

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**A DIGESTÃO PELO CALOR DE DILUIÇÃO E A DETERMINAÇÃO
DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) EM
ÁGUAS E EFLUENTES**

MARIA LUCIA ZUCCARI
BIÓLOGA

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas do Campus de Botucatu -
UNESP, para obtenção do título de Doutor
em Agronomia, Área de Concentração E-
nergia na Agricultura

BOTUCATU - SP
JUNHO - 1996

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**A DIGESTÃO PELO "CALOR DE DILUIÇÃO" E A DETERMINAÇÃO
DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) EM
ÁGUAS E EFLUENTES**

BIÓLOGA MARIA LUCIA ZUCCARI

ORIENTADOR: **PROF. DR. PAULO RODOLFO LEOPOLDO**

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas do Campus de Botucatu -
UNESP, para obtenção do título de Doutor
em Agronomia, Área de Concentração E-
nergia na Agricultura

BOTUCATU - SP
JUNHO - 1996

Sem a convicção de uma harmonia íntima com o universo, não poderia haver ciência. Esta convicção é, e continuará a ser, a base de toda criação científica. Em toda a extensão de nossos esforços, nas lutas dramáticas entre as velhas e as novas concepções, entrevemos a ânsia eterna de compreensão, a intuição inabalável da harmonia universal, que se robustece na própria multiplicidade dos obstáculos que se oferecem ao nosso entendimento".

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Paulo Rodolfo Leopoldo, do Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agronômicas do Campus de Botucatu, agradeço pela amizade e orientação segura e desinteressada e pela indicação de novos horizontes, desde 1989. Sua objetividade, experiência e perseverança foram fundamentos essenciais para minha formação e constituíram os alicerces deste trabalho.

- Ao Prof. Dr. Celso Augusto Fessel Graner, do Departamento de Química do Instituto de Biociências do Campus de Botucatu, que com sua presença generosa e equilibrada, acompanhou todos os passos deste trabalho, deixando fluir suas melhores qualidades de pesquisador e mestre. Seu apoio e ensinamentos abrangentes ao longo dos últimos quatro anos, foram decisivos para a concretização deste trabalho.

- A Paulo Roberto de Aguiar e Silva, auxiliar acadêmico do Departamento de Química do Instituto de Biociências do Campus de Botucatu, agradeço pela maneira humana com que me acolheu e também as muitas colaborações nos trabalhos de laboratório com competência e companheirismo inestimáveis.

- A Evandro Paganini Listoni, Vânia A. Oliveira, Paulo César Costa, Bráulio Bis, Claudete Ezias Grassi, Lisabete Bueno Sacomani e demais funcionários do Departamento de Química do Instituto de Biociências do Campus de Botucatu, agradeço pela convivência alegre e estimulante, que promove harmonia e permite a realização de um trabalho.

- A Professora Ana Maria Lopes, do Departamento de Química do Instituto de Biociências do Campus de Botucatu pela solidariedade, estímulo e amizade.

- A Ozana Maria Herrera, do Centro de Informática na Agricultura, da Faculdade de Ciências Agrônomicas, pela colaboração na confecção de gráficos, processamento de dados, e também pela amizade.

- Ao Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agrônomicas do Campus de Botucatu pelas condições oferecidas a realização deste trabalho e apoio ao curso de Pós-graduação em Agronomia - Energia na Agricultura.

- Ao Departamento de Química do Instituto de Biociências do Campus de Botucatu, que ofereceu condições para a realização da etapa experimental deste trabalho.

- Ao CEAQUIM, Centro de Apoio Químico ao Ensino, a Pesquisa e de Prestação de Serviço do Departamento de Química do Instituto de Biociências do Campus de Botucatu, pelo apoio técnico e material no preparo de soluções.

- A FUNDUNESP, pelo auxílio à pesquisa, processo 196/92.

- Aos funcionários das bibliotecas, do Campus de Botucatu e de Araraquara, pela atenção e eficiência no atendimento.

- A José Eduardo Bittar, pelo exemplo de profissional capaz de olhar além dos livros e da ciência, e de se colocar diante da vida como aprendiz.

- Ao Prof. Dr. Antenor Pasqual, sempre presente nos momentos de dúvidas, incertezas, descobertas. Na qualidade de Professor ou amigo, permite que o caminho seja mais tranquilo.

- Os amigos que, com seu afeto e estímulo, proporcionam momentos de tranquilidade e animo, em especial aqueles que mais estiveram presentes no tempo de realização deste trabalho: Carmo, Walter, Jane, Rubinho, Solange, Mauro, Inês, Chico, Rubens, Preta, Maria, David, Sílvia, Germaine, Acácio, Anidelce, Luís, Emílio.

SUMÁRIO

	PÁGINA
1. RESUMO.....	1
2. INTRODUÇÃO.....	4
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	8
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	16
4.1. Espectros de absorção do crômio(III), do dicromato e da mistura de crômio(III) mais dicromato.....	19
4.1.1. Reativos.....	20
4.1.2. Método.....	20
4.2. Influências da quantidade de dicromato e da concentração de ácido sulfúrico na colorimetria da DQO.....	21
4.2.1. Reativos.....	22
4.2.2. Método.....	24
4.3. Formação e estabilidade do sistema crômio(III)/dicromato formado na oxidação do hidrogenoftalato, em função do tempo.....	25
4.3.1. Reativos.....	26
4.3.2. Métodos.....	26
4.4. Estudo dos interferentes.....	27
4.4.1. Reativos.....	28
4.4.2. Métodos.....	30
4.5. Amplitude, precisão e exatidão do método colorimétrico de determinação da DQO. Curvas padrão ou de referência.....	31
4.5.1. Curva de Ringbom.....	32
4.5.1.1. Reativos.....	32
4.5.1.2. Métodos.....	33
4.5.2. Curvas padrão ou de referência.....	34

4.5.2.1. Reativos	34
4.5.2.2. Métodos	35
4.6. Determinação em águas e efluentes	37
4.6.1. Materiais	37
4.6.1.1. Amostras	37
4.6.1.2. Reativos	38
4.6.2. Métodos	38
4.6.2.1. Pelas curvas padrão ou de refe- rência a partir de hidrogenoftalato	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1. Espectros de absorção do crômio(III), do dicromato e da mistura de crômio(III) mais dicromato	40
5.2. Influências da quantidade de dicromato e da concentração de ácido sulfúrico na colorimetria da DQO	43
5.3. Formação e estabilidade do sistema crômio(III)/dicromato	50
5.4. Estudo dos Interferentes	54
5.5. Amplitude, precisão e exatidão do método colorimétrico de determinação da DQO. Curvas padrão ou de referência	59
5.6. Determinação em águas e efluentes	69
6. CONCLUSÕES	75
7. SUMMARY	78
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. RESUMO

Com o objetivo de tornar mais ágil e simples a rotina da determinação da demanda química de oxigênio(DQO) em águas e efluentes, estudou-se a colorimetria da mesma, principalmente o uso do calor de diluição dos reagentes como fonte de energia para a reação de oxidação/redução em que tal determinação se fundamenta. Assim, aspectos físico-químicos dos métodos colorimétricos foram abordados para definição dos parâmetros experimentais mais adequados à determinação: espectro de absorção do sistema crômio(III)/dicromato para definição do melhor comprimento de onda para as medidas; concentração de ácido sulfúrico e quantidade de dicromato necessárias para máxima resposta da reação; tempo para ocorrência da reação e tempo de estabilidade do sistema colorido formado; interferentes do método, destacando-se o efeito negativo do íon cloreto, contornado classicamente através do mercúrio(II); faixa ótima de concentração de DQO para a curva padrão ou de referência(e conseqüentes medidas das amostras), estudada pela técnica de Ringbom.

Na aplicação do método estudado à determinação da DQO em diferentes amostras de água e efluentes, verificou-se que em alguns casos é insuficiente a energia somente do calor de diluição dos reagentes para se completar a reação fundamental de oxidação-redução inerente ao método. Entretan-

to, com as condições experimentais estabelecidas neste projeto, e com aquecimento artificial a 140°C - 150°C por duas horas em sistema aberto, os resultados obtidos igualam-se aos da metodologia oficial, com as seguintes vantagens: a) ampliação da faixa de medidas, de 900 mg l⁻¹ para 3 000 mg l⁻¹ de DQO e, conseqüentemente diminuindo em mais de três vezes o erro de diluição; b) substituição das ampolas de vidro óptico(para refluxo fechado) por frascos de vidro tão simples quanto os de penicilina(recicláveis de hospitais) e em sistema aberto; c) volume final tão pequeno quanto 15 ml, consumindo menos reagentes caros e poluentes; d) aquecimento em qualquer aquecedor que permita regulagem a 140°C - 150°C, tais como estufa, bloco aquecedor de alumínio, banho de areia, etc.; e) com a simplificação do material analítico, possibilidade de condução simultânea de um grande número de amostras, fato essencial a rotinas analíticas, etc.

Nenhuma das substâncias usadas como padrão ou referência na colorimetria da DQO funciona a contento para todos os efluentes, já que estes podem constituir-se de redutores não oxidáveis como o padrão, somente com o calor de diluição. Na temperatura 140°C - 150°C, e nas condições experimentais estabelecidas, todos os efluentes testados foram tão oxidados quanto o hidrogenoftalato de potássio somente com o calor de diluição: este foi mantido como substância padrão, já que pode ser encontrado facilmente no comércio especializado, com pureza de até 99,95% a 100,05%. Sua massa equivalente corresponde a 1/30 da massa molar, ou seja, 6,8075 g eq⁻¹; dessa forma, e em termos de DQO, 1,0000 g de oxigênio corresponde a 0,8510 g de hidrogenoftalato de potássio.

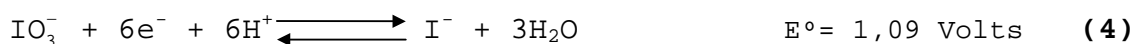
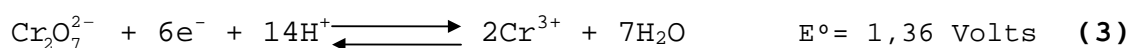
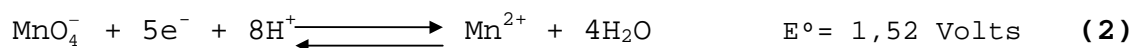
Dessa forma, e caracterizando-se: a) **soluções prova** como sendo água destilada(branco), e hidrogenoftalato de potássio de 300 mg l⁻¹ a 3 000 mg l⁻¹, ou amostras; b) **solu-**

ção digestora, constituindo-se de dicromato de sódio $0,40 \text{ mol l}^{-1}$, sulfato de mercúrio(II) $0,20 \text{ mol l}^{-1}$ e ácido sulfúrico 3 mol l^{-1} , c) **solução catalítica**, constituindo-se de sulfato de prata $0,02 \text{ mol l}^{-1}$ e ácido sulfúrico $15,3 \text{ mol l}^{-1}$, as mesmas devem ser misturadas na proporção de 5 ml: 1 ml: 9 ml em frascos de vidro de boca estreita, tipo penicilina, de 30 ml. As amostras de referência de alguns efluentes (que necessitam ser testados previamente) podem reagir somente com o calor de diluição como fonte de energia; qualquer efluente, porém, pode ser determinado após aquecimento por 2 h a 140°C - 150°C ; depois de resfriados até a temperatura ambiente, as medidas devem ser feitas a 600 nm, contra prova em branco usando-se cubetas de 1 cm de caminho óptico.

2. INTRODUÇÃO

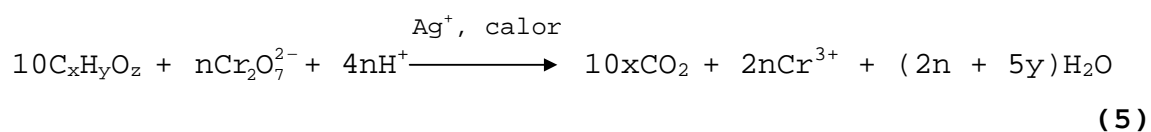
Demanda química de oxigênio, DQO, é um parâmetro que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por materiais e por substâncias orgânicas e minerais, que se oxidam sob condições experimentais definidas. No caso de águas, o parâmetro torna-se particularmente importante por estimar o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como por estimar o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos. Na impossibilidade prática de quantificar a demanda de tal oxigênio, o mesmo é convencionalmente substituído por substâncias químicas oxidantes que, tendo sua quantidade medida antes e depois do contato com o material em estudo, revelam o poder redutor ou demandador de oxigênio do mesmo (HANSON, 1973; ROCHA et al., 1990).

As substâncias químicas oxidantes que têm sido propostas para essa finalidade são o cério(IV), o dicromato, o iodato e o permanganato que, em meio ácido, reduzem-se conforme as semi-reações:



O dicromato, entretanto tem sido de longe o oxidante mais utilizado na determinação da demanda química de oxigênio, pois: a) face aos redutores que demandam oxigênio em águas, é o que tem maior poder oxidante; b) na forma de sal de potássio é substância de referência, estável tanto no estado sólido como em soluções (o que não acontece com o permanganato); c) tem preço relativamente baixo; d) a determinação do seu excesso pertence à categoria dos métodos clássicos utilizados em química analítica.

Os métodos analíticos inerentes ao uso desse sal fundamentam-se empiricamente na oxidação de redutores por excesso conhecido de dicromato, a quente, em meio de ácido sulfúrico, catalisada por íons prata e na presença de mercúrio(II) como complexante/eliminador de cloretos. Assim, se $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ for, genérica e simplificadamente, uma substância (orgânica) redutora contida em águas, a reação representada pela Equação 5 mostra tal oxidação:



na qual $n = 4x + y - 2z$. Por convenção, então, o número de equivalentes de dicromato reduzido corresponde ao número de equivalentes de oxigênio que seria consumido ou "demandado". Sendo assim, a demanda química de oxigênio pode ser obtida através do dicromato residual (titulado com Fe^{2+} ou por iodo/tiosulfatometria), ou através de crômio(III) formado (MERCK, s.d; VOGEL, 1971; BAUMANN, 1974; BOYD, 1979; HIMMEBAUGH & SMITH, 1979; WILLIAMS, 1984). Entretanto, a titulometria do excesso de dicromato deve ceder espaço à colorimetria do crômio, pelos inconvenientes que a primeira apresenta: quantidade inicial de dicromato exatamente conhecida; soluções titulantes instáveis, que exigem padronizações frequentes; muito manipulativa, morosa e sem possibilidade de automação; pequena sensibilidade, etc.

Assim, verifica-se pela Equação 5 que crômio(III) forma-se em quantidade equivalente à do dicromato reduzido e, conseqüentemente, também equivalente à demanda química de oxigênio, tal fato levou JIRKA & CARTER(1975) a proporem a medida do parâmetro através da absorvância das soluções do cátion. Aliás, as APHA-AWWA-WPCF(GREENBERG et al, 1992) preconizam a técnica como opção à titulometria.

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 absorvância das soluções finais. Acrescenta-se ainda que na colorimetria é promissora a possibilidade de usar-se somente o "calor de diluição" do reativo oxidante como fonte de energia para a oxidação da "matéria orgânica" e conseqüente formação do cátion.

Pelo exposto verifica-se que pode-se tornar menos poluente, mais econômica e mais ágil, até com semi-

automação, a rotina analítica da determinação da demanda química de oxigênio em águas e efluentes.

O presente trabalho teve por objetivo propor método alternativo de determinação da demanda química de oxigênio, estudando aspectos da colorimetria do crômio(III) no sistema dicromato/crômio(III) e definição de seus parâmetros experimentais tais como: acidez do meio, concentrações relativas de dicromato e de crômio(III), comprimento de onda de máxima absorção para o crômio(III) misturado ao dicromato, estabilidade das cores, interferentes e sua eliminação ou contorno, faixa de concentração para erro mínimo na curva padrão, precisão e exatidão das medidas, face ainda à particularidade extremamente interessante do emprego do "calor de diluição" na redução do dicromato a crômio(III).

3. REVISÃO DE LITERATURA

Até aproximadamente 1960, a determinação de "matéria orgânica" nos mais variados materiais evoluiu através do aprimoramento de métodos que usam substâncias fortemente oxidantes em meio ácido (conseqüentemente reduzidas por tal matéria orgânica). Assim, cério(IV), dicromato, iodato e permanganato têm sido os oxidantes empregados para esse fim, com a matéria orgânica avaliada ou através do excesso residual do oxidante, ou através do crômio(III) estequiometricamente formado, no caso do uso do dicromato. A partir de 1960 surgem os chamados "métodos de combustão seca", com o material orgânico sendo oxidado a gás carbônico em fornos com fluxo de ar ou oxigênio aquecidos, e medida ou através do volume daquele gás ou através da neutralização provocada pelo mesmo em soluções alcalinas com excesso conhecido. A partir de meados da década de 1970, retomam-se os "métodos úmidos" dos oxidantes, visando-se automatizá-los e, mais recentemente, surgem os sistemas fechados de abertura de amostras usando forno de microondas para aquecimento e ataque das amostras

com aqueles oxidantes.

