

VALIDAÇÃO E CALIBRAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) POR ANÁLISE COMPARATIVA.

R. F. S. Salazar¹; J. S. Carrocci²; T. K. Andrade³; A. Alves⁴; O. L. C. Guimarães⁵; H. J. Izário Filho⁶

^{1,2,3,4,5,6} - Departamento de Engenharia Química – Escola de Engenharia de Lorena
Universidade de São Paulo (EEL - USP)

Escola de Engenharia de Lorena, Campus I, s/nº. – CEP: 12.602-810 – Lorena –
SP – Brasil

Telefone: (55-12)3159-5117 – Fax: (55-12)3152-1363 – E-mail: salazar@dequi.eel.usp.br

Resumo- A demanda química de oxigênio (DQO) é amplamente utilizado como indicador e medida da biodisponibilidade do carbono em águas. DQO é definida como a quantidade equivalente consumida na oxidação química da matéria orgânica por um forte agente oxidante. Recentes trabalhos sobre DQO relatam sobre interferências e sinergismos que influenciam a resposta; porém pouco se discute sobre a validade, calibração e faixas de linearidade dos métodos empregados. No presente trabalho fez-se a otimização de metodologias colorimétricas para determinação de DQO para alto e baixo teores por análises comparativas. Através de análises estatísticas obtiveram-se valores de repetibilidade e reprodutibilidade de 3,75 % e 9,01 % para DQO (baixo teor); para DQO (alto teor) como sendo 3,56 % e 8,55 %, respectivamente. Conseqüentemente pode-se determinar, através das análises e por cálculos de equivalência química, as faixas de linearidade dos métodos correspondendo a 0 – 200 mg L⁻¹ e 200 – 2000 mg L⁻¹ para DQO baixo e alto teor, respectivamente.

Palavras-chave: demanda química de oxigênio (DQO); calibração; análise comparativa; análise estatística, Lei de Beer-Lambert.

Área do Conhecimento: Química

Introdução

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro global utilizado como indicador do conteúdo orgânico de águas residuárias e superficiais e para o monitoramento de estações de tratamento de efluentes líquidos (Hu e Grasso, 2005; Aquino *et al*, 2006). A DQO é definida como a quantidade equivalente de O₂ consumido na oxidação química da matéria orgânica por fortes oxidantes. 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-AWWA, 1998; HU e GRASSO, 2005).

Atualmente a maior parte dos estudos e pesquisas referentes a DQO buscam determinar as interferências e sinergismos causadas por compostos inorgânicos e pela oxidação incompleta das matrizes orgânicas sobre a resposta da DQO (HU e GRASSO, 2005). Recentes estudos desenvolvidos por Aquino *et al* (2006) investigaram a influência dos íons cloreto, amônio, ferro e sulfeto presente em águas residuárias bem como resultados comparando os métodos colorimétricos e titulométricos para a determinação de DQO. Porém pouco se reporta sobre a repetibilidade e reprodutibilidade dos métodos

padrões ou em desenvolvimento, que conseqüentemente pode haver divergências quanto aos valores dos limites de detecção para um mesmo procedimento conforme encontrado em literaturas recentemente (APHA-AWWA, 1998; HU e GRASSO, 2005; AQUINO *et al*, 2006). No presente trabalho fez-se a otimização de metodologias espectrofotométricas para determinação de DQO para alto e baixo teores. Posteriormente utilizou-se a metodologia validada para determinações de demanda química de oxigênio em amostras reais de efluentes lácteos com DQO já conhecidas e atestadas por laudos laboratoriais obtidos da laticinista fornecedora do efluente.

Materiais e Métodos

Neste procedimento a amostra é aquecida por duas horas com um forte agente oxidante, dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em frascos com rosca esmerilhada (16 X 100 mm) para DQO em sistema fechado. Compostos orgânicos oxidáveis reagem, reduzindo o íon dicromato para íon crômico de cor verde. Quando o método espectrofotométrico para DQO baixo teor (DBT) é usado, a quantidade de íon dicromato restante é determinada. Quando o método espectrofotométrico para DQO alto teor (DAT) é

usado, a quantidade de Cr^{3+} reduzido é determinada. O reagente DQO também contém prata ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Ag}_2\text{SO}_4$) e íons mercúrio (Hg^{2+}). Prata é um catalisador, pois facilita a completa degradação dos compostos orgânicos, e mercúrio é usado para controlar interferências de cloreto (HU e GRASSO, 2005).

