

## **Estudo comparativo de metodologias de DQO aplicada ao controle ambiental e de processos**

### **Comparative study of COD methodologies applied to environmental and process control**

**Erick Gomes Lopes**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ArcelorMittal Tubarão

E-mail: erick.gomeslopes@gmail.com

**Resumo:** O monitoramento ambiental e de processos é realizado através de diversos parâmetros analíticos, como a demanda química de oxigênio (DQO) capaz de indicar o potencial poluidor de um efluente ou até mesmo a eficiência de um processo cujo objetivo é a diminuição da carga orgânica ou inorgânica. Este trabalho apresenta um estudo comparativo do método de refluxo fechado para a determinação de DQO considerando duas metodologias: a titrimétrica e a colorimétrica. Visando obter resultados que indiquem a metodologia que possui maior capacidade de atender as necessidades atuais do laboratório, clientes e processos.

**Palavras-chave:** Demanda Química de Oxigênio (DQO). Colorimetria. Titrimetria. Metrologia.

**Abstract:** The environmental monitoring and process is carried out through various analytical parameters such as chemical oxygen demand (COD) that can indicate the pollution potential of an effluent or even the efficiency of a process whose goal is reduction of organic or inorganic filler. This paper presents a comparative study of the closed reflux COD method, considering two methodologies: titrimetric and colorimetric. In order to obtain results that indicate the methodology that has higher capacity to attend the current needs of laboratory, clients and processes.

**Keywords:** Chemical Oxygen Demand (COD). Colorimetry. Titrimetry. Metrology.

#### **1. INTRODUÇÃO**

O monitoramento ambiental e de processos é realizado *in loco* ou em laboratórios especializados, através de diversos parâmetros analíticos, como a demanda química de oxigênio

(DQO) que é capaz de indicar o potencial poluidor de um efluente ou até mesmo a eficiência de um processo cujo objetivo é a diminuição da carga orgânica ou inorgânica [1].

A determinação da DQO de uma amostra consiste na oxidação de seu material consumidor de oxigênio (orgânico e inorgânico) na presença de diversos agentes químicos. Esta determinação pode ser realizada por meio de três métodos diferentes, que são o de refluxo aberto titrimétrico, refluxo fechado titrimétrico e refluxo fechado colorimétrico, sendo os dois últimos assuntos deste trabalho, por serem os mais praticados atualmente.

Com o intuito de selecionar a metodologia mais simples e rápida sem perda de qualidade analítica, é de suma importância o estudo comparativo entre os métodos existentes para assim obter melhores resultados.

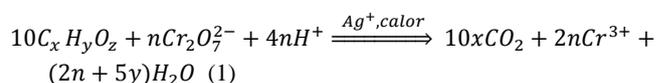
## 2. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

Pela definição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMWW). [2] a DQO é a quantidade de um oxidante específico que reage com a amostra sob condições controladas, expressa em equivalente de oxigênio, semelhante à definição da norma ABNT NBR 10357, que a define como medida da quantidade de agente oxidante químico energético necessário para oxidar a matéria orgânica de uma amostra, expressa em unidades equivalentes a mg de O<sub>2</sub> por litro [3].

Em resumo, a DQO é um parâmetro que mede a quantidade de agente oxidante químico que reage com a carga redutora da amostra, que pode ser orgânica ou inorgânica.

A reação de oxidação para a determinação da DQO ocorre pela oxidação dos agentes redutores pelo dicromato de potássio em excesso e com valor conhecido, sob aquecimento, em meio de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), cuja reação é catalisada pelo sulfato de prata e na presença de mercúrio, para eliminação da interferência de cloretos [4].

Abaixo, encontra-se a reação de oxidação característica, com geração de gás dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O) e íons cromo III (Cr<sup>3+</sup>).



Onde,  $n = 4x + y - 2z$ .

## 4. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do trabalho foram realizadas análises pelos métodos em estudo para posterior análise comparativa.

A metodologia titrimétrica tem como Norma base o método 5220 C – *Closed Reflux Titrimetric Method* presente no SMWW em sua e a metodologia colorimétrica tem como Norma base o método 5220 D do SMWW.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Tempo

Para permitir uma melhor comparação, ambas as metodologias foram divididas em etapas que tiveram os tempos gastos determinados e são apresentados na tabela 1 abaixo.

Tabela 1 – Tempo gasto para realização de um ensaio de DQO titrimétrico e colorimétrico.

Etapas	Tempo (min)	
	Titrimétrico	Colorimétrico
<b>Padronização das soluções</b>	14	0
<b>Digestão</b>	121	121
<b>Leitura</b>	1,5	0,4
<b>Cálculo</b>	3	0
<b>Total</b>	140	121

Estudando os dados observa-se que o resultado da DQO colorimétrica apresenta uma diferença de 19 minutos entre a DQO titrimétrica. A diferença pode ser julgada pequena, mas ao considerar a realização de uma grande quantidade de análises, este ganho de tempo pode aumentar e garantir assim uma metodologia capaz de liberar resultados mais rápidos, o que é de extrema importância, quando o andamento de um processo depende do resultado da análise em questão.

### 5.2. Praticidade Metodológica

A metodologia titrimétrica possui um procedimento clássico empregando em todas as etapas o trabalho de um analista, logo, em todo o processo existe o risco de ocorrer erros humanos. A metodologia colorimétrica por exigir somente a mistura da amostra com o reativo de dicromato/ácido sulfúrico para após medir-se somente a absorbância final da amostra, exige uma menor manipulação humana, diminuindo a possibilidade de erros, como os erros de paralaxe, fazendo com que seja um método mais confiável neste quesito.