Assim, segundo MOORE et al.(1949) teriam sido Adeney & Dawson(1926) e Popov(1930) os introdutores da mistura dicromato/ácido sulfúrico na determinação do "oxigênio consumido" por redutores. No estudo que MOORE et al.(1949) conduziram sobre a ação oxidante dessa mistura sobre 32 compostos orgânicos, verificaram que hidrocarbonetos, álcoois e ácidos de cadeia não ramificada eram só parcialmente oxidados ou decompostos.

Entretanto, WILLIAMS & REESE(1950) e REESE & WILLIAMS(1954) usaram a mistura de dicromato/ácido sulfúrico para determinar indiretamente etanol e glicerol, respectivamente, em soluções aquosas desses álcoois: o dicromato residual foi medido colorimetricamente pelo método da s-difenil-carbazida em ambos os trabalhos.

MEDALIA(1951) usou a reação entre peróxido de hidrogênio e ferro(II) para iniciar reação em cadeia de compostos orgânicos dissolvidos em água com o oxigênio molecular formado na reação inicial: não teve êxito na quantificação do material orgânico, mas seu procedimento foi proposto para detecção de traços desse material em meio aquoso. Foi um dos primeiros autores a levantar o problema da interferência de cloreto na determinação por oxidação enérgica de material orgânico, sugerindo o uso do mercúrio(II), como nitrato para isolar tal interferência. O uso do peróxido de hidrogênio na determinação da DQO só ressurge com TALINLI & ANDERSON(1992), sem repercussões posteriores.

Os trabalhos sucedem-se com os autores sempre comparando seus resultados com aqueles provenientes do uso do cério(IV), iodato e permanganato na oxidação em questão, e com o dicromato destacando-se por sua condição de substância

de referência: estabilidade, acessibilidade, preço, entre outras.

Dessa forma, MOORE et al.(1951) compararam três variações do método do dicromato com os do iodato e do permanganato na determinação do "oxigênio consumido" em águas, propondo a introdução do íon prata em procedimento anterior(MOORE et al., 1949) como catalisador da reação e conseqüente expansão da oxidação a componentes da amostra resistentes à mesma. O cloreto, porém, mantinha-se como problema, impedindo o uso da prata nas amostras que o continham.

Em 1952, CARDONE & COMPTON propõem procedimento colorimétrico no ultravioleta próximo(349 nm) através do dicromato residual, para determinar a presença de compostos orgânicos na água.

A expressão "demanda química de oxigênio" parece surgir pela primeira vez em trabalho de MOORE & WALKER (1956) ao ajustarem o método do dicromato/ácido sulfúrico para águas superficiais com baixos teores de "matéria orgânica": sugerem que o dicromato seja usado em excesso de 50%, e que o conteúdo em cloreto, também determinado, seja usado para corrigir a DQO inicialmente obtida.

Em trabalho de 1963, DOBBS & WILLIAMS modificam o procedimento do dicromato em uso ao proporem o sulfato de mercúrio(II) como reagente auxiliar para inibir a ação interferente do cloreto. Para chegar a esse sal, os autores estudaram o uso do nitrato de mercúrio(II) e o perclorato de mercúrio(II) usado por Gleu(1933), citado por MEDALIA, 1951; optando pelo sulfato: dessa forma, a "correção do cloreto" até então praticada pode ser dispensada.

Na década de 1960 surgem então as propostas de

uso da combustão seca em fornos com fluxo de ar ou oxigênio para determinar matéria orgânica nos mais variados materiais: o aquecimento das amostras em tubo de combustão enriquecido com ar ou oxigênio forma gás carbônico, cujo volume é medido, ou cuja neutralização provocada em solução de base em excesso conhecido é determinada por titulometria. Assim, Van HALL et al. (1963) usaram a técnica para dosagem de matéria orgânica em águas, assim como STENGER & Van HALL(1967); CATANI et al. (1964) e VERLENGIA & GARGANTINI(1968) usaram-na para determinar matéria orgânica em solos.

Com exceção desses métodos de combustão seca, da colorimetria do dicromato residual pela s-difenilcarbazida (WILLIAMS & REESE, 1950; REESE & WILLIAMS, 1954) e no ultravioleta próximo(CARDONE & COMPTON, 1952), todas as variações da determinação de matéria orgânica nos mais diversos materiais culminaram com uma titulometria: ou dos excessos de cério(VI), dicromato ou permanganato por solução aferida de ferro(II); ou dos excessos de dicromato ou iodato que, gerando iodo(a partir de reação com iodeto em excesso) era titulado com solução aferida de tiosulfato. As tentativas de automatização analítica porém, a partir de meados da década de 1970, surgem face a novas propostas colorimétricas para determinação de matéria orgânica através do sistema dicromato/ácido sulfúrico.

Assim, a formação estequiométrica de crômio(III) quando a mistura dicromato/ácido sulfúrico é posta a reagir com material orgânico levaram SIMS & HABY(1971) a estudarem a colorimetria daquele cátion para a determinação da matéria orgânica de solos, conseguindo correlação de 0,986 do método proposto com o titulométrico do dicromato com ferro(II). QUAGGIO & Van RAIJ(1979) consolidaram essa colorime-

tria, que hoje faz parte da rotina metodológica de análise de terra do Estado de São Paulo (Van RAIJ et al., 1987) ao lado do chamado método de Walkley-Black, dicromato em excesso x ferro(II).

O tradicional uso do dicromato ou de permanganato das reações de determinação da demanda química de oxigênio em águas e efluentes foi usado por FLEET & HO(1972) para oxidar peróxido de hidrogênio que, liberando oxigênio permitiu a medida deste por um analisador coulométrico de O_2 e conseqüentemente da DQO das amostras.

Para JIRKA & CARTER(1975) a colorimetria do crômio(III) na determinação da demanda química de oxigênio em águas iniciou-se com MacNary et al.(1957), prosseguindo com Gaudy(1973) e Chaudhuri(1973). Aqueles autores estudaram e atualizaram tal técnica executando a digestão das amostras em ampolas ópticas, nas quais a medida final de absorbância era diretamente efetuada.

KEHOE(1977) fez uma resenha das determinações de carbono orgânico total(COT), demanda bioquímica de oxigênio(DBO) e demanda química de oxigênio(DQO), envolvendo as técnicas titulométrica e colorimétrica, alertando sobre os cuidados na comparação desses parâmetros e sobre a resistência de alguns compostos orgânicos ao ataque sulfocrômico usado na determinação da demanda química de oxigênio.

HIMEBAUGH & SMITH(1979) titularam o dicromato residual nos próprios micro-tubos nos quais a digestão foi praticada, diminuindo volume de amostras e de reagentes.

Tubos selados também foram usados por EDWARDS & ALLEN(1984) para aquecimento do sistema reagente dicromato/ácido sulfúrico na determinação da DQO em efluentes indus-

triais: diminuindo volumes de amostra e de soluções reagentes, e usando dispensadores (pipetas) e titulador automáticos, os autores agilizaram a determinação do parâmetro em questão, quando comparada à metodologia oficial.

Com trabalhos seqüenciais a partir de 1980, KORENAGA(1980a, 1980b, 1980c) e KORENAGA & IKATSU(1981a, 1981b) estudaram as variáveis operacionais dos métodos do permanganato e do dicromato(KORENAGA, 1982; KORENAGA & IKATSU, 1982) para a colorimetria da DQO em efluentes industriais através da técnica de análise por injeção em fluxo (FIA): em ambos os casos, a colorimetria foi do oxidante residual, permanganato a 525 nm, e dicromato a 445 nm. Mais tarde, KORENAGA et al.(1993) retomam também o uso do cério(IV) como oxidante para a colorimetria do seu excesso também em FIA, mas só reportando resultados com amostras padrões de ácido L-glutâmico e lactose.

Relatório da COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL(CETESB) traz os resultados sobre o "método colorimétrico da ampola" para determinar DQO: sua única desvantagem seriam as substâncias inorgânicas também absorventes a 600 nm, caso do próprio crômio(III) quando presente nas amostras e não originário da redução do dicromato(COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 1982).

PILONE(1985) retoma a determinação de etanol através da oxidação sulfo-crômica de amostras de vinho, e compara a titulometria do excesso de dicromato com a colorimetria do crômio(III) a 600 nm: conclui que a precisão do segundo seria inaceitável em metodologia oficial de dosagem do etanol.

APPLETON & TYSON (1986) e TIAN & WU(1992) também investiram na análise por injeção em fluxo para determi-

nar DQO em águas e efluentes, os primeiros através do dicromato, e os segundos através do permanganato.

O problema do cloreto, porém, continua a chamar a atenção dos pesquisadores no sentido de contornar sua interferência, seja na titulometria ou na colorimetria, automatizada ou não. BAUMANN(1974) chega a propor que o calor do refluxo do sistema ácido oxidante seja usado para destilar o cloro molecular formado, seu recolhimento em excesso de iodeto e a titulação tiosulfatométrica do iodo formado para posterior subtração do resultado em equivalente de DQO do resultado inicial obtido. Usando excesso de nitrato de prata, LLOYD(1982) evita o emprego de mercúrio(II) como formador de complexo com cloreto, precipitando este na forma de cloreto de prata; sua medida final, porém, tem de ser a titulométrica por ferro(II) do dicromato residual. O mesmo princípio foi usado por CASSERES et al.(1984) que, diferentemente de LLOYD (1982), usou frascos abertos para a digestão a 150°C inerente ao procedimento. Para minimizar o efeito do cloreto sem usar mercúrio(II) para complexação, THOMPSON & MENDHAM(1986) introduziram crômio(III) no sistema reagente antes do aquecimento, para consumo do ânion ao complexar este cátion; outra adaptação dos autores foi no sentido de usar pequenas quantidades de amostra e de reagentes para medida final titulométrica do ferro(II).

Para amostras de efluentes com salinidade elevada, SOTO et al.(1989) sugerem estudo preliminar para chegar-se a uma relação adequada, até maior que a de 10:1 oficial, de sulfato de mercúrio(II) para cloreto, principalmente quando o material demandador de oxigênio resiste à ação oxidante do dicromato. BELKIN et al.(1992a, 1992b) estudaram a influência de outros halogênios, particularmente brometos, na

determinação da demanda química de oxigênio em águas e em efluentes; esses autores mostraram que mercúrio(II) é complexado por cloreto, mas não por brometo, e este pode representar outro problema analítico se presente nas amostras.

Após o impacto da técnica de análise por injeção em fluxo(FIA), principalmente na década de 1980, as pesquisas sobre a determinação da demanda química de oxigênio em águas e efluentes parecem agora dirigir-se aos sistemas fechados, sobre pressão, e com aquecimento externo através de gerador de microondas. Dos trabalhos levantados até o momento, porém, parece haver concentração dos estudos no método oxidante do dicromato/ácido sulfúrico, para medidas finais ora titulométricas, ora colorimétricas(JARDIM & ROHWEDDER, 1989; Del VALLE et al., 1990; AXÉN & MORRISON, 1995).

BALCONI et al.(1992) aliam a digestão por microondas, com dicromato/ácido sulfúrico, antecedendo a colorimetria da DQO em águas subterrâneas e superficiais. ROZEMBERG(1993) gastou somente 3 a 5 minutos para oxidação das amostras com dicromato/ácido sulfúrico ao passá-las sobre pressão ou sob sucção em coluna de vidro com aquecedor de quartzo, a 150°C - 170°C para determinações de DQO de águas.

Trabalhos de ROCHA et al.(1990) e de ZUCCARI et al. (1991) mostram porém que, de maneira mais simples e para as condições da grande maioria dos laboratórios de análise de amostras ambientais, a digestão convencional ou pelo calor de diluição do reagente dicromato/ácido sulfúrico, e a colorimetria do crômio(III), ainda podem ser opções analíticas extremamente válidas para as condições brasileiras, justificando o presente trabalho.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os equipamentos e os reagentes de partida utilizados no decorrer de todo o trabalho experimental serão especificados a seguir, com todos os detalhes considerados importantes para bem caracterizá-los. Dessa forma, evitar-se-á a repetição de tais detalhes nos itens experimentais específicos. Por outro lado, considerou-se desnecessário detalhar a vidraria (volumétrica ou não) e outros materiais comuns e inerentes a um laboratório químico, particularmente químico-analítico.

Equipamentos

- Agitador magnético marca Metrohm, com aquecimento.
- Balança analítica marca Mettler modelo H10T, com precisão de 0,1 mg.
- Balança de prato externo superior marca Nagma, modelo Owlabor (prato externo), com precisão de 1 mg.

- Banho de areia artesanal, com aquecimento por resistência elétrica, 220V, e câmara útil de dimensões 50 cm x 30 cm x 5 cm.

- Bloco de digestão e refluxo, marca Tecnal, modelo TE 146/8-50 para 8 provas macro, com resfriamento superior por condensador tipo "dedo frio".

- Bloco de digestão e refluxo, marca Tecnal, modelo TE 008/25 para 8 provas micro.

- Espectrocolorímetro marca Metrohm, modelo E 1009, com suporte para 3 cubetas de 1 cm de caminho óptico.

- Sistema de resfriamento dos frascos de digestão, artesanal; constituído de suporte de madeira com orifícios para encaixe dos frascos, sobre bandeja de alumínio com circulação de água corrente (Fig.1).

- Microcomputador da linha IBM-PC 486-DX 66 mHz 8 MB RAM. Utilizou-se os softwares MS-WORD, Q-PRO e SAS.

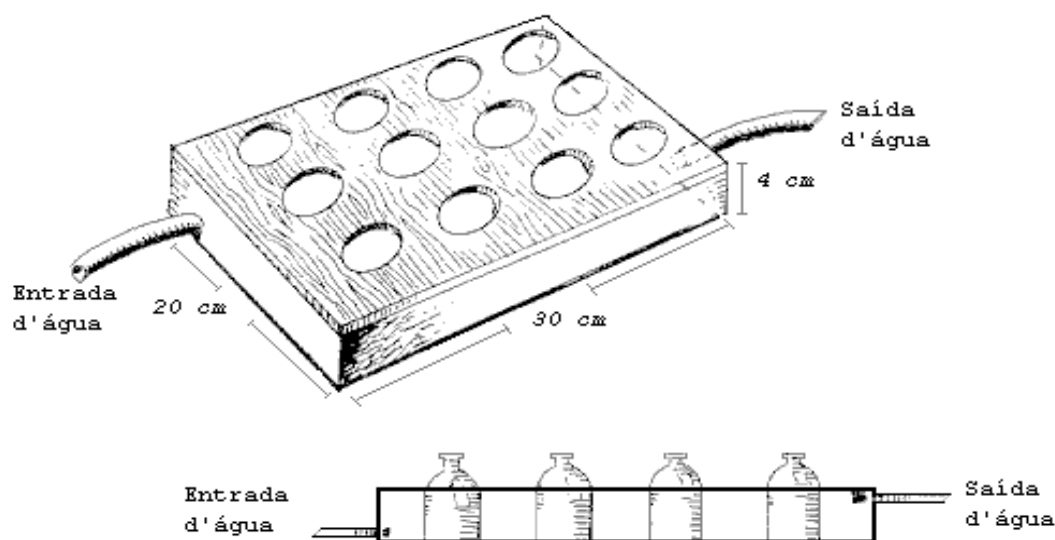


Figura 1. Sistema de resfriamento dos frascos de digestão.

Reagentes

- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , $M = 98,08 \text{ g mol}^{-1}$, p.a.; concentrado, $\rho = 1,84 \text{ kg l}^{-1}$, título = 95%-97% (m/m), ou seja, cerca de $18,0 \text{ mol l}^{-1}$.

- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , $M = 98,08 \text{ g mol}^{-1}$, p.a.; fumegante (30% SO_3), $\rho = 1,95 \text{ kg l}^{-1}$, título equivalente a 108% (m/m) em H_2SO_4 , ou seja, cerca de $21,5 \text{ mol l}^{-1}$.

- Amônio e ferro(II), sulfato duplo hexahidratado, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M = 392,13 \text{ g mol}^{-1}$, p.a.