Para determinar a exatidão do método utilizou-se como amostra padrão uma solução padrão de biftalato de potássio com concentração de 2000 mg L^{-1} . Esta solução deverá apresentar uma DQO de 2494 mg L^{-1} .

Coleta de amostra, preservação e estocagem: as amostras do efluente lácteo foram coletadas em frascos de vidro. Homogeneizaram-se as amostras, para assegurar a sua representatividade.

Preparo dos reagentes: $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Ag}_2\text{SO}_4$: este reagente foi preparado com ácido sulfúrico concentrado (0,67 % m/v). Portanto, para cada litro de H_2SO_4 P.A. (95 – 97 % m/m) dissolvia-se 6,7 g de Ag_2SO_4 . Após preparo da solução a mesma repousou por 24 horas para garantir dissolução completa do sal e estocou-se em frasco âmbar. **Soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 e $1,0 \text{ eq L}^{-1}$:** primeiramente secou-se o sal a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e condicionou-o em dessecador. Com base na pureza do sal como sendo (99,9 % m/m) pesou-se 49,0790 g e 4,9079 g para o preparo das soluções de dicromato $1,0 \text{ eq L}^{-1}$ e $0,1 \text{ eq L}^{-1}$, respectivamente. Após dissolução com água deionizada transferiu-se quantitativamente para balões volumétricos de 1000,0 mL. **Água:** resistividade de $18,2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ obtida por um sistema Millipore, modelo Simplicity.

Preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor. A tabela 1 representa o esquema de adição dos reagentes, quantidades e comprimentos de onda utilizados:

Tabela 1: Relação de reagentes e condições operacionais para o preparo dos frascos para análise de DQO.

Reagentes	DQO (Alto teor)	DQO (Baixo teor)
HgSO_4	40 mg	40 mg
$\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Ag}_2\text{SO}_4$	2,5 mL	2,5 mL
H_2O (deionizada)	0,3 mL	0,3 mL
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $1,0 \text{ eq L}^{-1}$	0,5 mL	--
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,1 \text{ eq L}^{-1}$	--	0,5 mL
Amostra	2,0 mL	2,0 mL
Comprimento de onda	640 nm	420 nm

Alguns cuidados foram necessários para este procedimento: 1) a adição dos reagentes foi feita em ordem decrescente até a adição final da amostra do efluente; 2) homogeneizaram-se bem os tubos digestores antes e durante a digestão e

3) quando necessário manteve-se os tubos guardados em lugar adequados e protegidos de luz devido a fotodegradabilidade do dicromato de potássio.

Resultados

Determinação das faixas de linearidade das curvas de calibração para DQO alto e baixo teor. Para a validação do método primeiramente determinou-se as faixas de concentração nas qual a Lei de Beer - Lambert se mantém linear. Deste modo fez-se uma varredura com a solução padrão num total de 17 pontos para DQO alto teor e DQO baixo teor. Com os resultados pode-se elaborar as curvas de calibração para DQO alto e baixo teor, como observados nas figuras 1 e 2.

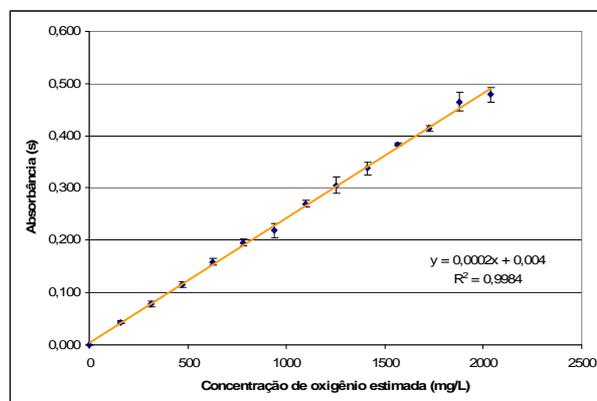


FIGURA 1 – Curva de calibração para alto teor de DQO compreendido entre 0 -2000 mg L^{-1} de O_2 .

