados para estas espécies são: Cr^{3+} - 50 L/mol a 604 nm; $Cr_2O_7^{2-}$ - 380 L/mol a 444 nm; Cr^{3+} - 25 L/mol a 426 nm. O íon Cr^{3+} tem um coeficiente mínimo a 400 nm. O máximo de absorção utilizado para este íon é em 420 nm. Para valores de DQO entre 100 e 900 mg/L, pode-se utilizar a região de 620 nm para determinar a concentração do íon Cr^{3+} . Para valores muito altos de DQO, deve-se diluir a amostra (APHA, et al. 2005; SAWYER, et al. 1994). A técnica colorimétrica é muito simples quando comparada à titulométrica, pois exige tão somente a mistura da amostra com o reativo oxidante de dicromato/ácido sulfúrico para, após algum tempo sob aquecimento e resfriamento natural, medir-se a absorbância das soluções finais em um espectrofotômetro (ZUCCARI, 2005).

MATERIAIS E MÉTODOS

Titulometria

As soluções reagentes foram preparadas conforme o Standard Methods e procedimento CETESB (APHA, et al. 2005; CETESB, 1990). A DQO foi determinada partindo-se de 20 mL de amostra bruta ou diluída que foi transferido para balões de fundo chato, aos quais foram adicionados 10 mL de solução de dicromato de potássio e 30 mL de ácido sulfúrico concentrado contendo o catalisador sulfato de prata (5,5 g Ag_2SO_4 / kg H_2SO_4). Utilizou-se uma solução de dicromato de 0,0167 M. Adicionou-se também cerca de 0,4 g de sulfato de mercúrio ($HgSO_4$ 0,1125 M ou 33,3 g/L) para minimizar a interferência causada pelos cloretos. Após a adição dos reagentes, os balões eram levados à bateria de Sebelin, homogeneizados e levados para a digestão, por duas horas, mantido a 150°C. Após a digestão, os balões foram resfriados e titulou-se a quantidade de dicromato $Cr_2O_7^{2-}$ não reduzido com sulfato ferroso amoniacal e indicador ferroin, conforme o método descrito no Standard Methods (APHA, et al. 2005; CETESB, 1990). Paralelamente à oxidação e titulação das diluições da amostra, realiza-se a prova

em branco, executando-se o mesmo procedimento sobre água deionizada. O volume consumido de sulfato ferroso amoniacal na titulação será a referência para o cálculo da DQO, que é feito da seguinte forma:

$$DQO = (B - A) N_{SFA} \times 8000 \times f / V_{AMOSTRA}$$

Onde:

B: volume gasto de sulfato ferroso amoniacal na titulação do branco.

A: volume gasto de sulfato ferroso amoniacal na titulação de cada diluição da amostra.

N_{SFA} = Normalidade do sulfato ferroso amoniacal, obtida mediante padronização com dicromato de potássio.

$V_{AMOSTRA}$ = volume da amostra diluída utilizada, em geral 50 mL.

f = fator de diluição.

* Na expressão para o cálculo da DQO apresentada, o número 8000 representa o equivalente grama do oxigênio, expresso em mg, para que os resultados sejam expressos em termos de demanda de oxigênio. A DQO deve ser calculada através da média dos resultados obtidos para duas ou três diluições da amostra.