- Cobre(II), sulfato pentahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $M = 249,68 \text{ g mol}^{-1}$, p.a.

- 1,10-fenantrolina monohidratada, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M = 198,22 \text{ g mol}^{-1}$, p.a.

- Mercúrio(II), sulfato, HgSO_4 , $M = 296,65 \text{ g mol}^{-1}$, p.a.

- Níquel(II), sulfato hexahidratado, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M = 262,84 \text{ g mol}^{-1}$, p.a.

- Potássio, dicromato, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $M = 294,18 \text{ g mol}^{-1}$, substância de referência (pureza 99,95% - 100,05%), seca a 140°C - 150°C por duas horas e mantida em dessecador quando não em uso.

- Potássio, hidrogenoftalato, $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOKCOOH}$, $M = 204,22 \text{ g mol}^{-1}$, p.a., seco a 100°C - 110°C por duas horas e mantido em dessecador quando não em uso.

- Potássio e crômio(III), sulfato duplo dodecahidratado, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $M = 499,40 \text{ g mol}^{-1}$, p.a.

- Prata, sulfato, AgSO_4 , $M = 311,80 \text{ g mol}^{-1}$, p.a.

- Sódio, cloreto, NaCl , $M = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$, p.a.

- Sódio, dicromato dihidratado, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M = 297,99 \text{ g mol}^{-1}$, técnico.

Vidraria e outros materiais

- Frascos de vidro incolor, tipo penicilina, de 30 ml de capacidade, marca Frascolex, linha farmácia, código 312. No decorrer do trabalho passou-se a reutilizar frascos com essas especificações descartados pelo Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina do Campus de Botucatu da UNESP.

- Frascos de coleta de amostras, de vidro âmbar com capacidade de um litro, reutilizados do descarte do laboratório.

- Vidraria volumétrica: pipetas (graduadas e volumétricas), buretas, provetas, etc.; vidraria não volumétrica (béqueres, erlenmeyers, etc.) e outros materiais inerentes a um laboratório químico-analítico.

4.1. Espectros de absorção do crômio(III), do dicromato e da mistura de crômio(III) mais dicromato.

A colorimetria do crômio(III) formado quando da redução do dicromato por materiais que demandam oxigênio (redutores) em amostras de água e de efluentes é necessariamente conduzida na presença do excesso de dicromato que garantiu o poder oxidante do sistema analítico. É uma situação, portanto, que exige medidas de absorbância ou no comprimento de onda de máxima absorção do crômio(III), ou no comprimento de onda de menor interferência espectral do dicromato sobre o crômio(III), se tal interferência ocorrer. A caracterização desse comprimento de onda ideal exige o conhecimento dos espectros eletromagnéticos das espécies químicas envolvidas, e absorventes na região do visível, crômio(III) e dicromato, assim como da mistura das mesmas.

4.1.1. Reativos

a) **Solução concentrada de ácido sulfúrico.**

b) **Solução 0,100 mol l⁻¹ de crômio(III).** Dissolver 12,4851 g de sulfato duplo de potássio e crômio(III) dodecahidratado com água destilada suficiente para 250 ml de solução, em balão volumétrico desse volume; antes de completar o volume, acidular a solução com cerca de 1 ml de solução concentrada de ácido sulfúrico, para preservação.

c) **Solução 0,0125 mol l⁻¹ de dicromato.** Proceder de maneira idêntica à do preparo da solução 0,100 mol l⁻¹ de crômio(III), mas usando 0,9193 g de dicromato de potássio para os 250 ml de solução.

4.1.2. Método

a) Para uma coleção de frascos de vidro de boca estreita, tipo penicilina, de 30 ml, transferir água destilada e reativos nas quantidades e ordem do esquema seguinte, envolvendo duplicatas:

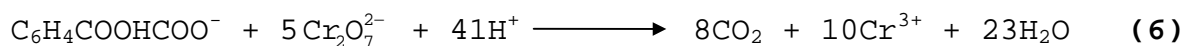
Frascos ou amostras	Água destilada	Soluções de crômio		Ácido sulfúrico
		Crômio(III)	Dicromato	
B	5,00 ml	-	-	5,00 ml
1 e 2	2,50 ml	2,50 ml	-	5,00 ml
3 e 4	4,00 ml	-	1,00 ml	5,00 ml
5 e 6	1,50 ml	2,50 ml	1,00 ml	5,00 ml

b) homogeneizar com os devidos cuidados, face ao calor de diluição do ácido sulfúrico, e aguardar resfriamento até temperatura ambiente;

c) transferir parte das soluções para as cubetas do espectrocolorímetro e ler contra a prova em branco (frasco B) desde 400 nm até 700 nm: os resultados obtidos encontram-se no Quadro 1, página 41.

4.2. Influências da quantidade de dicromato e da concentração de ácido sulfúrico na colorimetria da DQO.

A colorimetria da demanda química de oxigênio utiliza-se de uma substância redutora de referência, o hidrogenofteralato de potássio, para fazer as vezes dos demandadores de oxigênio e reagir com o dicromato em meio de ácido sulfúrico, conforme a equação:



que caracteriza como sendo de 1/30 do mol(ou 6,8075 g eq⁻¹) a massa equivalente do hidrogenofteralato de potássio.

Essa substância, assim como os redutores(ou demandadores de oxigênio) das amostras de águas ou efluentes, exige excesso de dicromato para a produção equivalente e quantitativa de crômio(III), objeto da colorimetria final. Esse excesso, assim como a acidez necessária às melhores condições da oxidação/redução representada pela Equação(6), é o que se pretende esclarecer no momento.

4.2.1. Reativos

a) **Solução de referência de hidrogenoftalato de potássio, "estoque", equivalente a $5\ 000\ \text{mg l}^{-1}$ de DQO.** Dissolver 4,2546 g de hidrogenoftalato de potássio com água destilada suficiente para um litro de solução, em balão volumétrico desse volume; antes de completar o volume, acidular a solução com cerca de 1 ml de solução concentrada de ácido sulfúrico.

b) **Soluções de referência de hidrogenoftalato de potássio, "de uso", equivalentes a $500\ \text{mg l}^{-1}$ - $1\ 000\ \text{mg l}^{-1}$ - $1\ 500\ \text{mg l}^{-1}$ e $2\ 000\ \text{mg l}^{-1}$ de DQO.** Para uma série de quatro balões volumétricos de 100 ml, transferir 10 ml - 20 ml - 30 ml e 40 ml da solução de referência "estoque", equivalente a $5\ 000\ \text{mg l}^{-1}$ de DQO; diluir até as marcas com água destilada e homogeneizar.

c) **Solução "estoque", cerca de $2,50\ \text{mol l}^{-1}$ de dicromato.** Dissolver 745 g de dicromato de sódio dihidratado com água destilada suficiente para um litro de solução, em balão volumétrico desse volume.

d) **Soluções "de uso" de dicromato, com diferentes concentrações do oxidante.** Numa série de seis béqueres forma alta (tipo Berzelius) de 250 ml, misturar (com os devidos cuidados face ao calor de diluição do ácido) 45 ml de água destilada e 20 ml de solução concentrada de ácido sulfúrico; ne as soluções, diluir 20,80 ml - 22,90 ml - 25,00 ml - 27,10 ml - 29,20 ml e 31,30 ml de solução $2,50\ \text{mol l}^{-1}$, "estoque", de dicromato de sódio: esperar esfriar, diluir a 100 ml com água destilada e homogeneizar. Essas soluções se-

rão cerca de 4 mol l^{-1} em ácido sulfúrico e, respectivamente, $0,520 \text{ mol l}^{-1}$ - $0,573 \text{ mol l}^{-1}$ - $0,625 \text{ mol l}^{-1}$ - $0,678 \text{ mol l}^{-1}$ - $0,730 \text{ mol l}^{-1}$ e $0,783 \text{ mol l}^{-1}$ em dicromato. Essas e todas as futuras soluções "de uso" de dicromato, ácidas ou não, serão daqui por diante chamadas simplesmente de **soluções digestoras**.

e) **Soluções com diferentes concentrações de ácido sulfúrico, contendo sulfato de prata.** Com os devidos cuidados face ao calor de diluição do ácido sulfúrico, e em dois grupos de béqueres de 500 ml de forma alta (tipo Berzelius), diluir a 250 ml com água destilada os seguintes volumes de ácido sulfúrico: grupo 1) 167 ml - 194 ml - 222 ml - 250* ml e 235**ml; grupo 2) 182 ml - 188 ml - 193 ml - 199 ml - 204 ml - 210 ml - 215 ml e 221 ml. Em todas essas soluções, dos grupos 1 e 2, dissolver 1,56 g de sulfato de prata, tornando-as $0,04 \text{ mol l}^{-1}$ em prata, Ag^+ (ou $0,02 \text{ mol l}^{-1}$ em sulfato de prata). As concentrações de ácido sulfúrico das soluções serão, respectivamente: grupo 1) $12,0 \text{ mol l}^{-1}$ - $14,0 \text{ mol l}^{-1}$ - $16,0 \text{ mol l}^{-1}$ - $18,0 \text{ mol l}^{-1}$ e $20,0 \text{ mol l}^{-1}$; grupo 2) $13,1 \text{ mol l}^{-1}$ - $13,5 \text{ mol l}^{-1}$ - $13,9 \text{ mol l}^{-1}$ - $14,3 \text{ mol l}^{-1}$ - $14,7 \text{ mol l}^{-1}$ - $15,1 \text{ mol l}^{-1}$ - $15,5 \text{ mol l}^{-1}$ e $15,9 \text{ mol l}^{-1}$. Essas e todas as futuras soluções de ácido sulfúrico contendo sulfato de prata, serão chamadas de **soluções catalíticas**.

* Aqui não se trata de diluição, mas somente da tomada de 250 ml de solução concentrada de ácido sulfúrico.

** Única diluição para a qual deve-se usar solução fumegante, com 30% de SO_3 livre de ácido sulfúrico.

4.2.2. Método

a) A fim de se obter sistemas envolvendo todas as combinações possíveis das soluções digestoras (dicromato $0,520 \text{ mol l}^{-1}$ a $0,783 \text{ mol l}^{-1}$), com todas as soluções catalíticas do grupo 1 (ácido sulfúrico $12,0 \text{ mol l}^{-1}$ a $20,0 \text{ mol l}^{-1}$) e, em seguida, as combinações da solução digestora $0,678 \text{ mol l}^{-1}$ em dicromato com todas as soluções catalíticas do grupo 2 (ácido sulfúrico $12,7 \text{ mol l}^{-1}$ a $15,9 \text{ mol l}^{-1}$), transferir para coleções de frascos de vidro de boca estreita, tipo penicilina, de 30 ml de capacidade, água destilada e reativos nas quantidades e ordem do esquema seguinte, em triplicata:

Fracos ou amostras	Água desti- lada	Sol. equiv. a DQO	Sol. digestora			
			Todas	$0,678$ mol l^{-1}	Grupo 1	Grupo
B ₁ a B ₃₀	5,00 ml	-	0,50 ml	-	9,00 ml	-
1 a 90	-	5,00*ml	0,50 ml	-	9,00 ml	-
B ₃₁ a B ₃₈	5,00 ml	-	-	0,50 ml	-	9,00
91 a 186	-	5,00**ml	-	0,50 ml	-	9,00

* $2\ 000 \text{ mg l}^{-1}$ -

** 500 mg l^{-1} - $1\ 000 \text{ mg l}^{-1}$ - $1\ 500 \text{ mg l}^{-1}$ - $2\ 000 \text{ mg l}^{-1}$

b) homogeneizar com os devidos cuidados face ao calor de diluição do ácido sulfúrico, e aguardar o resfriamento até a temperatura ambiente;

c) transferir parte das soluções para as cubetas do espectrocolorímetro e ler a 600 nm contra as respectivas provas em branco (frascos ou amostras B₁ a B₃₀ para os frascos ou amostras 1 a 90; frascos ou amostras B₁ a B₃₈ para os frascos ou amostras 91 a 186): os resultados obtidos en-

contram-se no Quadro 2 (grupo 1 das soluções catalíticas) e no Quadro 4 (grupo 2 das soluções catalíticas), página 48.

4.3. **Formação e estabilidade do sistema crômio(III)/ dicromato formado na oxidação do hidrogenoftalato, em função do tempo**

Até o momento neste trabalho tem-se considerado como "tempo de reação" ao intervalo de tempo no qual o sistema reagente permanece sob o efeito do calor de diluição do ácido sulfúrico, qual seja, desde a mistura dos reativos até alcançar-se a temperatura ambiente, por resfriamento, cerca de 90 minutos: desconhece-se se, antes disso, o equilíbrio da reação de oxidação/redução tenha sido alcançado. Desconhece-se também se, após atingida a temperatura ambiente, o meio permanece colorimetricamente estável, já que as medidas têm sido feitas imediatamente após as soluções atingirem a temperatura ambiente.

Conseqüentemente, há duas variáveis que, neste momento, necessitam de esclarecimento: o **tempo de reação**, considerado como o intervalo de tempo no qual a reação de óxido-redução se completa ou se equilibra, e o **tempo de leitura ou estabilidade**, considerado como o intervalo de tempo dentro do qual a colorimetria é segura, após atingido o tempo de reação. São variáveis físico-químicas importantes, e de conhecimento essencial às rotinas colorimétricas.

4.3.1. Reativos

a) **Solução de referência de hidrogenoftalato de potássio, equivalente a 1 500 mg l⁻¹ de DQO.** Preparada conforme já descrito em 4.2.1.b.

b) **Solução digestora 0,60 mol l⁻¹ em dicromato.** Diluir 24 ml da solução "estoque" 2,50 mol l⁻¹ de dicromato (4.2.1.c) com água destilada suficiente para 100 ml de solução, em balão volumétrico desse volume.

c) **Solução catalítica 15,3 mol l⁻¹ em ácido sulfúrico e 0,02 mol l⁻¹ em sulfato de prata.** Com os devidos cuidados face ao calor de diluição do ácido, diluir 850 ml de solução concentrada de ácido sulfúrico com água destilada suficiente para um litro de solução; nessa solução, dissolver 6,24 g de sulfato de prata.

4.3.2. Métodos

a) Para coleções de frascos de vidro de boca estreita, "tipo penicilina", de 30 ml, transferir água destilada e reativos conforme o esquema seguinte, envolvendo três repetições:

Frascos ou amostras	Tipo de resfriamento	Água dest.	Sol. equiv. a DQO	Soluções	
				Digestora	Catalítica
B ₁	Natural	5,00 ml	-	0,50 ml	9,00 ml
1 a 3	Natural	-	5,00 ml	0,50 ml	9,00 ml
B ₂ a B ₆	Forçado	5,00 ml	-	0,50 ml	9,00 ml
4 a 18	Forçado		5,00 ml	0,50 ml	9,00 ml

b) homogeneizar as soluções e, nos frascos ou amostras B₁ e 1 a 3, introduzir termômetros para aguardar o resfriamento até a temperatura ambiente para leituras a 600 nm contra a prova em branco (frasco ou amostra B₁) em tempos variáveis desde "zero" (imediatamente após atingida a temperatura ambiente) até 30 horas após, conforme consta no Quadro 6; (resfriamento natural até a temperatura ambiente, leituras em tempos variados), página 50.

c) nos demais frascos ou amostras, e usando o sistema de resfriamento sob água corrente, forçar tal resfriamento imediatamente após homogeneização (tempo "zero"), e após 5 min - 10 min - 15 min - 20 min da homogeneização; ler a 600 nm contra as respectivas provas em branco (frascos ou amostras B₂ a B₆: os resultados obtidos encontram-se no Quadro 8 (resfriamento forçado em tempos variados, e leituras em tempos variados), página 53.

4.4. Estudo dos interferentes

Interferentes são substâncias que afetam positiva ou negativamente a grandeza da medida final de um método químico-analítico quantitativo. Consequentemente, na determinação da demanda química de oxigênio em águas e efluentes, os interferentes seriam substâncias que, presentes nas amostras e não demandadoras de oxigênio, afetam ou a titulometria do excesso de dicromato (no método titulométrico), ou a colorimetria do crômio(III), no método em estudo neste projeto. Assim, na colorimetria da DQO, interferentes positivos poderiam ser substâncias naturalmente coloridas (e não consumidoras de oxigênio) eventualmente presentes em águas e efluentes, como cério(IV), cobalto(III), cobre(II), crômio(III), ferro(III),

níquel(II), permanganato, vanadato, uranila, etc., das quais somente cobre(II), crômio(III) e níquel(II) mostram-se como significativamente absorventes a 600 nm. Interferente positivo ou negativo poderia ser o íon cloreto, em qualquer dos métodos, titulométrico ou colorimétrico: positivo se em condições de consumir dicromato para formar cloreto de cromila, CrO_2Cl_2 , para em seguida reduzir o oxidante a crômio(III); negativo se, consumindo o íon prata por precipitação ($K_{\text{PS}}\text{AgCl} = 1,77 \cdot 10^{-10}$) impedí-la de catalisar e, portanto, inibir a reação de oxidação através do dicromato, dos demandadores de oxigênio das amostras. São aspectos que, no momento, pretende-se esclarecer.