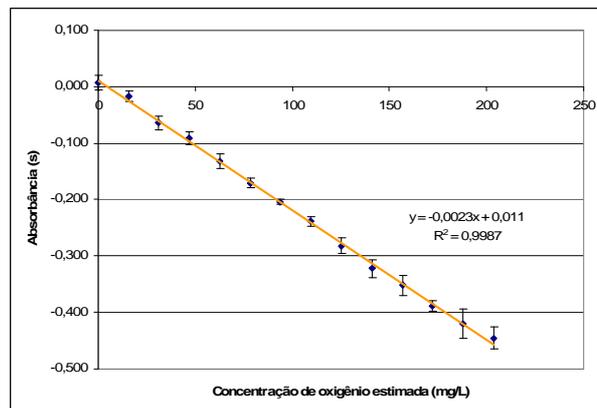


FIGURA 2 – Curva de calibração para baixo teor de DQO compreendido entre 0 – 200 mg L^{-1} de O_2 .

Otimização e Validação das metodologias por Análise de Medição – Variável Cruzada: Para checar e validar os métodos de análise para DQO alto e baixo teor fez-se um estudo estatístico de Análise de Sistema de Medição do tipo Variável – Cruzado com 2 analistas, 2 medidas por analista para 10 valores de concentração pré-determinado, num total de 40 medidas. O desvio padrão do processo foi de 0,2 e a largura da especificação

adotada foi de 0,5 (o mesmo que 95 % de confiança). As tabelas 1 e 2 contêm os resultados da análise de variância para as metodologias de determinação de DQO alto e baixo teor, respectivamente.

Tabela 1: Tratamento estatístico por Análise de Medição (Variável Cruzada) dos resultados obtidos para as curvas de calibração para DQO alto teor.

FV	gl	SQ	MQ	F	P
Amostra	9	0,730812	0,081201	1786,716	0,000
Analista	1	2,25E-07	2,25E-07	0,004951	0,945
Interação	9	0,000409	4,54E-05	0,895953	0,546
Repet.	20	0,001015	5,07E-05		
Total	39	0,732235			

Tabela 2 – Tratamento estatístico por Análise de Medição (Variável Cruzada) dos resultados obtidos para as curvas de calibração para DQO baixo teor.

FV	gl	SQ	MQ	F	P
Amostra	9	0,458881	0,050987	958,37208	0,000
Analista	1	0,000035	0,000035	0,65827	0,438
Interação	9	0,000479	0,000053	0,94412	0,530
Repet.	10	0,000564	0,000056		
Total	29	0,459958			

Complementando as análises estatísticas fez-se a verificação da repetibilidade e reprodutibilidade das metodologias com base nos resultados de variância dos principais fatores que causam interferência no método empregado. As tabelas 3 e 4 contêm os resultados de repetibilidade e reprodutibilidade para as metodologias de DQO alto e baixo teor respectivamente.

Tabela 3 – Resultados fornecidos pela Análise de Medição (Variável Cruzada) dos dados obtidos para a elaboração das curvas de calibração para DQO alto teor.

	Var	%	Desvio
RR total	0,000051	0,249389	0,007122
Repetibilidade	0,000051	0,249389	0,007122
Reprodutibilidade	0,000000	0,000000	0,000000
Operador	0,000000	0,000000	0,000000
Interação	0,000000	0,000000	0,000000
Amostra	0,02029	99,750611	0,142439
Total	0,020340	100,00	0,142617

Tabela 4 – Resultados fornecidos pela Análise de Medição (Variável Cruzada) dos dados obtidos para a elaboração das curvas de calibração para DQO baixo teor.