Uma grande diferença entre as metodologias utilizadas é faixa de análise, que no método titrimétrico é até somente 400 mg O<sub>2</sub>/L e no colorimétrico esta faixa pode chegar até 1500 mg O<sub>2</sub>/L. Essa diferença entre as faixas de trabalho deve-se às concentrações das soluções de dicromato de potássio utilizada na digestão das amostras, 0,01667 mol/L e 0,0347 mol/L, para o método titrimétrico e colorimétrico respectivamente [1].

Importante observar que o método titrimétrico não é tão satisfatório quando se está analisando amostras provenientes do processo industrial, cujas cargas orgânicas costumam ser elevadas, e onde é essencial a obtenção de um resultado rápido sem retrabalho devido a erro de diluição.

### 5.3. Comparação de resultados obtidos

Foram realizadas análises de DQO em amostras de brancos fortificados, afluentes da estação de tratamento de esgoto (ETE) e efluente industrial, e com os resultados obtidos foi possível calcular os desvios entre os valores teóricos e os resultados médios obtidos para cada método de análise. As tabelas 2 e 3 apresentam os resultados obtidos nas análises das amostras, onde todas foram realizadas em triplicata para obtenção da concentração média de DQO.

Tabela 2 – Resultado das análises comparativas da metodologia titrimétrica

Amostra	Titrimétrico Concentração (mg O <sub>2</sub> /L)		
	Teórica	Média	Desvio (%)
<b>Bco. Fortificado 1</b>	25	22,3	10,7
<b>Bco. Fortificado 2</b>	50	53,7	-7,4
<b>Bco. Fortificado 3</b>	100	101,7	1,7
<b>Bco. Fortificado 4</b>	250	250,9	0,4
<b>Bco. Fortificado 5</b>	400	389,3	2,7
<b>Efluente Industrial</b>	-	95,9	-
<b>Afluente de ETE</b>	-	785,3	-

Tabela 3 – Resultado das análises comparativas da metodologia colorimétrica.

Amostra	Colorimétrico Concentração (mg O <sub>2</sub> /L)		
	Teórica	Média	Desvio (%)
<b>Bco. Fortificado 1</b>	25	25,23	0,9
<b>Bco. Fortificado 2</b>	50	49,52	1,0
<b>Bco. Fortificado 3</b>	100	102,18	2,2
<b>Bco. Fortificado 4</b>	250	251,71	0,7
<b>Bco. Fortificado 5</b>	400	396,83	0,8
<b>Efluente Industrial</b>	-	95,35	-
<b>Afluente de ETE</b>	-	798,36	-

A metodologia colorimétrica apresentou desvios entre o resultado médio obtido com o valor teórico bem menores em comparação com a metodologia titrimétrica, que chegou a apresentar um desvio de 10,7% para a solução padrão de 25 mg O<sub>2</sub>/L, o que demonstra que a colorimetria foi mais precisa que a titrimetria na determinação de DQO para as amostras analisadas nas condições experimentais utilizadas neste trabalho.

#### 5.4. Teste – t para análise das médias

Com os resultados obtidos nas análises de DQO titrimétrica e colorimétrica e apresentados nas tabelas 2 e 3, aplicou-se o Teste - t duas amostras em par para médias na planilha Excel, obtendo-se os seguintes resultados conforme mostrados na tabela 4, onde pode-se observar que o stat t que é o t calculado apresenta um valor em módulo de 1,31. Este valor é menor do que o valor do t crítico bi-caudal que é de 2,45, assim desta forma conclui-se, com 95% de confiança, que os resultados do método colorimétrico e titrimétrico não apresentam diferenças significativas entre si.

Tabela 4 - Resultados do teste - t duas amostras em par para médias.

	Variável 1
<b>Média</b>	242,75
<b>Variância</b>	73613,04
<b>Observações</b>	7
<b>Correlação de Pearson</b>	0,99995
<b>Hipótese da diferença de média</b>	0
<b>Gl</b>	6
<b>Stat t</b>	-1,31
<b>P(T&lt;=t) uni-caudal</b>	0,12
<b>t crítico uni-caudal</b>	1,94
<b>P(T&lt;=t) bi-caudal</b>	0,24
<b>t crítico bi-caudal</b>	2,45

## 6. CONCLUSÃO

Com a avaliação e comparação dos resultados entre as duas metodologias, a colorimetria se apresentou a mais adequada ao ambiente de teste, em função da maior rapidez obtida, proporcionando um melhor atendimento aos clientes e principalmente sem o comprometimento da qualidade do resultado esperado, embora seja de conhecimento que a titrimetria é um método de elevada exatidão e precisão.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] Aquino S F, Silva S D and Chernicharo C A L. 2006. *Eng. Sanit. Ambient.* Vol 11 4 295.
- [2] APHA, AWW, WEF. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 2012. 22. ed. Washington, DC: American Public Health Association.
- [3] ABNT. NBR 10357: Águas - Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) - Método de refluxo aberto, refluxo fechado - Titrimétrico e refluxo fechado - Colorimétrico - Método de ensaio. 1988. Rio de Janeiro.
- [4] Zuccari M L. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo. 2005. 20 v. Tese (Doutorado) - Curso de Pós- Graduação em Ciências Agrônomicas, Departamento de Química e Engenharia Rural, UNESP, Botucatu – SP.