4.4.1. Reativos

a) **Solução de referência de hidrogenoftalato de potássio, equivalente a 2 500 mg l⁻¹ de DQO.** Dissolver 2,1273 g de hidrogenoftalato de potássio com água destilada suficiente para um litro de solução, em balão volumétrico desse volume; antes de completar o volume, acidular a solução com 1 ml de solução concentrada de ácido sulfúrico.

b) **Solução catalítica 15,3 mol l⁻¹ em ácido sulfúrico e 0,02 mol l⁻¹ em sulfato de prata.** Preparada como já descrito em 4.3.1.c.

c) **Solução digestora 1, dicromato 0,30 mol l⁻¹.** Preparada como já descrito em 4.3.1.b. usando 12 ml da solução "estoque" 2,50 mol l⁻¹ de dicromato.

d) **Solução digestora 2, dicromato 0,30 mol l⁻¹ e sulfato de mercúrio 0,075 mol l⁻¹.** Suspender 2,22 g de sulfato de mercúrio(II) em cerca de 60 ml de água destilada, na

qual diluir 16 ml de solução concentrada de ácido sulfúrico para dissolução do sal de mercúrio(II); ainda sob agitação constante e na solução quente (pelo calor de diluição do ácido sulfúrico), diluir 12 ml da solução $2,5 \text{ mol l}^{-1}$ de dicromato de sódio (4.2.1.c); depois de ser resfriada até a temperatura ambiente, diluir a 100 ml com água destilada.

e) **Solução digestora 3, dicromato $0,30 \text{ mol l}^{-1}$ e sulfato de mercúrio(II) $0,20 \text{ mol l}^{-1}$.** Proceder de modo idêntico ao descrito no preparo da **solução digestora 2**, porém usando 5,93 g de sulfato de mercúrio(II).

f) **Solução $0,1410 \text{ mol l}^{-1}$ de cloreto de sódio, equivalente a $5\ 000 \text{ mg l}^{-1}$ de cloreto.** Dissolver 4,1211 g de cloreto de sódio com água destilada suficiente para 500 ml de solução, em balão volumétrico; antes de completar o volume, acidular com 0,5 ml de solução concentrada de ácido sulfúrico.

g) **Solução $0,7870 \text{ mmol l}^{-1}$ de sulfato de cobre(II), equivalente a 50 mg l^{-1} de cobre(II).** Dissolver 0,1965 g de sulfato de cobre pentahidratado com água destilada suficiente para um litro de solução; antes de completar o volume, acidular com 1 ml de solução concentrada de ácido sulfúrico.

h) **Solução $0,9616 \text{ mmol l}^{-1}$ de sulfato duplo de potássio e crômio(III), equivalente a 50 mg l^{-1} de crômio(III).** Proceder como descrito no preparo da solução de cobre(II)(4.4.1.g), mas usando 0,4802 g de sulfato duplo de potássio e crômio(III) dodecahidratado.

i) **Solução $0,8519 \text{ mmol l}^{-1}$ de sulfato de níquel(II), equivalente a 50 mg l^{-1} de níquel(II).** Proceder como descrito no preparo na solução de cobre(II)(4.4.1g), mas usando 0,2239 g de sulfato de níquel(II) hexahidratado.

4.4.2. Métodos

a) Para o estudo das influências dos cátions cobre(II), crômio(III) e níquel(II), transferir para uma coleção de frascos de vidro de boca estreita, tipo penicilina, de 30 ml, água destilada, reativos dos interferentes e demais reativos conforme a ordem e quantidade do esquema seguinte:

Frascos ou amostras	Água destilada	Solução equivalente a DQO	Solução dos interfe- rentes	Solução diges- tora (1)	Solução cata- lítica
B	5,00 ml	-	-	0,50 ml	9,00 ml
1	4,50 ml	0,50 ml	-	0,50 ml	9,00 ml
2	4,00 ml	1,00 ml	-	0,50 ml	9,00 ml
3	3,00 ml	2,00 ml	-	0,50 ml	9,00 ml
4 a 6	4,25 ml	0,50 ml	0,25 ml	0,50 ml	9,00 ml
7 a 9	3,75 ml	1,00 ml	0,25 ml	0,50 ml	9,00 ml
10 a 12	2,75 ml	2,00 ml	0,25 ml	0,50 ml	9,00 ml
13 a 15	4,00 ml	0,50 ml	0,50 ml	0,50 ml	9,00 ml
16 a 18	3,50 ml	1,00 ml	0,50 ml	0,50 ml	9,00 ml
19 a 21	2,50 ml	2,00 ml	0,50 ml	0,50 ml	9,00 ml
22 a 24	3,50 ml	0,50 ml	1,00 ml	0,50 ml	9,00 ml
25 a 27	3,00 ml	1,00 ml	1,00 ml	0,50 ml	9,00 ml
28 a 30	2,00 ml	2,00 ml	1,00 ml	0,50 ml	9,00 ml

b) para o estudo da influência do ânion cloreto, transferir água destilada, reativo de cloreto e demais reativos para os mesmos tipos de frascos (penicilina, 30 ml) na ordem e quantidades do esquema:

Frascos ou ou amostras	Água destilada	Solução equivalente a DQO	Solução de cloreto	Solução digestora (2) ou (3)	Solução cata- lítica
B ₁	5,00 ml	-	-	1,00 ml(2)	9,00 ml
1 a 3	2,00 ml	3,00 ml	-	1,00 ml(2)	9,00 ml
4 a 6	1,75 ml	3,00 ml	0,25 ml	1,00 ml(2)	9,00 ml
7 a 9	1,50 ml	3,00 ml	0,50 ml	1,00 ml(2)	9,00 ml
10 a 12	1,00 ml	3,00 ml	1,00 ml	1,00 ml(2)	9,00 ml
B ₂	5,00 ml	-	-	1,00 ml(3)	9,00 ml
13 a 15	2,00 ml	3,00 ml	-	1,00 ml(3)	9,00 ml
16 a 18	1,75 ml	3,00 ml	0,25 ml	1,00 ml(3)	9,00 ml
19 a 21	1,50 ml	3,00 ml	0,50 ml	1,00 ml(3)	9,00 ml
22 a 24	1,00 ml	3,00 ml	1,00 ml	1,00 ml(3)	9,00 ml

c) homogeneizar com os devidos cuidados e aguardar o resfriamento até a temperatura ambiente;

d) ler a 600 nm contra as respectivas provas em branco, frasco B (no caso do estudo da interferência dos cátions metálicos) e frascos B₁ e B₂ (no caso da influência do ânion cloreto), respectivamente quando do uso de soluções digestoras 2 e 3; os resultados obtidos encontram-se nos Quadros 10 e 11, no Capítulo 5.

4.5. Amplitude, precisão e exatidão do método colorimétrico de determinação da DQO. Curvas padrão ou de referência

Atualmente já faz parte dos estudos clássicos da colorimetria de sistemas que seguem a lei de Beer-Lambert as conclusões de RINGBOM(1939) e AYRES(1949) sobre amplitude, precisão e exatidão nesse ramo da espectroscopia. Assim, se-

gundo esses autores, o erro fotométrico da concentração, **E**, em função de um erro fotométrico absoluto de 1%, é dado pela expressão:

$$E = 230/\Delta T \quad (7)$$

na qual ΔT é a variação porcentual da transmitância quando a concentração varia dez vezes. Tal erro assume valores elevados quando se trabalha com concentrações que fornecem grandezas de transmitância situadas nos extremos da escala dessa medida, e um valor mínimo quando se trabalha numa amplitude ideal de concentração.

Assim, e apesar dos indícios do método em estudo seguir a lei de Beer-Lambert necessita-se no momento delimitar a faixa de concentração da curva padrão ou de referência para enquadrá-la na região de erro fotométrico mínimo, ainda mais considerando tratar-se de "mistura de cores", ora com um máximo de dicromato e mínimo de crômio(III)(baixa concentração de DQO), ora com um mínimo de dicromato e máximo de crômio(III)(alta concentração de DQO).

4.5.1. Curva de Ringbom

4.5.1.1. Reativos

a) **Soluções de referência de hidrogenoftalato de potássio, equivalentes a 250 mg l⁻¹ - 500 mg l⁻¹ - 2 500 mg l⁻¹ e 5 000 mg l⁻¹.** Preparadas como já descrito anteriormente, usando-se respectivamente massas de 0,2127 g - 0,4255g

- 2,1274 g e 4,2548 g de hidrogenoftalato de potássio por litro de solução.

b) **Solução digestora 1, dicromato 0,325 mol l⁻¹, ácido sulfúrico 3 mol l⁻¹ e sulfato de mercúrio(II) 0,20 mol l⁻¹.** Suspender 5,93 g de sulfato de mercúrio(II) em cerca de 60 ml de água destilada; nessa suspensão diluir 16 ml de solução concentrada de ácido sulfúrico; com o sistema ainda quente, misturar 13 ml de solução 2,50 mol l⁻¹ de dicromato(4.2.1.c). Deixar esfriar e diluir a 100 ml com água destilada.

c) **Solução digestora 2, dicromato 0,650 mol l⁻¹ e sulfato de mercúrio(II) 0,20 mol l⁻¹.** Preparar como descrito na preparação da solução digestora 1(4.5.1.1.b), mas usando 26 ml de solução 2,50 mol l⁻¹ de dicromato.

d) **Solução catalítica.** Preparada como já descrito em 4.3.1.c.

4.5.1.2. Métodos

a) Para quatro coleções de frascos de vidro de boca estreita, tipo penicilina, de 30 ml, transferir água destilada e reativos conforme o esquema seguinte no qual, para as soluções de referência 250 mg l⁻¹ e 2 500 mg l⁻¹ de DQO usou-se a solução digestora 1(0,325 mol l⁻¹ de dicromato) e para as soluções de referência de 500 mg l⁻¹ e 5 000 mg l⁻¹ de DQO usou-se a solução digestora 2(0,650 mol l⁻¹ de dicromato):

Frascos ou amostras	Água destilada	Solução de referência	Solução digestora	Solução catalítica
B	5,00 ml	-	1,00 ml	9,00 ml
1 a 3	4,50 ml	0,50 ml	1,00 ml	9,00 ml
4 a 6	4,00 ml	1,00 ml	1,00 ml	9,00 ml
7 a 9	3,50 ml	1,50 ml	1,00 ml	9,00 ml
10 a 12	3,00 ml	2,00 ml	1,00 ml	9,00 ml
13 a 15	2,50 ml	2,50 ml	1,00 ml	9,00 ml
16 a 18	2,00 ml	3,00 ml	1,00 ml	9,00 ml
19 a 21	1,50 ml	3,50 ml	1,00 ml	9,00 ml
22 a 24	1,00 ml	4,00 ml	1,00 ml	9,00 ml
25 a 27	0,50 ml	4,50 ml	1,00 ml	9,00 ml
28 a 30	0,00 ml	5,00 ml	1,00 ml	9,00 ml

b) Aguardar o resfriamento natural, transferir parte das soluções para cubetas do espectrocolorímetro e ler a 600 nm contra a prova em branco respectiva: os dados obtidos encontram-se nos Quadros 12 e 13, nas páginas 60 e 61 respectivamente.

4.5.2. Curvas padrão ou de referência

4.5.2.1. Reativos

a) **Solução de referência de hidrogenoftalato de potássio, equivalentes a 1 000 mg l⁻¹ e 3 000 mg l⁻¹ de DQO.** Preparadas como outras semelhantes descritas anteriormente, só que usando 0,8510 g l⁻¹ e 2,5529 g l⁻¹, respectivamente, de hidrogenoftalato.

b) **Solução digestora 1, dicromato 0,40 mol l⁻¹, ácido sulfúrico 3 mol l⁻¹ e sulfato de mercúrio(II)**

0,20 mol l⁻¹. Preparada à semelhança de outras já descritas anteriormente.

c) **Solução digestora 2; método colorimétrico das APHA, AWWA, WPCF(GREENBERG et al, 1992); dicromato 0,0347 mol l⁻¹, ácido sulfúrico 3 mol l⁻¹ e sulfato de mercúrio(II) 0,112 mol l⁻¹.** Diluir 167 ml de solução concentrada de ácido sulfúrico com cerca de 800 ml de água destilada; nessa solução dissolver 10,215 g de dicromato de potássio e 33,3 g de sulfato de mercúrio(II); depois de fria até a temperatura ambiente, diluir a um litro com água destilada e homogeneizar.

d) **Solução catalítica 1, 15,3 mol l⁻¹ em ácido sulfúrico e 0,02 mol l⁻¹ em sulfato de prata.** Preparada como já descrito em 4.3.1.c.

e) **Solução catalítica 2, métodos colorimétrico/titulométrico das APHA, AWWA, WPCF(GREENBERG et al, 1992).** Dissolver 10,12 g de sulfato de prata em um litro de ácido sulfúrico concentrado.

4.5.2.2. Métodos

a) Para uma coleção de frascos de vidro de boca estreita, tipo penicilina, de 30 ml, transferir água destilada e reativos conforme o esquema seguinte:

Frascos ou amostras	Água destilada	Sol. DQO, 3 000 mg l ⁻¹	Solução digestora 1	Solução catalítica 1
B ₁ e B ₂	5,00 ml	-	1,00 ml	9,00 ml
1 a 6	4,50 ml	0,50 ml	1,00 ml	9,00 ml
7 a 12	4,00 ml	1,00 ml	1,00 ml	9,00 ml
13 a 18	3,00 ml	2,00 ml	1,00 ml	9,00 ml
19 a 24	2,00 ml	3,00 ml	1,00 ml	9,00 ml
25 a 30	1,00 ml	4,00 ml	1,00 ml	9,00 ml
31 a 36	0,00 ml	5,00 ml	1,00 ml	9,00 ml

a') e para uma coleção de erlenmeyers de 50 ml com tampa esmerilhada, transferir água destilada e reativos conforme o esquema seguinte:

Frascos ou amostras	Água destilada	Sol. DQO, 1 000 mg l ⁻¹	Solução digestora 2	Solução catalítica
B	10,00 ml	-	6,00 ml	14,00 ml
1 a 3	8,50 ml	1,50 ml	6,00 ml	14,00 ml
4 a 6	7,00 ml	3,00 ml	6,00 ml	14,00 ml
7 a 9	5,50 ml	4,50 ml	6,00 ml	14,00 ml
10 a 12	4,00 ml	6,00 ml	6,00 ml	14,00 ml
13 a 15	2,50 ml	7,50 ml	6,00 ml	14,00 ml
16 a 18	1,00 ml	9,00 ml	6,00 ml	14,00 ml

b) homogeneizar as soluções e, metade dos conjuntos do item **a** (que caracterizam as três repetições da curva padrão ou de referência), e os conjuntos do item **a'** (tampados para vedação com tampas de vidro esmerilhado), devem ser levados para aquecimento por duas horas a 140°C - 150°C, em estufa;

c) deixar que a outra metade dos conjuntos do item **a** esfrie até a temperatura ambiente; os conjuntos levados à estufa devem ser deixados esfriar também até a tempe-

ratura ambiente, após duas horas de aquecimento a 140°C - 150°C;

d) transferir parte das soluções para as cubetas do espectrocolorímetro, e ler a 600 nm contra as respectivas provas em branco;

e) os dados obtidos encontram-se nos Quadros 16, 17 e 18, páginas 64 e 65.

4.6. Determinação em águas e efluentes.

4.6.1. Materiais

4.6.1.1. Amostras

a) **Água**: superficial, de ribeirão que recebe águas servidas da cidade de Botucatu-SP, coletadas em pontos e horários diferentes.

b) **Chorume**: do lixo urbano da cidade de Botucatu-SP, coletado em vários dias e horários.

c) **Efluentes industriais**: as amostras das indústrias das cidades de Botucatu-SP e região: de laticínios ; indústria liofilizadora de alimentos; manipueira; de indústrias processadoras de fibra e polpa de madeira; de vinhaça, também coletadas em vários dias e horários.