Colorimetria

A leitura das amostras foram realizadas em um espectrofotômetro DR2010 Hach, na faixa de 600 e 620 nm (alta concentração) e 420 nm (baixas concentrações). As soluções reagentes, digestora (baixa e alta concentração), assim como o padrão de KHP-hidrogenoftalato de potássio, foram preparadas conforme o Standard Methods e procedimento CETESB (APHA, et al. 2005; CETESB, 1990). A DQO foi determinada partindo-se de 2,5 mL de amostra bruta ou diluída que foi transferido para frascos de reação (tipo Hach), aos quais foram adicionados 1,5 mL de solução de dicromato de potássio e 3,5 mL de ácido sulfúrico concentrado contendo o catalisador sulfato de prata (5,5 g Ag_2SO_4 / kg H_2SO_4). Foi utilizada uma solução de dicromato de 0,0347 M, contendo sulfato de mercúrio ($HgSO_4$ 0,1125 M ou 33,3 g/L) para minimizar a interferência causada pelos cloretos. Admitindo uma relação ideal $Hg^{2+}:Cl^-$ de 10:1 (APHA, et al. 2005), o mercúrio adicionado poderia complexar até 3.330 mg/L de cloretos. Após a adição dos reagentes os tubos de reação eram tampados e levados para a digestão, por duas horas, em bloco aquecedor mantido a 150°C. Após a digestão, avaliou-se a quantidade de cromo reduzido (Cr III), conforme descrito no Standard Methods (APHA, et al. 2005). A concentração de DQO foi calculada a partir de curva de calibração feita utilizando-se KHP-hidrogenoftalato de potássio ($C_6H_5O_4K$) como padrão. Através da equação da oxidação do KHP deduz-se que 1 mg/L de KHP exerce uma DQO teórica de 1,176 mg O_2 / L. Essa relação é então usada para comparação de diferentes soluções de padrão de DQO co-

nhecida. Foi mantida a razão de massas de reagentes, volumes e forças constantes quando utilizar volumes diferentes do informado no procedimento descrito na literatura (APHA, et al. 2005).

Amostras de esgoto doméstico e efluentes industriais

A comparação dos métodos titulométrico e colorimétrico empregou, além da solução padrão de KHP, amostras brutas de esgoto doméstico e efluentes industriais. As amostras foram coletadas em diferentes locais e dias.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS COLORIMÉTRICO E TITULOMÉTRICO

A primeira parte desse artigo objetiva comparar os resultados de DQO obtidos com os métodos colorimétrico e titulométrico, e fazer uma análise crítica em relação ao uso de ambas. Embora o procedimento de digestão seja o mesmo nas duas metodologias, a concentração da solução de dicromato é diferente. Durante o método titulométrico, usa-se uma solução de dicromato mais fraca (0,0167 M) de forma a evitar o consumo excessivo do agente titulante. Entretanto, esse procedimento restringe a faixa de análise da DQO, uma vez que a curva de calibração é linear somente até 400 mg/L. No método colorimétrico utiliza-se uma solução de dicromato mais concentrada (0,0347 M) e nesse caso a curva obtida passa a ser linear até aproximadamente 1.000 mg/L, o que permite o seu uso com amostras concentradas sem necessidade de diluição (AQUINO, et al. 2006).

A tabela 1 (página ao lado) apresenta os resultados da análise comparativa do método colorimétrico e titulométrico quando aplicado às amostras do padrão de KHP nas concentrações (10–10.000 mg/L) e percebe-se que os resultados experimentais obtidos foram bem próximos ao valor teórico. Quanto menor o valor teórico maior é o erro da determinação da DQO tanto pelo método colorimétrico quanto titulométrico.

Com os valores médios da tabela 1 construímos a figura 1 (A, B e C; página ao lado) que apresentam os resultados da comparação dos métodos quando aplicado às amostras do padrão KHP nas concentrações (10–100; 100–1.000; 1.000–10.000 mg/L), e mais uma vez podemos visualizar a afirmação acima. Na figura 1 A o método colorimétrico apresenta valores maiores que o método titulométrico (variação de 0 a 100mg/L), tendência inversa entre 100 e 1000mg/L figura B e valores bem próximo do teórico quando acima de 1000mg/L figura C. O valor R^2 da reta de tendência das médias está acima de $R > 0.990$ indicando que ambos os métodos estão bem próximos ao valor teórico com significância estatística $p < 0.001$.