	Var	%	Desvio
RR total	0,000051	0,330805	0,007507
Repetibilidade	0,000051	0,330805	0,007507
Reprodutibilidade	0,000000	0,000000	0,000000
Operador	0,000000	0,000000	0,000000
Interação	0,000000	0,000000	0,000000
Amostra	0,02029	99,669195	0,130299
Total	0,020340	100,00	0,130515

Discussão

O comportamento ascendente para DQO alto teor (Fig. 1) e descendente para DQO baixo teor (Fig. 2) eram previstos, pois quando o método espectrofotométrico para DQO baixo teor é usado, a quantidade de íon dicromato restante é determinada, esta quantidade íon dicromato livre é inversamente proporcional à concentração de padrão utilizada no começo do teste, o que resulta numa curva de calibração com coeficiente angular negativo. Quando o método espectrofotométrico para DQO alto teor é usado, a quantidade de Cr^{3+} reduzido é determinada. Este valor é diretamente proporcional, pois quanto mais concentrado estiver o padrão no começo do teste, mais reações ocorrem entre moléculas de biftalato de potássio e dicromato de potássio, conseqüentemente ocorre a formação de íons Cr^{3+} que são quantificados, resultando numa curva de com coeficiente angular positivo.

A partir da análise de variância dos resultados obtidos (Tab. 1 e 3) para validação da metodologia de DQO alto teor se observou que a maior variância foi em relação a amostra (padrões), provavelmente devido as diversas etapas de preparação intrínsecas ao procedimento experimental ($\pm 99,75\%$), provavelmente sendo a variabilidade das concentrações para um mesmo ponto pré-estabelecido, o fator que veio a influenciar mais sob os resultados. Em contrapartida, observa-se a repetibilidade dos resultados, com um percentual de aproximadamente 0,25 %, mostrando significativa precisão do método, pois este resultado diz respeito ao controle sob os erros sistemáticos e minimização sob os erros aleatórios. Em função destas análises, obtiveram-se um percentual de repetibilidade de 3,56 % e reprodutibilidade de

8,55 % para a metodologia utilizada; valores considerados satisfatórios analiticamente.

A partir da análise das informações contidas nas tabelas 2 e 4 para a validação da metodologia de DQO baixo teor pode-se observar um comportamento de variância similar aos obtidos para a interpretação dos resultados para a metodologia para alto teor de DQO, onde a variância dos dados e da metodologia devem-se principalmente à natureza da amostra/padrão (variância de $\pm 99,67\%$), seguido da variância na repetibilidade dos resultados, com um percentual de aproximadamente 0,33 %. Também se observa que a variância devido a fatores de interação e questões operacionais não teve relevância sobre os resultados. Em função destas análises obtiveram-se um percentual de repetibilidade de 3,75 % e reprodutibilidade de 9,01 % para a metodologia utilizada; valores considerados satisfatórios analiticamente.

Ao analisar algumas amostras de efluente lácteo obtido do decantador da estação de tratamento de efluentes de uma empresa laticinista localizado na cidade de Guaratinguetá – SP obtiveram-se valores de DQO em torno de 7200 mg L⁻¹. Segundo laudos desta mesma unidade a demanda química de oxigênio do efluente que sai da linha de produção e então sofre diluição antes de ser lançado no decantador possui uma DQO compreendida entre 6000 a 8000 mg L⁻¹ (no decantador) por batelada produzida de leite pasteurizado e/ou outros produtos lácteos.

Conclusão

A partir dos testes estatísticos de Análise de Medição por Variável Cruzada pode-se validar e otimizar as metodologias propostas. Para as condições adotadas pode-se estabelecer as faixas de detecção ideais para a determinação de DQO_(baixo teor) entre 0 – 200 mg L⁻¹ de O₂, e para DQO_(alto teor) entre 200 – 2000 mg L⁻¹ de O₂. Quanto a utilização da metodologia para a determinação da DQO em efluente lácteo, verificou-se que a média encontra-se compreendida na faixa de valores no qual esta unidade fabril costuma encontrar em suas análises

Referências

- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 1998. (CD-ROM)

- 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 (nota técnica).

Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 11, p. 295 – 304, 2006.

- 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.

Agradecimentos