Quando não analisados no dia da coleta, tais amostras foram subdivididas em frascos de polietileno de 250 ml e congelados a -18°C.

4.6.1.2. Reativos

a) **Solução digestora 1**, dicromato $0,40 \text{ mol l}^{-1}$, ácido sulfúrico 3 mol l^{-1} e sulfato de mercúrio(II) $0,20 \text{ mol l}^{-1}$. Preparada como já descrito anteriormente.

b) **Solução catalítica 1**, ácido sulfúrico $15,3 \text{ mol l}^{-1}$ e sulfato de prata $0,02 \text{ mol l}^{-1}$. Preparada como já descrito anteriormente.

c) **Solução digestora 2**, do método colorimétrico APHA-AWWA-WPCF(GREENBERG et al, 1992): dicromato $0,0347 \text{ mol l}^{-1}$, ácido sulfúrico 3 mol l^{-1} e sulfato de mercúrio(II) $0,112 \text{ mol l}^{-1}$.

d) **Solução catalítica 2**, do método colorimétrico APHA-AWWA-WPCF(GREENBERG et al, 1992): ácido sulfúrico concentrado(cerca de 18 mol l^{-1}) contendo sulfato de prata $0,0325 \text{ mol l}^{-1}$.

4.6.2. Métodos

4.6.2.1. Pelas curvas padrão ou de referência a partir de hidrogenoftalato

a) Para coleções de frascos de vidro de boca estreita, tipo penicilina, de 30 ml(pelo método em proposição), ou para erlenmeyers de 50 ml de tampa esmerilhada(método APHA-AWWA-WPCF; GREENBERG et al, 1992), transferir amostras, água destilada e reativos conforme o esquema seguinte:

Componentes da mistura	Método proposto*	Método APHA-AWWA-WPCF**
	Volume, ml	Volume, ml
Amostra	V(≤ 5)	V' (≤ 10)
Água destilada	5-V	10-V'
Solução digestora 1	1,00	-
Solução digestora 2	-	6,00
Solução catalítica 1	9,00	-
Solução catalítica 2	-	14,00

* Para somente o calor de diluição como fonte de energia, ou para aquecimento a 140°C - 150°C por 2 horas.

**GREENBERG et al, 1992

b) homogeneizar e submeter os sistemas reagentes ao calor de diluição por 15 min(método em proposição) ou a aquecimento por 140°C - 150°C por 2 horas(variação do método em proposição; método APHA-AWWA-WPCF; GREENBERG et al, 1992);

c) resfriar até a temperatura ambiente e ler a 600 nm contra a respectiva prova em branco, conduzida simultaneamente;

d) calcular o teor de DQO, em mg l⁻¹, nas amostras, pelas expressões derivadas das respectivas curvas de referência: os resultados obtidos encontram-se no Quadro 20, página 70.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Espectros de absorção do crômio(III), do dicromato, e da mistura de crômio(III) mais dicromato.

No Quadro 1 encontram-se os resultados da varredura colorimétrica desde 400 nm até 700 nm, de soluções contendo ou somente crômio(III), ou somente dicromato, ou a mistura dessas formas de crômio; com tais resultados foram construídos os gráficos da Figura 2. A escolha dessa faixa de comprimento de onda, região do visível, prende-se ao fato de ser abrangida por colorímetros de uso mais comum nos laboratórios de rotina analítica, aos quais este trabalho particularmente interessa.

Pelos dados do Quadro 1 e Figura 2, verifica-se que o crômio(III) apresenta picos de absorção a 430 nm e a 600 nm, este de absorção mais intensa que aquele; o dicromato, por sua vez, absorve fortemente desde abaixo de 400 nm (CARDONE & COMPTON, 1952, leram dicromato residual no ultra-

Quadro 1. Espectros de absorção dos sistemas crômio(III)*, dicromato**, e crômio(III)*+ dicromato**, em meio 9 mol l⁻¹ em ácido sulfúrico.

Comp. de onda (nm)	Absorbância					
	Crômio(III)		Dicromato		Crômio(III) + Dicromato	
400	0,387	0,398	0,516	0,521	0,967	1,000
410	0,445	0,455	0,478	0,480	0,967	1,000
420	0,483	0,495	0,458	0,457	0,979	1,004
430	0,495	0,506	0,462	0,462	0,983	1,009
440	0,462	0,479	0,457	0,457	0,939	0,967
450	0,405	0,420	0,434	0,438	0,851	0,883
460	0,346	0,355	0,391	0,394	0,738	0,757
470	0,281	0,290	0,337	0,342	0,609	0,636
480	0,215	0,228	0,268	0,276	0,484	0,507
490	0,174	0,180	0,206	0,208	0,372	0,390
500	0,153	0,155	0,152	0,152	0,301	0,316
510	0,151	0,155	0,100	0,102	0,252	0,261
520	0,178	0,177	0,062	0,062	0,237	0,244
530	0,216	0,217	0,037	0,036	0,252	0,258
540	0,268	0,268	0,023	0,020	0,281	0,283
550	0,338	0,336	0,013	0,012	0,346	0,346
560	0,408	0,409	0,005	0,007	0,410	0,408
570	0,471	0,480	0,005	0,004	0,480	0,481
580	0,550	0,538	0,005	0,000	0,538	0,550
590	0,585	0,588	0,003	0,002	0,587	0,588
600	0,602	0,600	0,005	0,002	0,600	0,600
610	0,593	0,593	0,002	0,000	0,592	0,592
620	0,569	0,567	0,002	0,002	0,567	0,569
630	0,526	0,527	0,002	0,000	0,523	0,524
640	0,471	0,479	0,001	0,000	0,475	0,471
650	0,415	0,420	0,000	0,000	0,419	0,415
660	0,367	0,365	0,000	0,000	0,362	0,359
670	0,314	0,317	0,000	0,000	0,313	0,308
680	0,269	0,267	0,000	0,000	0,261	0,256
690	0,225	0,222	0,000	0,000	0,218	0,215
700	0,180	0,177	0,000	0,000	0,173	0,171

* Crômio(III) 0,0250 mol l⁻¹

** Dicromato 0,00125 mol l⁻¹

violeta próximo, a 350 nm), mas deixa de fazê-lo a partir de 565 nm. Como esperado, a mistura de crômio(III) + dicromato absorve fortemente enquanto ambas as formas do metal absorvem mas, a partir de 565 nm, sua absorção reflete somente a do crômio(III).

Sendo assim, como o método em estudo fará medidas do crômio(III) (formado estequiometricamente em relação ao material redutor/demandador de oxigênio das amostras) ao lado do dicromato residual, aquele deve ser lido em região do

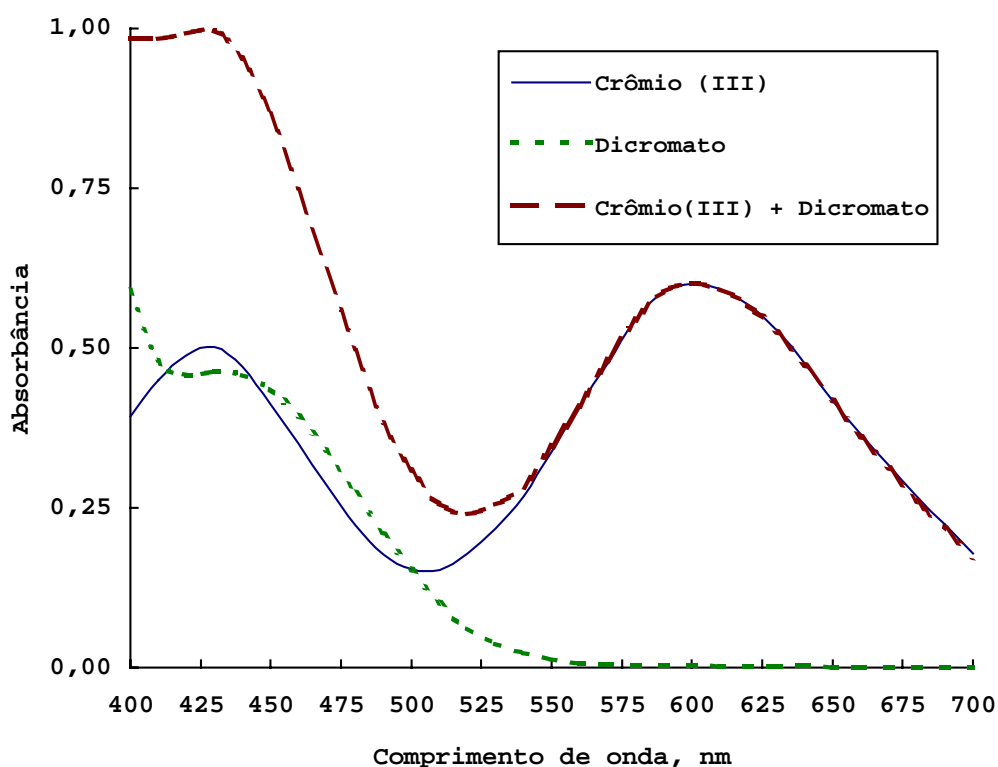


Figura 2. Espectros de absorção dos sistemas crômio(III), dicromato, e crômio(III) + dicromato, em meio 9 mol l^{-1} em ácido sulfúrico.

espectro eletromagnético onde mais absorva, e onde o dicromato não o faça, ou seja 600 nm.

Este comprimento de onda concorda com o sugerido por SIMS & HABY(1971), JIRKA & CARTER(1975), COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1982) e PILONE(1985), e aproxima-se dos levantados por VERLENGIA & GARGANTINI(1968), no estudo comparativo de vários métodos, com registros de 545 nm, 650 nm e 660 nm para as medidas em questão.

KORENAGA (1982) e APPLETON & TYSON(1986), em procedimentos analíticos de injeção em fluxo, não explicam as medidas efetuadas a 445 nm, já que nesse comprimento de onda absorvem não só o dicromato, mas também o crômio(III).

5.2. Influências da quantidade de dicromato e da concentração de ácido sulfúrico na colorimetria da DQO.

A ação oxidante na mistura dicromato/ácido sulfúrico deve dar-se sob excesso dessas substâncias para garantir que a redução através dos demandadores de oxigênio das amostras produza crômio(III) estequiometricamente, única forma da medida deste permitir quantificar indiretamente a DQO.

Encontram-se no Quadro 2 os resultados da primeira aproximação do estudo envolvendo variações simultâneas da concentração final de ácido sulfúrico (desde 7,59 mol l⁻¹ a 12,6 mol l⁻¹), e do excesso de dicromato (desde 25,0% a 87,5% a mais) em relação ao hidrogenoftalato de potássio equivalente a uma amostra com 2 000 mg l⁻¹ de DQO.

Quadro 2. Variação na absorvância de soluções de contendo o equivalente a 2 000 mg l⁻¹ de DQO, com as variações simultâneas do excesso inicial de dicromato e da concentração final de ácido sulfúrico.

Excesso* de dicromato em equivalentes	Concentração final de H ₂ SO ₄ , mol l ⁻¹				
	7,59	8,83	10,1	11,3	12,6
	Absorvância				
25,0%	0,322	0,571	0,556	0,524	0,439
	0,325	0,566	0,560	0,533	0,459
	0,322	0,566	0,551	0,526	0,464
37,5%	0,440	0,604	0,588	0,530	0,449
	0,428	0,622	0,601	0,513	0,461
	0,416	0,615	0,592	0,513	0,443
50,0%	0,410	0,601	0,582	0,512	0,466
	0,399	0,601	0,596	0,531	0,456
	0,398	0,602	0,571	0,525	0,469
62,5%	0,445	0,624	0,608	0,523	0,455
	0,443	0,617	0,604	0,537	0,466
	0,450	0,614	0,614	0,537	0,458
75,0%	0,513	0,602	0,562	0,513	0,451
	0,505	0,621	0,572	0,518	0,449
	0,491	0,612	0,569	0,517	0,456
87,5%	0,473	0,605	0,577	0,523	0,456
	0,467	0,615	0,573	0,522	0,465
	0,478	0,602	0,569	0,526	0,453

*Inicial

Esses dados, assim como os gráficos das Figuras 3 e 4 construídos com as médias dos mesmos, mostram que a variação na concentração de ácido sulfúrico e a quantidade de dicromato em excesso afetam a medida de absorvância das soluções finais; entretanto, fica claro também que a variação da concentração do ácido é muito mais crítica para as medidas

finais, fazendo-as atingir um máximo a $8,83 \text{ mol l}^{-1}$ para provocar decréscimo das mesmas nas suas concentrações maiores.

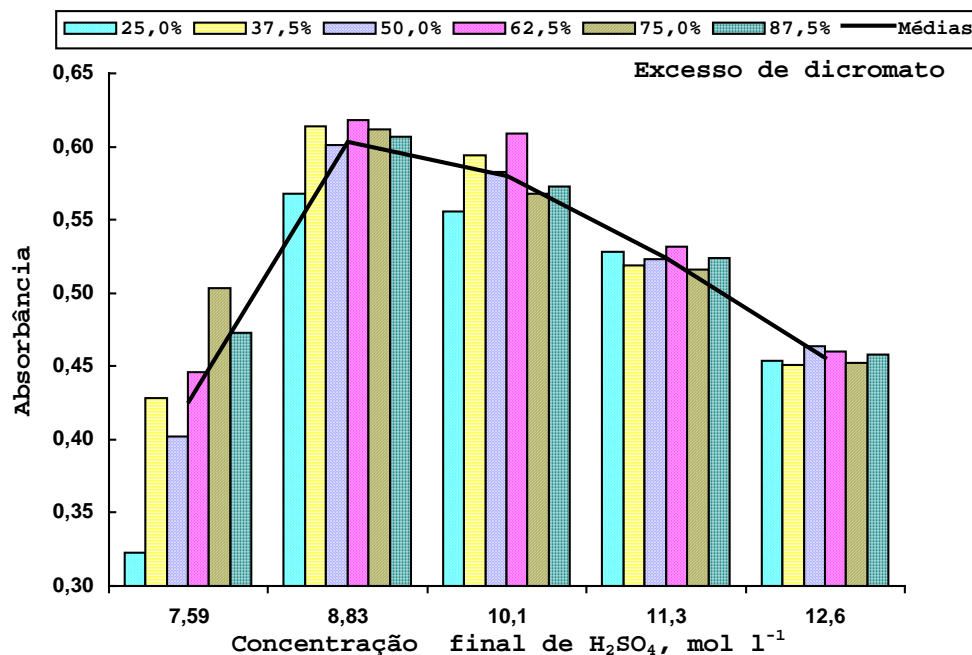


Figura 3. Variação na absorbância de soluções contendo o equivalente a 2000 mg l^{-1} de DQO, com as variações simultâneas da quantidade equivalente inicial de dicromato e da concentração final de ácido sulfúrico.

Com relação ao dicromato, e a partir do excesso de 37,5% em relação ao hidrogenoftalato/DQO, verifica-se que os excessos de 37,5% a 87,5% não afetam significativamente a absorbância das soluções coloridas, dentro de uma mesma concentração de ácido sulfúrico, como, por exemplo, confirma o Quadro 3, no qual encontram-se os resultados da análise da variância para a melhor concentração de ácido sulfúrico (em primeira aproximação), $8,83 \text{ mol l}^{-1}$, e para excessos variáveis de dicromato.