Amostra padrão (mg/L)	Método Titulométrico						Método Colorimétrico					
	Dil.	Concentração (mg/L)				Desvio (média/teórico) %	Dil.	Concentração (mg/L)				Desvio (média/teórico) %
		R1	R2	R3	Média			R1	R2	R3	Média	
10	1	11	9	10	10	0,0	1	10	12	11	11	-10,0
25	1	20	22	20	20	20,0	1	26	28	30	28	-12,0
50	1	50	40	40	40	20,0	1	57	62	64	61	-22,0
75	1	77	80	82	80	-6,7	1	76	77	78	77	-2,7
100	1	100	98	101	100	0,0	1	103	101	102	102	-2,0
250	1	240	245	240	240	4,0	1	220	176	196	197	21,2
500	1	460	440	450	450	10,0	1	509	442	463	471	5,8
750	2	700	620	660	660	12,0	2	636	615	626	626	16,5
1.000	3	1020	910	960	960	4,0	2	977	984	962	974	2,6
2.500	5	2.200	2550	2350	2.350	6,0	6	2578	2488	2530	2.532	-1,3
5.000	8	4.780	4980	4880	4.880	2,4	6	5022	5010	5015	5.016	-0,3
7.500	12	7.650	7500	7560	7.560	-0,8	9	7352	7120	7210	7.227	3,6
10.000	16	10.240	10100	10320	10.240	-2,4	20	10150	10050	10100	10.100	-1,0

Tabela 1 – Resultados das análises comparativas padrões na faixa de 10 – 10.000 mg/L

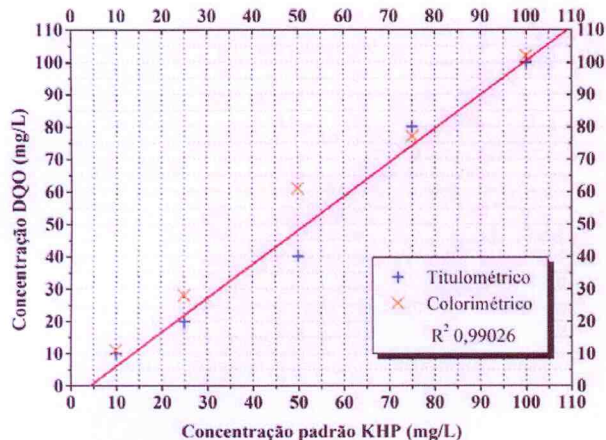


Figura 1(A) Comparação dos métodos aplicados ao padrão de KHP nas concentrações 10–100mg/L.

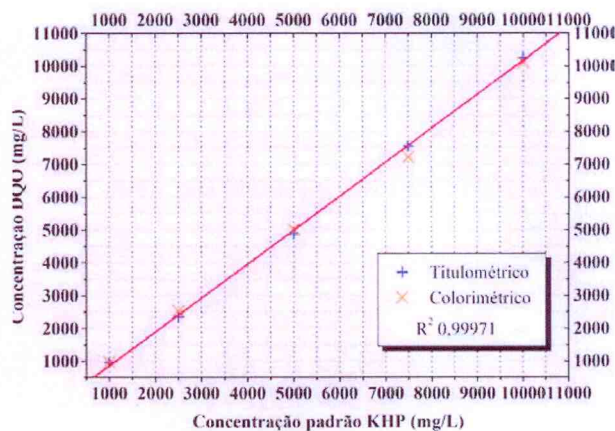


Figura 1(C) Comparação dos métodos aplicados ao padrão de KHP nas concentrações 1.000–10.000mg/L.

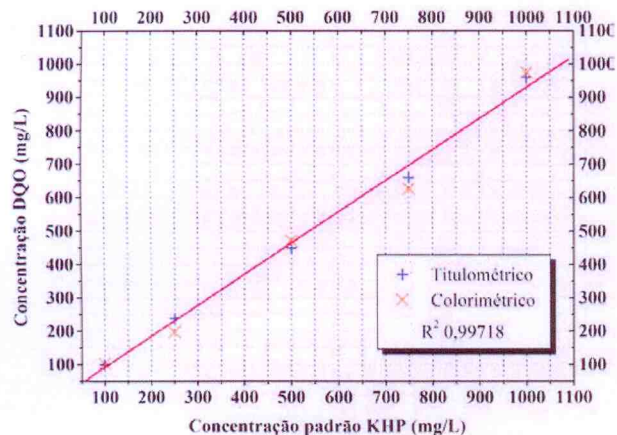


Figura 1(B) Comparação dos métodos aplicados ao padrão de KHP nas concentrações 100–1.000mg/L.

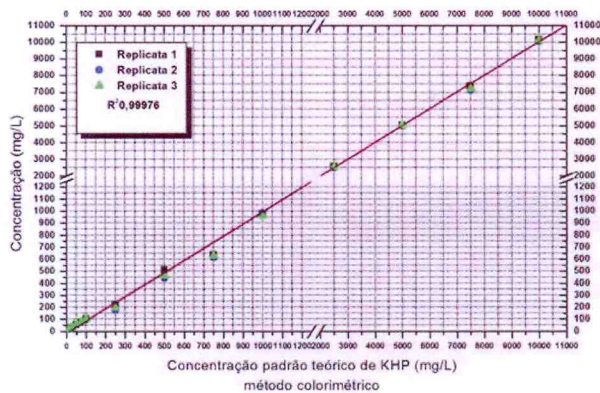


Figura 2 (D) apresenta resultados das replicatas e de regressão linear do método titulométrico aplicado ao valor teórico do padrão KHP nas concentrações 10–10.000mg/L.

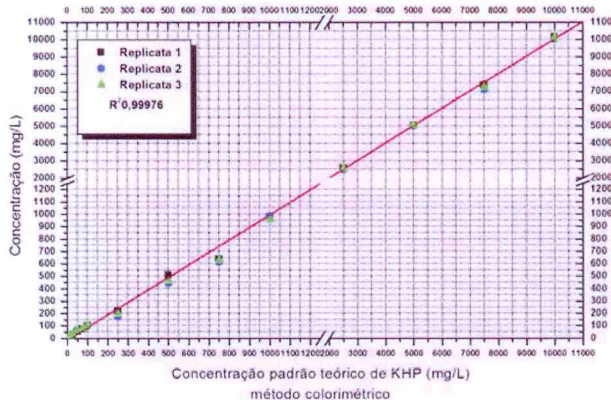


Figura 2 (E) apresenta resultados das replicatas e de regressão linear do método colorimétrico aplicado ao valor teórico do padrão KHP nas concentrações 10–10.000mg/L.

Ainda com os dados da tabela 1 (R1, R2 e R3 “replicatas”), construímos a figura 2 (D e E; ao lado) que apresentam os resultados das replicatas e de regressão linear do método titulométrico e colorimétrico aplicado ao valor teórico do padrão de KHP nas concentrações 10–10.000mg/L. Com análise estatística observamos que os valores das replicatas estão muito próximos entre si e o valor de R2 da reta de tendência das médias das replicatas está acima de $R > 0.999$ indicando uma correlação positiva forte com o valor teórico e significância estatística $p < 0.001$. Assim para a maioria das amostras analisadas, os valores de DQO obtidos com a metodologia colorimétrica não foram significativamente diferentes quando comparados com os valores obtidos com o método titulométrico.

A tabela 2 (página ao lado) apresenta os resultados da comparação dos métodos aplicados às amostras de esgoto doméstico e efluentes industriais de concentrações variadas de (0–20.000 mg/L). Os resultados dos desvios mostrados nas tabelas 2, não indicam nenhum padrão ou regularidade nas diferenças. Os dados foram submetidos ao teste estatístico de comparação por regressão linear ordinária apresentando significância estatística $p < 0.001$ e correlação muito forte entre os métodos $R > 0.9939$. Confirmando mais uma vez que quando comparamos os valores, estes não são significativamente diferentes. Na maioria das amostras, a diferença observada encontra-se dentro da faixa de variação do método, e além disso quando analisamos os desvios das análises colorimétrica e titulométrica na tabela 2, não foi observado nenhum padrão ou regularidade nas diferenças, ou seja, não pode-se dizer que a DQO obtida pelo método titulométrico é sempre maior que àquela obtida pelo método colorimétrico ou vice-versa.