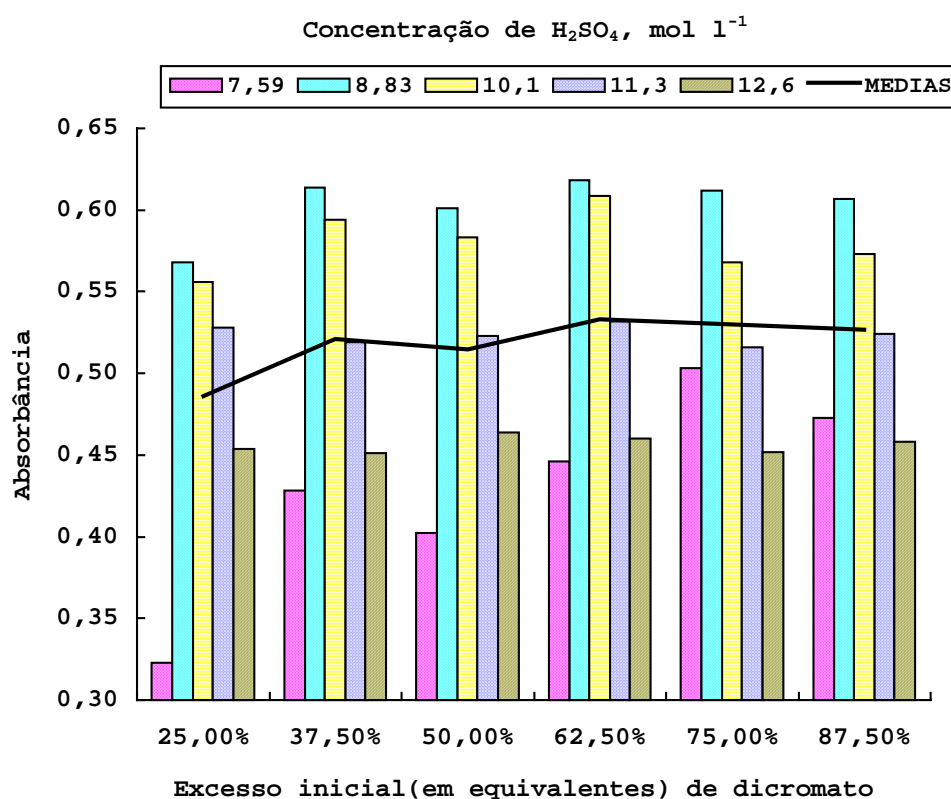


Figura 4. Variação na absorbância de soluções contendo o equivalente a 2 000 mg l⁻¹ de DQO, com as variações simultâneas da quantidade equivalente inicial de dicromato e da concentração final de ácido sulfúrico.

Quadro 3. Resultados da análise da variância dos dados envolvendo a concentração de 8,83 mol l⁻¹ de ácido sulfúrico, e excessos em equivalente de 37,5% a 87,5% de dicromato, constantes do Quadro 2.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
Excessos*	4	5,004E-04	1,251E-04	2,55 NS
Resíduo	10	4,913E-04	4,913E-05	
Total	14	9,917E-03		

* De dicromato, em equivalente

Os dados do Quadro 4 referem-se a um refinamento no intervalo de concentração final de ácido sulfúrico em torno da concentração $8,83 \text{ mol l}^{-1}$ previamente encontrada; o excesso de dicromato em relação ao hidrogenoftalato/DQO ao nível de $2\ 000 \text{ mg l}^{-1}$ foi fixado em 62,5%.

Constata-se agora um deslocamento da concentração ideal de ácido sulfúrico (inicialmente em $8,83 \text{ mol l}^{-1}$) para $9,50 \text{ mol l}^{-1}$ (concentração esta não contemplada no estudo inicial). Tal conclusão baseou-se nos dados do Quadro 5, obtidos através de regressões ajustadas para os pares de dados mg l^{-1} de DQO e absorvância, e para as concentrações finais de ácido sulfúrico variando de $8,25 \text{ mol l}^{-1}$ a $10,0 \text{ mol l}^{-1}$, através principalmente da estimativa do coeficiente angular da regressão ajustada, assumida como sendo a absorptividade do sistema colorido: a Figura 5 permite visualizar tal conclusão.

Quadro 4. Variação na absorvância de soluções contendo o equivalente a vários níveis de DQO, com a variação da concentração final de ácido sulfúrico e com excesso (em equivalentes) correspondente a 62,5% de dicromato em relação ao nível de 2 000 mg l⁻¹ de DQO.

mol l ⁻¹ de H ₂ SO ₄	DQO, em mg l ⁻¹			
	500	1 000	1 500	2 000
	Absorbância			
	0,141	0,302	0,450	0,585
8,25	0,156	0,298	0,419	0,583
	0,148	0,292	0,441	0,569
	0,155	0,302	0,452	0,616
8,50	0,148	0,298	0,465	0,602
	0,154	0,301	0,457	0,606
	0,155	0,302	0,470	0,622
8,75	0,156	0,312	0,472	0,616
	0,154	0,315	0,469	0,627
	0,152	0,301	0,467	0,622
9,00	0,160	0,324	0,479	0,636
	0,161	0,316	0,465	0,614
	0,155	0,308	0,462	0,640
9,25	0,164	0,319	0,463	0,636
	0,163	0,314	0,466	0,635
	0,155	0,314	0,471	0,633
9,50	0,159	0,306	0,463	0,658
	0,173	0,338	0,483	0,640
	0,153	0,292	0,453	0,625
9,75	0,156	0,306	0,450	0,623
	0,149	0,308	0,446	0,620
	0,161	0,303	0,456	0,611
10,0	0,149	0,300	0,450	0,606
	0,137	0,310	0,447	0,616

Quadro 5. Parâmetros das regressões lineares inerentes aos pares de dados concentração de DQO e absorvância, envolvendo várias concentrações de ácido sulfúrico, conforme os resultados do Quadro 4.

mol l ⁻¹ de H ₂ SO ₄	Parâmetros das regressões lineares		
	Coefficiente linear, a	Coefficiente angular, b	Coefficiente de correlação, r
8,25	7,500E-03	2,863E-04	0,9986
8,50	-1,500E-03	3,049E-04	0,9996
8,75	-1,000E-03	3,121E-04	0,9997
9,00	2,500E-03	3,111E-04	0,9991
9,25	-1,000E-03	3,158E-04	0,9993
9,50	1,667E-04	3,194E-04	0,9980
9,75	-7,667E-03	3,115E-04	0,9990
10,0	-4,333E-03	3,065E-04	0,9993

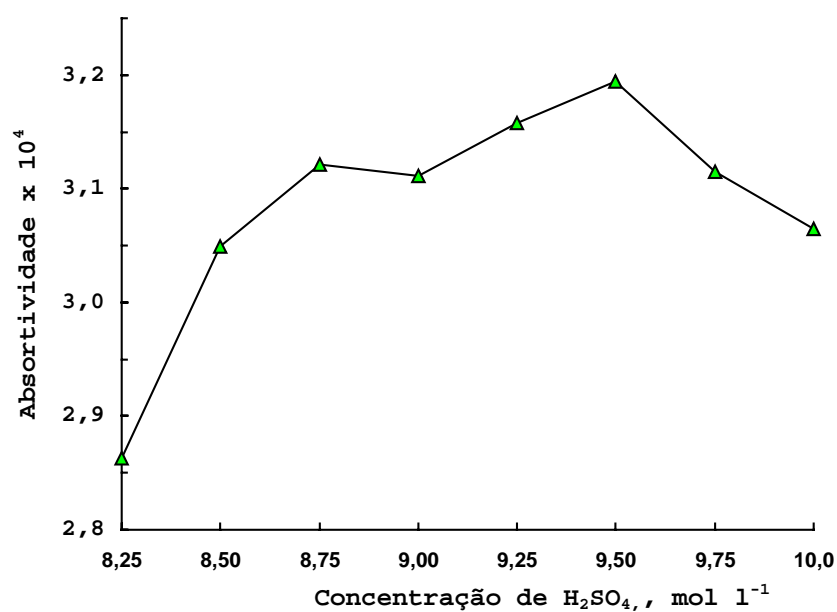


Figura 5. Variação na absorvância de soluções de crômio(III)/dicromato com a variação da concentração de ácido sulfúrico, em excesso inicial fixo de dicromato.

5.3. Formação e estabilidade do sistema crômio(III)/ dicromato.

No Quadro 6 encontram-se os resultados do estudo da influência do tempo de leitura após o resfriamento natural na absorbância de solução de crômio(III)/dicromato equivalente a 1 500 mg l⁻¹ de DQO, submetida ao calor de diluição. O tempo zero refere-se ao da primeira medida após a solução ter atingido a temperatura ambiente, situação caracterizada por termômetros introduzidos nas soluções de amostras e em mistura semelhante às mesmas, mas previamente equilibrada com a temperatura ambiente.

Quadro 6. Influência do tempo de leitura após o resfriamento natural até a temperatura ambiente, na absorbância de soluções de crômio(III)/dicromato equivalentes a 1 500 mg l⁻¹ de DQO, submetidas ao "calor de diluição".

Tempo	Absorbâncias			Médias*
"zero"	0,450	0,456	0,455	0,454 ± 0,008
15 min	0,454	0,460	0,460	0,458 ± 0,009
30 min	0,454	0,460	0,461	0,458 ± 0,009
45 min	0,456	0,463	0,465	0,461 ± 0,012
60 min	0,453	0,458	0,461	0,457 ± 0,010
90 min	0,453	0,461	0,461	0,458 ± 0,012
2 h	0,453	0,457	0,459	0,456 ± 0,008
3 h	0,458	0,462	0,463	0,461 ± 0,007
4 h	0,454	0,458	0,462	0,458 ± 0,010
6 h	0,449	0,458	0,459	0,455 ± 0,014
8 h	0,451	0,458	0,457	0,455 ± 0,009
10 h	0,460	0,467	0,466	0,464 ± 0,009
12 h	0,457	0,457	0,457	0,457 ± 0,000
18 h	0,452	0,463	0,461	0,459 ± 0,015
24 h	0,461	0,465	0,461	0,462 ± 0,006
30 h	0,452	0,463	0,461	0,459 ± 0,015

* Médias em termos de intervalo de confiança ($\alpha = 0,05$)

A análise da variância desses resultados (Quadro 7) mostra que não há diferença estatística significativa entre os mesmos, desde leitura imediatamente após o sistema ter atingido a temperatura ambiente, até pelo menos 30 horas depois. Tal fato é auspicioso, pois permite que tais medidas sejam efetuadas em programação tipo "misturas no fim da tarde e medidas na manhã seguinte" envolvendo grande número de amostras, em situação típica de laboratórios de rotina analítica.

Quadro 7. Resultados da análise da variância dos dados envolvendo tempo de leitura após o resfriamento natural até a temperatura ambiente, conforme consta no Quadro 6.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F
Tempo de leitura	15	3,45E-04	2,30E-05	1,41 NS
Resíduo	32	5,24E-04	1,64E-05	
Total	47	8,69E-04		

Essa estabilidade não foi encontrada reportada por outros autores, preocupados mais com o tempo de aquecimento da mistura reagente: assim, 2 horas a 140°C - 150°C é o procedimento padrão da maioria deles, para oxidação das amostras de água ou de efluentes (BOYD, 1979; JIRKA & CARTER, 1979; EDWARDS & ALLEN, 1984, entre outros), quer em refluxo (sistema aberto) ou em tubos selados.

Variações nesse tempo e na temperatura de aquecimento são encontradas na determinação da matéria orgânica em terra, para fins de fertilidade, pelo mesmo princípio oxidante, dicromato/ácido sulfúrico: aquecimento por 30 min

em banho-maria fervente (CATANI et al., 1964); aquecimento só pelo calor de diluição da mistura reagente, por 20 min (SIMS & HABY, 1971), ou 60 min (QUAGGIO & Van RAIJ, 1979).

Ao trabalhar com métodos automatizados (FIA, principalmente), porém, os autores caracterizam somente o número de amostras processadas por hora, no lugar de tempo de aquecimento, como é o caso de KORENAGA & IKATSU (1981a), com 20 amostras/hora, ou de TIAN & WU (1992), com 80 amostras/hora. APPLETON & TYSON(1986), também trabalhando com FIA, propõem um tempo de residência de 2 min a 160°C como ideal para oxidação das amostras de água e efluentes, dentro de outras condições estabelecidas no procedimento inerente. E, com o advento dos aquecedores a microondas, surgem propostas de 3 a 5 minutos, em sistemas fechados, para oxidação das amostras (Del VALLE et al., 1990; BALCONI et al., 1992).

No Quadro 8 encontram-se os resultados do estudo envolvendo as influências do **tempo de reação** (aquele sob o qual o sistema reagente permanece sob o efeito do calor de diluição) e do **tempo de leitura** (aquele no qual a medida de absorbância é feita, após o **tempo de reação**); nesse quadro, considera-se como "tempo de reação zero" aquele do experimento no qual o sistema reagente é resfriado artificialmente sob água corrente até a temperatura ambiente, imediatamente após a mistura dos reagentes e amostra, e homogeneização final.

Quadro 8. Influências do tempo de reação e do tempo de leitura após resfriamento forçado até a temperatura ambiente, na absorvância de soluções de crômio (III)/dicromato equivalentes a 1 500 mg l⁻¹ de DQO, submetidas ao "calor de diluição".

Tempo (min)		Absorbância			Médias*
de reação	de leitura				
"zero"	"zero"	0,436	0,437	0,425	0,433 ± 0,017
	15	0,434	0,432	0,434	0,433 ± 0,003
	30	0,438	0,432	0,434	0,435 ± 0,008
	45	0,439	0,440	0,437	0,439 ± 0,004
	60	0,444	0,443	0,441	0,443 ± 0,004
5	"zero"	0,443	0,446	0,446	0,445 ± 0,004
	15	0,442	0,445	0,449	0,445 ± 0,009
	30	0,444	0,437	0,450	0,444 ± 0,016
	45	0,443	0,437	0,450	0,443 ± 0,016
	60	0,444	0,438	0,450	0,444 ± 0,015
10	"zero"	0,451	0,452	0,449	0,451 ± 0,004
	15	0,451	0,453	0,450	0,451 ± 0,004
	30	0,452	0,454	0,450	0,452 ± 0,005
	45	0,453	0,455	0,450	0,453 ± 0,006
	60	0,453	0,455	0,451	0,453 ± 0,005
15	"zero"	0,448	0,452	0,451	0,450 ± 0,005
	15	0,449	0,454	0,452	0,452 ± 0,006
	30	0,447	0,454	0,454	0,452 ± 0,010
	45	0,449	0,453	0,453	0,452 ± 0,006
	60	0,450	0,452	0,452	0,451 ± 0,003
20	"zero"	0,466	0,446	0,452	0,455 ± 0,026
	15	0,466	0,445	0,452	0,454 ± 0,027
	30	0,467	0,446	0,452	0,455 ± 0,027
	45	0,469	0,449	0,452	0,457 ± 0,027
	60	0,467	0,447	0,455	0,456 ± 0,025

* Médias em termos de intervalo de confiança ($\alpha = 0,05$)

A análise da variância desses resultados (Quadro 9) mostra que há diferença significativa entre os

mesmos no que se refere ao **tempo de reação**, e que o **tempo de leitura** após o resfriamento artificial não os diferencia estatisticamente ao nível de 5% de significância.

Quadro 9. Resultados da análise da variância dos dados envolvendo tempo sob o "calor de diluição" e tempo de leitura após o resfriamento forçado, conforme consta no Quadro 8.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F	
Tempo de reação	4	3,45E-03	8,62E-04	26,83	**
Tempo de leitura	4	7,80E-05	1,95E-05	0,61	NS
Tempos reação x leitura	16	1,71E-04	1,07E-05	0,33	NS
Resíduo	50	1,61E-03	3,21E-05		
Total	74	5,30E-03			

Submetidas ao teste de Tukey de comparação de médias, estas, inerentes aos vários tempos de reação constantes do Quadro 8 revelaram-se como: a) não estatisticamente diferentes entre si para os tempos de reação de 10 min, 15 min e 20 min e b) estatisticamente diferentes entre si e face às demais (10 min, 15 min e 20 min) as dos ensaios de "zero" e 5 min.

5.4. Estudo dos interferentes.

No método fundamentado na mistura oxidante de dicromato/ácido sulfúrico, são poucas as substâncias que, sem provocar consumo de oxigênio, afetam a medida final ou do excesso de dicromato ou do crômio(III) estequiometricamente formado pelo efeito redutor dos demandadores de oxigênio de amostras de águas e de efluentes. Assim, e especificamente na colorimetria do crômio(III), íons naturalmente coloridos e

absorventes na região de 600 nm do espectro eletromagnético poderiam fazê-lo, como cobre(II) e níquel(II), e o próprio crômio(III) não resultante da redução do dicromato e presente em tal forma nas amostras. O cloreto, entretanto, revela-se como o mais sério dos interferentes, ou por consumir o íon prata e impedir seu efeito catalisador, ou por levar à redução do dicromato a crômio(III), passando pela formação do cloreto de cromila.

A interferência do cloreto é contornada através da complexação do mercúrio(II), usado como sulfato mercúrico, em quantidades que mudam com as condições experimentais variadas em torno do método do dicromato/ácido sulfúrico. Tentando evitar o uso do mercúrio(II), há propostas do emprego de excesso de prata para precipitar o ânion(e não comprometer a catálise)(KORENAGA & IKATSU, 1981), ou ainda do uso de crômio(III) antes da amostra reagir com dicromato/ácido sulfúrico, para complexação e consumo do ânion(THOMPSON & MENDHAM, 1986, em ambos os casos como opção somente na titulometria do excesso de dicromato. AXÉN & MORRISON,(1995) evitaram a interferência de cloreto ao usar baixa concentração de ácido sulfúrico na digestão de amostras por aquecimento com microondas.