Com os dados da tabela 2 construímos a figura 3 (F e G; página ao lado) que apresentam os resultados da comparação dos métodos aplicados às amostras de esgoto doméstico e efluentes industriais de concentrações variadas de (0–1.000; 1.000–20.000 mg/L). Onde podemos visualizar as afirmações acima.

Neste trabalho, observamos que para amostras de baixa DQO ou que contenham muitos sólidos heterogêneos há necessidade de serem analisados em replicata, para obter-se um resultado mais próximo do real. A principal vantagem do método titulométrico é a possibilidade de sua utilização em amostras de elevada turbidez e cor residual após a digestão com dicromato. Suas desvantagens incluem o consumo e preparo de agente titulante e indicador, o uso de vidraria adicional (Erlenmeyer e aparato de titulação), e a potencial relativização do ponto final da titulação, ou seja, cada analista pode ter uma percepção diferente do ponto de mudança de cor que determina o término da titulação com o sulfato ferroso amoniacal (FAS). Por sua vez, a grande restrição ao método colorimétrico resi-

Nº da amostra	Método Titulométrico		Método Colorimétrico		Desvio (Tit. / Col.) %
	Diluição	Concentração (mg/L)	Diluição	Concentração (mg/L)	
1	5	650	5	525	19,2
2	1	260	1	262	-0,8
3	4	720	4	560	22,2
4	1	230	1	264	-14,8
5	1	310	1	252	18,7
6	1	80	1	49	38,8
7	1	250	1	237	5,2
8	1	160	1	138	13,8
9	4	760	4	764	-0,5
10	1	30	1	43	-43,3
11	2	880	2	794	9,8
12	5	900	5	960	-6,7
13	1	160	1	147	8,1
14	1	240	1	622	-159,2
15	1	150	1	160	-6,7
16	1	30	1	41	-36,7
17	3	570	1	653	-14,6
18	1	630	1	709	-12,5
19	1	170	1	152	10,6
20	1	160	1	236	-47,5
21	1	50	1	30	40,0
22	1	121	1	117	3,3
23	1	101	1	106	-5,0
24	2	929	2	816	12,2
25	5	2.400	5	2.125	11,5
26	8	3.280	8	2.753	16,1
27	80	12.000	80	12.720	-6,0
28	80	16.800	80	17.760	-5,7
29	5	2.000	5	1.650	17,5
30	10	3.600	10	4.430	-23,1
31	5	2.250	5	2.250	0,0
32	10	3.400	10	3.630	-6,8
33	5	2.500	5	2.045	18,2
34	6	3.120	6	3.576	-14,6
35	12	6.360	10	6.350	0,2
36	3	1.230	4	1.140	7,3
37	5	1.800	5	1.945	-8,1
38	5	2.850	4	2.788	2,2
39	6	2.424	7	2.660	-9,7
40	7	4.171	5	4.420	-6,0

Tabela 2 – Resultados das análises de esgoto doméstico e efluentes industriais faixa de 0-20.000 mg/L

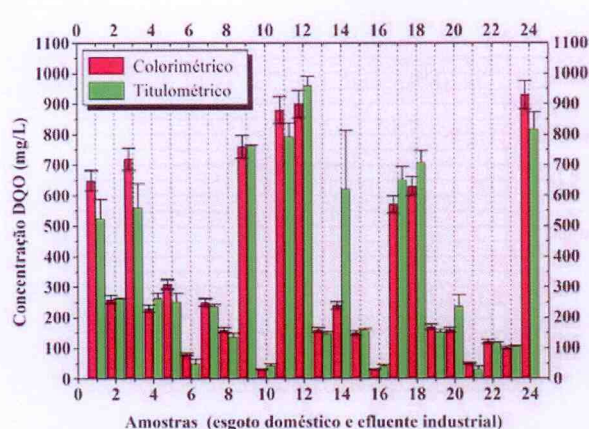


Figura 3(F) Amostras de esgoto doméstico e ef. industrial concentrações variadas (0-1.000mg/L).