Para as condições sendo estabelecidas neste trabalho, os resultados do Quadro 10(com os quais construiu-se a Fig. 6) mostram que os cátions cobre(II), crômio(III) e níquel(II), absorventes na região de 600 nm do espectro eletromagnético, não interferem ao nível de até 10 mg l⁻¹ na

Quadro 10. Absorbância de soluções de crômio(III)/dicromato, equivalentes a três níveis de DQO, na presença de cobre(II), crômio(III), e níquel(II), também em três níveis de concentração.

Íon metálico e concentração, mg l ⁻¹	DQO, em mg l ⁻¹		
	250	500	1 000
Absorbância			
-	0,085	0,151	0,308
Cobre(II)	2,5	0,081	0,164
	5,0	0,081	0,159
	10,0	0,073	0,154
	10,0	0,073	0,310
Crômio(III)	2,5	0,090	0,161
	5,0	0,087	0,156
	10,0	0,071	0,161
Níquel(II)	2,5	0,085	0,161
	5,0	0,081	0,160
	10,0	0,081	0,162

absorbância de soluções contendo três concentrações de DQO, 250 mg l⁻¹, 500 mg l⁻¹ e 1 000 mg l⁻¹: conseqüentemente, não o farão em concentrações maiores de demanda química de oxigênio.

Com respeito ao cloreto, porém, os dados do Quadro 11 revelam ser imprescindível a presença de mercúrio(II) para sofrer complexação pelo ânion e consumi-lo, e assim evitar sua interferência.

No Quadro 11, a menor proporção entre mercúrio(II) e cloreto que contornou tal interferência (visualizada na Fig. 7) na colorimetria em questão foi de 200 µmol de Hg²⁺ para 140 µmol de Cl⁻, ou seja, uma proporção

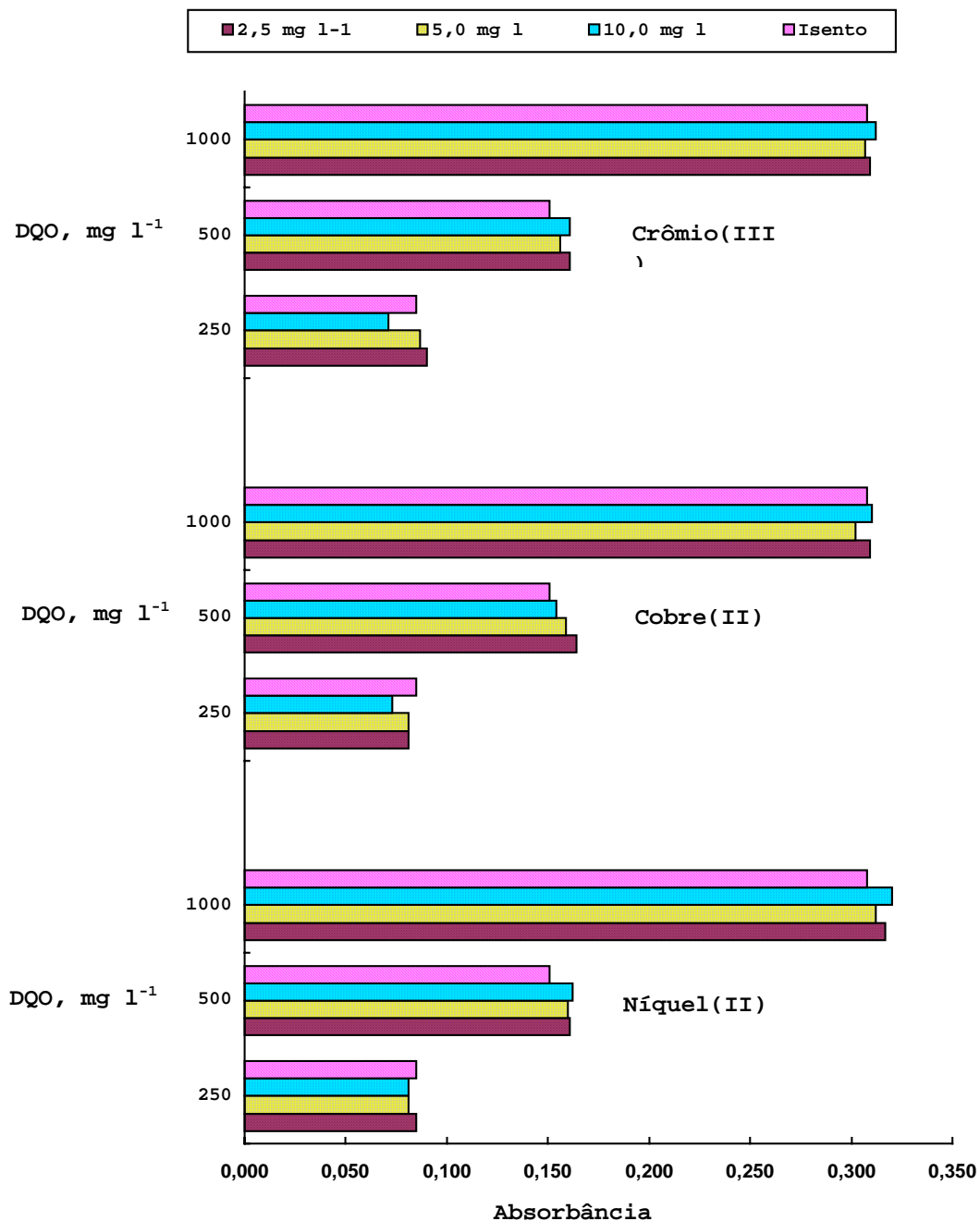


Figura 6. Absorbância de soluções de crômio(III)/dicromato, equivalentes a três níveis de DQO, na presença de cobre(II), crômio(III), e níquel(II), também em três níveis de concentração.

Quadro 11. Absorbância de soluções de crômio(III)/ dicromato equivalente a $1\ 500\ \text{mg}\ \text{l}^{-1}$ de DQO, sob os efeitos de cloreto e de mercúrio(II).

Cl^- μmol	Hg^{2+} μmol	Absorbâncias			Médias*
		1	2	3	
-	-	0,455	0,448	0,449	$0,451 \pm 0,009$
35	75	0,442	0,454	0,443	$0,446 \pm 0,017$
70	-	0,478	0,564	0,580	$0,541 \pm 0,136$
140	-	-	-	-	-
-	-	0,442	0,440	0,439	$0,440 \pm 0,004$
35	200	0,454	0,450	0,446	$0,450 \pm 0,010$
70	-	0,454	0,450	0,442	$0,449 \pm 0,015$
140	-	0,454	0,454	0,440	$0,449 \pm 0,020$

*Médias em termos de intervalo de confiança ($\alpha = 0,05$).

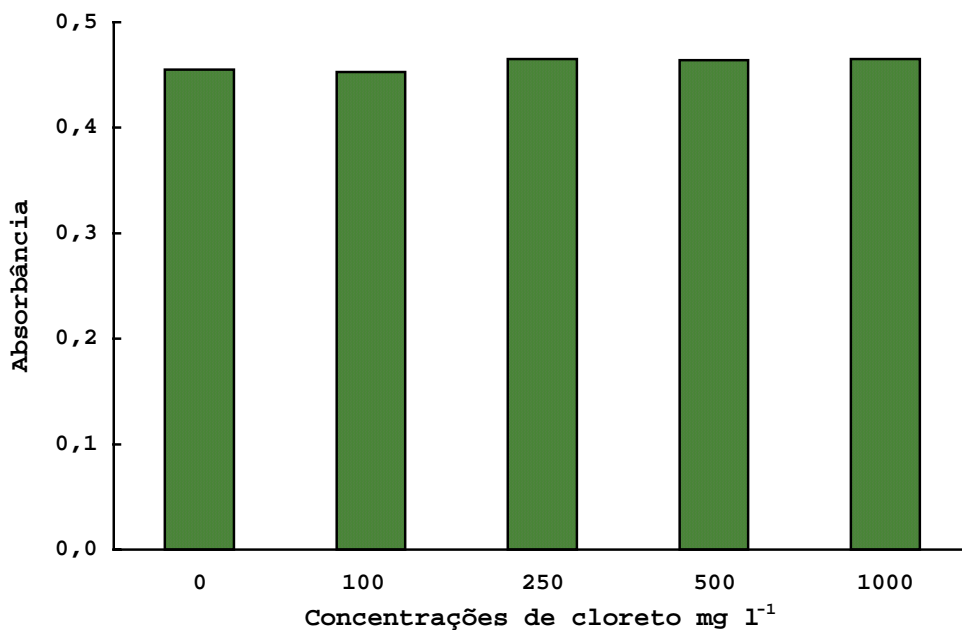


Figura 7. Absorbância de soluções de crômio(III)/dicromato equivalente a $1\ 500\ \text{mg}\ \text{l}^{-1}$ de DQO, sob os efeitos de cloreto e de mercúrio(II).

de 12 partes em massa de sulfato de mercúrio(II) para uma parte em massa de cloreto, bem próxima da literatura oficial que a cita de 10:1 (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 1982; GREENBERG et al., 1992).

As restrições ao uso do mercúrio(II) residem no custo de seus sais e no poder poluente que os mesmos representam. Na rotina da determinação da DQO, porém, pode ser incluído um programa de recuperação e reciclagem não só do mercúrio(II) como da prata(PERMAN, 1979; NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1983; OLIVEIRA et al., 1983, SOUZA & LOPES, 1983), e evitar aqueles inconvenientes, como praticado no decorrer do desenvolvimento deste projeto.

5.5. Amplitude, precisão e exatidão do método colorimétrico de determinação da DQO. Curvas padrão ou de referência.

Tendo sido estabelecidas as condições físico-químicas experimentais para a determinação da demanda química de oxigênio pela colorimetria do crômio(III) formado usando-se somente o calor de diluição dos reagentes como fonte de energia para a ação oxidante da mistura dicromato/ácido sulfúrico, quais sejam: a) comprimento de onda ideal para as medidas espectrofotométricas; b) concentração de ácido sulfúrico e excesso de dicromato para máximo rendimento oxidante/reductor; c) tempo de integralização da reação e tempo dentro do qual o sistema colorido permanece estável e, d) presença do catalisador Ag^{2+} , e presença e quantidade do formador de complexo com cloreto, íon Hg^{2+} , cabe agora a fixação de um intervalo de concentração para a curva padrão ou de referên-

cia no qual a colorimetria possa ser conduzida sob o menor erro possível.

Para tanto a curva de RINGBOM(1939) e AYRES(1949), já usada por outros autores como GRANER(1972), permite chegar-se a um erro fotométrico de concentração, **E**, em função de um erro fotométrico absoluto de 1%, pela expressão:

$$E=230/\Delta T \quad (7)$$

na qual ΔT é a variação porcentual da transmitância quando a concentração varia dez vezes. Assim, nos Quadros 12 e 13 encontram-se os resultados em transmitância da colorimetria de soluções de DQO com concentrações variando desde 25 mg l⁻¹ a 2 500 mg l⁻¹(Quadro 12), e desde 50 mg l⁻¹ a 5 000 mg l⁻¹ (Quadro 13), evidentemente com quantidades de dicromato compatíveis com as concentrações máximas(2 500 mg l⁻¹ num grupo de soluções e resultados, e 5 000 mg l⁻¹ no outro).

Quadro 12. Variação da transmitância com a concentração de DQO na faixa de 25 mg l⁻¹ a 2 500 mg l⁻¹, no sistema crômio(III)/dicromato.

DQO mg l ⁻¹	Transmitância, T(%)			DQO mg l ⁻¹	Transmitância, T(%)		
	1	2	3		1	2	3
25	98,0	97,5	98,5	250	82,7	83,3	82,7
50	97,1	98,1	97,3	500	70,0	70,0	69,4
75	94,2	95,0	94,9	750	59,1	59,1	58,8
100	92,3	92,6	92,0	1 000	48,3	48,4	48,8
125	91,6	91,8	91,1	1 250	42,2	41,8	42,1
150	89,0	89,1	88,6	1 500	35,0	35,2	34,8
175	87,4	87,0	87,8	1 750	29,6	30,0	29,5
200	85,0	85,4	84,9	2 000	24,3	24,6	24,5
225	84,7	85,0	84,7	2 250	21,2	20,8	21,2
250	82,7	83,1	82,9	2 500	17,3	17,6	17,6

Quadro 13. Variação da transmitância com a concentração de DQO na faixa de 50 mg l^{-1} a $5\,000 \text{ mg l}^{-1}$, no sistema crômio(III)/dicromato

DQO mg l^{-1}	Transmitância, T(%)			DQO mg l^{-1}	Transmitância, T(%)		
	1	2	3		1	2	3
50	97,6	97,7	96,9	500	69,9	70,3	69,8
100	92,2	92,9	92,7	1 000	49,3	49,8	49,5
150	89,0	89,1	89,5	1 500	34,0	33,5	33,9
200	85,5	86,1	85,7	2 000	23,8	24,3	23,7
250	82,6	82,0	82,0	2 500	16,3	16,6	16,3
300	79,8	79,2	79,5	3 000	11,0	11,1	11,3
350	77,4	77,0	77,5	3 500	7,3	7,0	7,7
400	74,5	74,0	74,7	4 000	4,6	4,3	4,5
450	72,0	72,6	72,4	4 500	2,5	2,5	2,6
500	69,9	70,3	69,8	5 000	1,2	1,3	1,1

Agrupando-se tais resultados de sorte a evidenciar faixas de concentração de DQO variando de dez vezes, e as respectivas diferenças entre as transmitâncias da solução de menor para a de maior concentração, chega-se aos valores do erro fotométrico de concentração, conforme os dados dos Quadros 14 e 15.

Verifica-se então que o erro fotométrico de concentração, E, diminui à medida que o valor extremo da transmitância(para cada dupla de concentrações variando de dez vezes) afasta-se dos limites de zero ou 100 da escala dessa grandeza, para atingir um valor mínimo. Esse valor mínimo não chegou a evidenciar-se com os resultados dos Quadros 12 e 14, mas é nítido com os resultados dos Quadros 13 e 15, fatos que também podem ser visualizados com os gráficos da Fig. 9. Nessas condições, uma curva padrão ou de referência ideal para a colorimetria da DQO pela metodologia em estudo

Quadro 14. Variação média da transmitância com a concentração de DQO na faixa de 25 mg l^{-1} a $2\,500 \text{ mg l}^{-1}$ e arranjo dos dados para a curva de Ringbom e erro fotométrico absoluto, E.

Faixa de concentração de DQO, mg l ⁻¹	$\Delta T(\%)^*$	$E = 230/\Delta T(\%)$
25 - 250	98,0 - 82,9 = 15,1	15,23
50 - 500	97,5 - 69,8 = 27,7	8,30
75 - 750	94,7 - 59,0 = 35,7	6,44
100 - 1 000	92,3 - 48,5 = 43,8	5,25
125 - 1 250	91,5 - 42,0 = 49,5	4,65
150 - 1 500	88,9 - 35,0 = 53,9	4,27
175 - 1 750	87,4 - 29,7 = 57,7	3,99
200 - 2 000	85,1 - 24,5 = 60,6	3,80
225 - 2 250	84,8 - 21,1 = 63,7	3,61
250 - 2 500	82,9 - 17,5 = 65,4	3,52

* Utilizando-se das transmitâncias médias

Quadro 15. Variação média da transmitância com a concentração de DQO na faixa de 50 mg l⁻¹ a 5 000 mg l⁻¹ e arranjo dos dados para a curva de Ringbom e erro fotométrico absoluto, E.