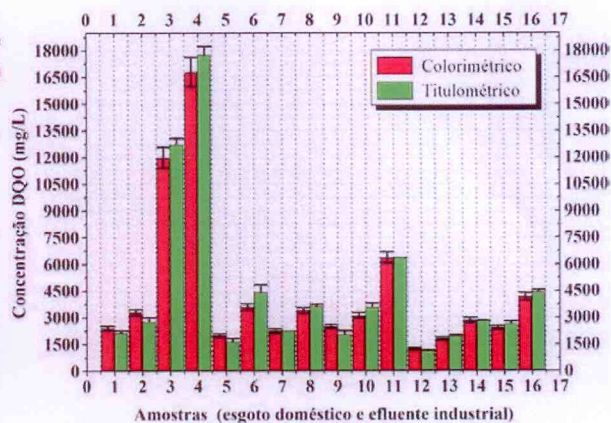


Figura 3(G) Amostras de esgoto doméstico e ef. industrial concentrações variadas (1.000-20.000mg/L).

de no fato de ele só poder ser usado em amostras que não exibem turbidez ou cor (principalmente com absorção máxima em torno de 600 nm) persistente após a digestão da amostra (durante as análises não tivemos problemas). As análises de DQO geram um efluente líquido que se caracteriza pela presença de elevadas concentrações de metais pesados (Hg, Ag, Cr e Fe). O método colorimétrico apresenta uma redução dos resíduos de aproximadamente 90% em relação ao titulométrico. O gasto com água é muito maior no método titulométrico com volume médio gasto no refluxo de 1 L/min, sendo praticamente zero no método colorimétrico. Outro fator importante é o alto gasto com energia elétrica com os digestores da bateria de Sebelin (normalmente 7 amostras a cada 2 horas) que consomem grande quantidade de energia, quando comparado com o bloco digestor digital utilizado no método colorimétrico com capacidade de aproximadamente 25 amostras para o mesmo tempo de digestão.

ANÁLISE DE CUSTO

O estudo apresenta, ainda, um levantamento de custo analítico aproximado para cada amostra em ambos os métodos. As tabelas 3 e 4 mostram os preços aproximados dos reagentes e soluções utilizados no método colorimétrico e titulométrico, respectivamente. O valor aproximado do branco utilizado na análise do método colorimétrico é de US\$0.09 (volume total de 7,5 mL), tomando como base 2,5 mL de água destilada, 1,5 mL de solução digestora de alta concentração e 3,5 mL de ácido sulfúrico. O custo aproximado para cada amostra que é analisada neste método, supondo-se que a amostra não seja diluída, é o mesmo do branco, ou seja, aproximadamente US\$0.09. Para o método titulométrico o valor aproximado do branco é de aproximadamente US\$0.78 (volume total de 60,0 mL), tomando como base 20 mL de água destilada, 10 mL de solução de dicromato de potássio, 30 mL de solução reagente de ácido sulfúrico e 0,4 g de sulfato de mercúrio. Como a média de volume gasto de sulfato ferroso amoniacal utilizado na titulação é de 10,0 mL (no caso do branco), pode-se adicionar mais US\$0.018 ao custo do branco, dando um total de aproximadamente US\$0.79. O custo aproximado para cada amostra que é analisada neste método, supondo-se que a amostra não seja diluída, é um pouco menor que o branco, aproximadamente US\$0.73, isento o custo da titulação (volume gasto de sulfato ferroso amoniacal, que pode variar o custo de cada amostra de US\$0.004 a \$0.018, podendo chegar, portanto a US\$0.75). Este levantamento mostra a grande diferença de custo entre os métodos, destacando a grande vantagem do uso do método colorimétrico que é de aproximadamente 10:1, ou seja, para cada, uma amostra analisada pelo método titulométrico, poderíamos analisar dez amostras pelo método colorimétrico.

Reagente	Qtde	Unid	Valor (US\$)
Sulfato de mercúrio	100	g	58.00
Dicromato de potássio	500	g	7.00
Ácido sulfúrico	1000	mL	7.40
Sulfato de prata	50	g	48.00
Água destilada	1000	mL	0.68
Solução digestora alta conc.	100	mL	2.13
Solução digestora baixa conc.	100	mL	2.12
Solução reagente ácido sulfúrico	1000	mL	16.54

Tabela 3 – Tabela de preços de reagentes e soluções utilizados no método colorimétrico

Reagente	Qtde	Unid	Valor (US\$)
Sulfato de mercúrio	100	g	58.00
Dicromato de potássio	500	g	7.00
Ácido sulfúrico	1000	mL	7.40
Sulfato de prata	50	g	48.00
Sulfato ferroso amoniacal	1000	g	10.09
Água destilada	1000	mL	0.68
Fenantrolina monohidratada	5	g	22.09
Sulfato de mercúrio	0,4	g	58.00
Solução de dicromato de potássio	1000	mL	0.86
Solução reagente ácido sulfúrico	1000	mL	16.54
Solução de sulfato ferroso amoniacal	1000	mL	1.77
Solução de ferroin	100	mL	6.64

Tabela 4 – Tabela de preços de reagentes e soluções utilizados no método titulométrico

CONCLUSÃO

■1- Quando comparamos estatisticamente tanto os dados obtidos de DQO pelo método colorimétrico e titulométrico com o valor teórico de KHP, quanto aos dados obtidos das análises de concentrações variadas de esgoto doméstico e efluente industrial. Ambos apresentaram significância estatística $p < 0.001$ e correlação muito forte entre os métodos $R > 0.990$, onde ficou evidente que não houve significantes diferenças entre os valores obtidos e os valores muito próximos ao valor teórico padrão, ou seja, ambos os métodos são adequados para análise de DQO proposta neste estudo;

■2- Não foram observados nenhum padrão ou regularidade nas diferenças, ou seja, não se pode dizer que a DQO obtida pelo método titulométrico é sempre maior que àquela obtida pelo método colorimétrico ou vice-versa;

■3- O uso do método colorimétrico demonstrou grandes vantagens em relação ao titulométrico. Em termos de custo e tempo analítico, praticidade, diminuição significativa na geração de resíduos, economia de energia elétrica e água que são na ordem aproximada de 10:1 (titulométrico:colorimétrico).

REFERÊNCIAS

APHA, AWW, WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21th. Edition. American Public Health Association, Washington, DC., 2005.

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". *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*. Vol.11 - Nº 4 - out/dez 2006, 295-304 (Nota Técnica).

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, "Determinação da Demanda Química de Oxigênio – Método da Oxidação por Dicromato de Potássio em Refluxo", L5.121 – São Paulo – Brasil (1990) 1 Edição.

HU, Z.; GRASSO, D. *WATER ANALYSIS: Chemical Oxygen Demand*. In: p. P. WORSFOLD & C. POOLE (eds). "Encyclopedia of Analytical Science second edition". 7. Elsevier Academic Press, p.: 325 – 330, 2005.

METCALF & EDDY, INC. "Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse". 3rd Ed. Singapore, McGraw-Hill, 1991.

Ministério do Meio Ambiente Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) Resolução nº357, de 17 de março de 2005. "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências". Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama). Bra-

sil, 2005.

PIVELI, R.P.; KATO, M.T. "Qualidade das Águas e Poluição: Aspectos Físico-Químicos"

São Paulo, 1ª Ed. Editora ABES, 2005. 285p.

SAWYER, C.N.; Mc CARTY, P.L.; PARKIN, G.F. "Chemistry for environmental Engineering". 4th ed., McGraw-Hill International Editions. Civil Engineering Series, 1994.

ZUCCARI, M.L.; GRANER, C.A.F.; LEOPOLDO P.R. Parte da tese de doutorado da 1ª autora intitulada: A digestão pelo "calor de diluição" e a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes. "Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo". UNESP – Botucatu/SP. *Energ. Agric., Botucatu*, vol. 20, n.4, 2005, p-69-82.