Faixa de concentração de DQO, mg l ⁻¹	$\Delta T(\%)^*$	$E = 230/\Delta T(\%)$
50 - 500	97,4 - 70,0 = 27,4	8,39
100 - 1 000	92,6 - 49,5 = 43,1	5,34
150 - 1 500	89,2 - 33,8 = 55,4	4,15
200 - 2 000	85,8 - 23,9 = 61,9	3,72
250 - 2 500	82,2 - 16,4 = 65,8	3,50
300 - 3 000	79,5 - 11,1 = 68,4	3,36
350 - 3 500	77,3 - 7,3 = 70,0	3,29
400 - 4 000	74,4 - 4,5 = 69,9	3,29
450 - 4 500	72,3 - 2,5 = 69,8	3,30
500 - 5 000	70,0 - 1,2 = 68,8	3,34

* Utilizando-se das transmitâncias médias

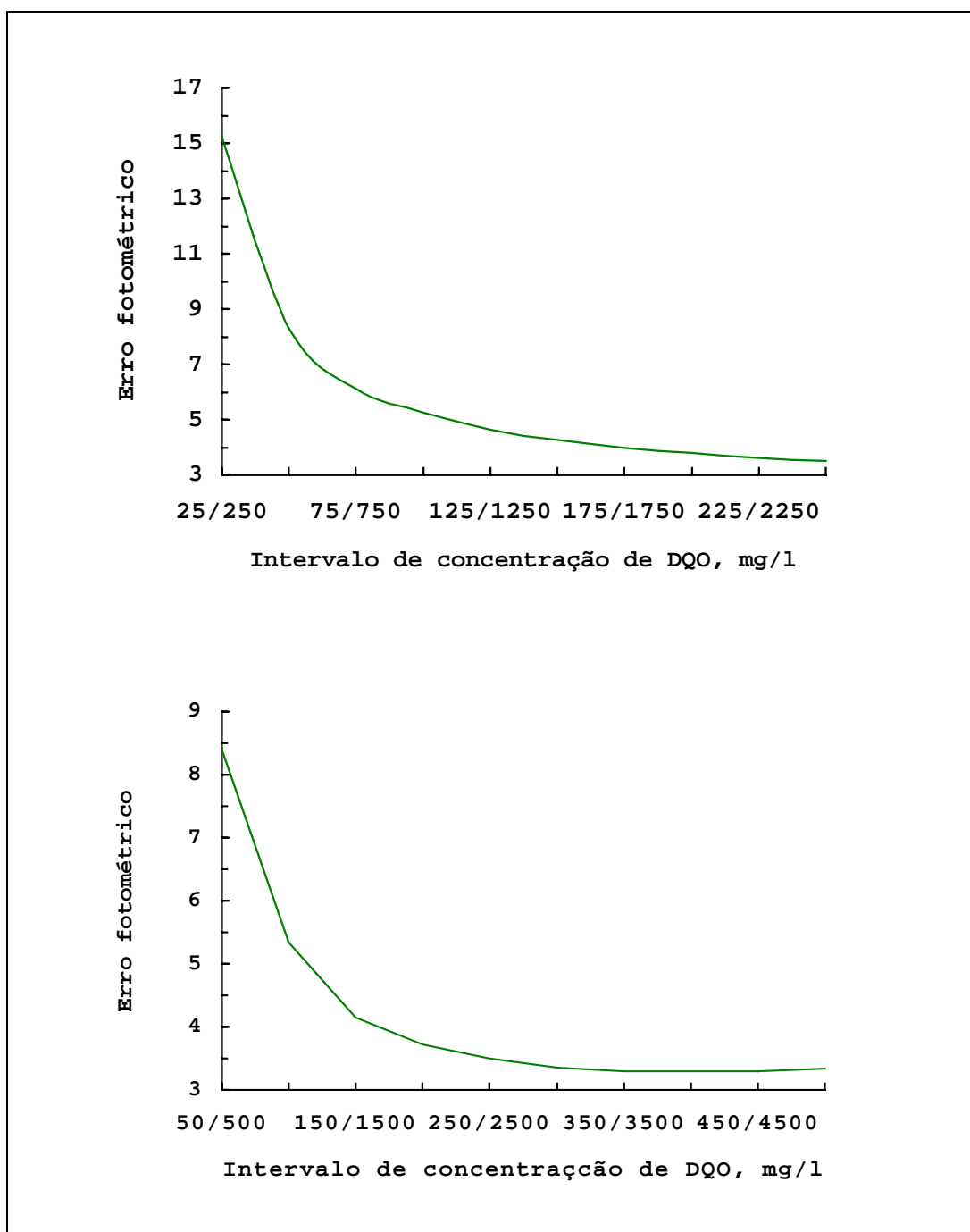


Figura 8. Curvas de Ringbom para o sistema crômio(III)/ dicromato em equivalentes de DQO, em duas faixas de intervalos de concentração.

deveria ser construída no intervalo de concentração ou de 350 mg l⁻¹ a 3 500 mg l⁻¹, ou de 400 mg l⁻¹ a 4 000 mg l⁻¹, já que ambos os intervalos mostraram o mesmo e menor erro fotométrico de concentração(3,29), conforme definido por RINGBOM(1939) e AYRES(1949).

Optou-se entretanto, pela faixa de concentração imediatamente menor, ou seja, de 300 mg l⁻¹ a 3 000 mg l⁻¹ (com erro fotométrico de concentração somente 7/100 maior, ou seja 3,36), que fornece medidas de transmitância entre 79,5%(300 mg l⁻¹ de DQO), a 11,1%(3 000 mg l⁻¹ de DQO) para manter-se uma reserva de dicromato que permita extrapolação segura de algum eventual resultado de amostra superior ao máximo da curva de referência. O Quadro 16 agrupa os resultados em absorvância, que caracterizam a curva padrão ou de referência para a determinação da DQO pela colorimetria do crômio(III), usando somente o calor de diluição para oxidação das amostras.

Quadro 16. Curva padrão ou de referência para determinação colorimétrica da DQO, usando-se somente o calor de diluição do ácido sulfúrico para aquecimento e reação em frascos abertos.

DQO mg l ⁻¹	Absorbância, A			
	1	2	3	Médias*
300	0,092	0,089	0,091	0,091 ± 0,004
600	0,188	0,184	0,187	0,186 ± 0,005
1 200	0,360	0,362	0,365	0,362 ± 0,006
1 800	0,549	0,553	0,545	0,549 ± 0,010
2 400	0,737	0,731	0,725	0,731 ± 0,015
3 000	0,916	0,930	0,923	0,923 ± 0,017

* Médias em termos de intervalo de confiança($\alpha = 0,05$)

Nos Quadros 17 e 18 encontram-se os resultados obtidos para curvas padrão ou de referência usando: a) todas as condições experimentais estabelecidas para o método do calor de diluição (Item 4.5 do capítulo Material e Métodos), exceção à fonte de energia, agora provindo de aquecimento artificial a 140°C - 150°C por duas horas, em frascos abertos (Quadro 17) e b) usando o método colorimétrico oficial das APHA-AWWA-WPCF (GREENBERG et al., 1992) (Quadro 18).

Quadro 17. Curva padrão ou de referência para determinação colorimétrica da DQO, usando-se temperatura de 140°C - 150°C para aquecimento e reação por duas horas, em frascos abertos.

DQO mg l ⁻¹	Absorbância, A			
	1	2	3	Médias*
300	0,088	0,089	0,091	0,089 ± 0,004
600	0,174	0,170	0,168	0,171 ± 0,008
1 200	0,350	0,354	0,356	0,353 ± 0,008
1 800	0,537	0,533	0,541	0,537 ± 0,010
2 400	0,720	0,716	0,711	0,716 ± 0,011
3 000	0,903	0,896	0,910	0,903 ± 0,017

* Médias em termos de intervalo de confiança ($\alpha = 0,05$),

Quadro 18. Curva padrão ou de referência para determinação colorimétrica da DQO, segundo o método oficial das APHA, AWWA, WPCF (GREENBERG et al., 1992): aquecimento a 140°C - 150°C em frascos fechados.

DQO mg l ⁻¹	Absorbância, A			
	1	2	3	Médias*
150	0,065	0,059	0,055	0,060 ± 0,013
300	0,093	0,095	0,100	0,096 ± 0,009
450	0,146	0,144	0,148	0,146 ± 0,005
600	0,187	0,180	0,192	0,186 ± 0,015
750	0,232	0,239	0,237	0,236 ± 0,009
900	0,282	0,298	0,283	0,288 ± 0,022

* Médias em termos de intervalo de confiança ($\alpha = 0,05$),

Comparando-se tais curvas padrão ou de referência pelos parâmetros oriundos do ajuste das mesmas pelo método dos mínimos quadrados, cujas estimativas encontram-se no Quadro 19, verificam-se ajustes perfeitos (pelos valores do coeficiente de correlação, (**r**) para a metodologia em proposição (frascos abertos, calor de diluição somente, ou artificial a 140°C - 150°C por 2 h), e ajuste algo inferior para a metodologia colorimétrica oficial. Dos outros parâmetros, coeficiente linear (**a**) e coeficiente angular (**b**), este último pode ser equiparado à grandeza absorvância da lei de Beer-Lambert da colorimetria: para as três curvas ajustadas tal grandeza varia no máximo em 1,52% (diferença entre extremos de $3,022 \cdot 10^{-4}$ e $3,068 \cdot 10^{-4}$) insignificante no caso.

Quadro 19. Estimativas dos coeficientes de correlação (**r**), linear (**a**) e angular (**b**) inerentes às curvas padrão ou de referência face aos ajustes dos dados dos Quadros 10, 11 e 12.

Curva padrão ou de referência	r	a	b
Calor de diluição, com frascos abertos	0,9999	-0,002	$3,068 \cdot 10^{-4}$
Aquecimento a 140°C - 150°C, com frascos abertos	0,9999	-0,007	$3,022 \cdot 10^{-4}$
Aquecimento a 140°C - 150°C, com frascos fechados (APHA, AWWA, WPCF*)	0,9971	0,009	$3,048 \cdot 10^{-4}$

*GREENBERG et al., 1992

As Figuras 9, 10 e 11 refletem o ajuste das curvas padrão ou de referência face aos dados experimentais dos métodos do calor de diluição, do aquecimento a 140°C - 150°C por 2 h, e do método colorimétrico artificial, respectivamente.

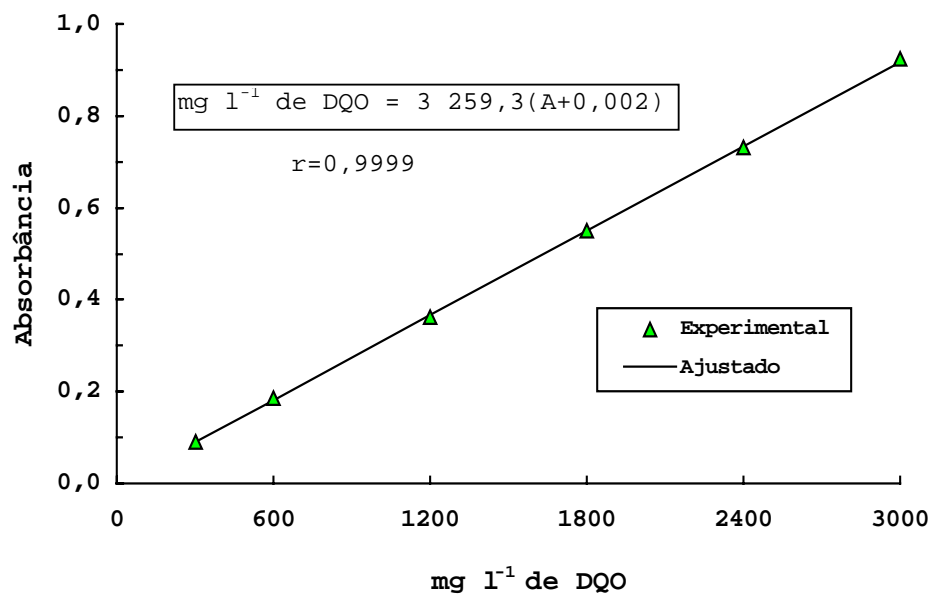


Figura 9. Curva padrão ou de referência para determinação colorimétrica da DQO, usando-se somente o calor de diluição do ácido sulfúrico para aquecimento e reação em frascos abertos.

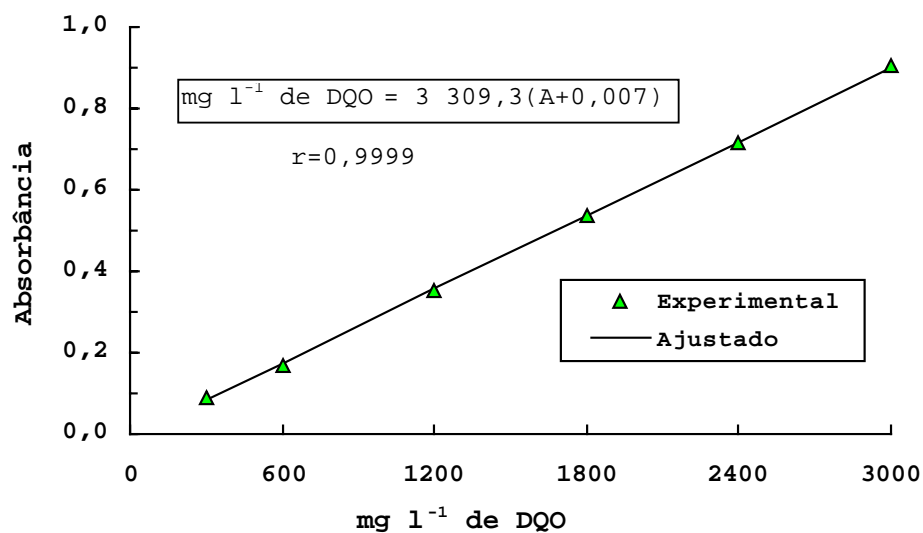


Figura 10. Curva padrão ou de referência para determinação colorimétrica da DQO, usando-se temperatura de 140°C - 150°C para aquecimento e reação por duas horas, em frascos abertos.

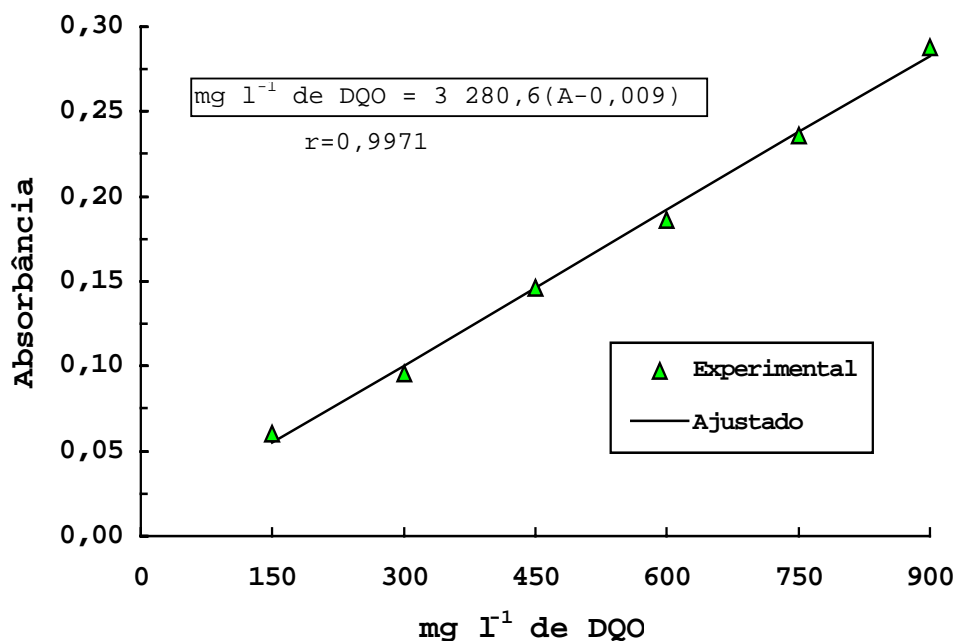


Figura 11. Curva padrão ou de referência para determinação colorimétrica da DQO, segundo o método oficial das APHA, AWWA, WPCF (GREENBERG et al., 1992): aquecimento a 140°C - 150°C em frascos fechados.

Portanto, pelos dados dos Quadros 16 e 17 pode-se considerar o método colorimétrico em estudo e proposto como preciso, tendo em vista o pequeno intervalo de confiança entre as médias experimentais de cada concentração das curvas padrão ou de referência, quer usando-se somente o calor de diluição, quer usando-se aquecimento externo como fonte de energia para a reação oxidação/redução inerente. E, pelos dados do Quadro 19 pode-se considerá-los como exatos, por fornecerem resultados compatíveis com os da colorimetria oficial, mas com a vantagem de expandir os intervalos de medida em mais de três vezes, ou seja, de até 900 mg l⁻¹ no método colorimétrico oficial para até 3 000 mg l⁻¹ no método em estudo.

5.6. Determinação em águas e efluentes

No Quadro 20 encontram-se os resultados das determinações efetuadas em amostras de água de ribeirão que recebe águas servidas da cidade de Botucatu-SP, e de efluentes de indústrias diversas da mesma cidade e região. Esses resultados foram obtidos utilizando-se das equações de regressão inerentes aos métodos colorimétricos testados, acrescidos das grandezas **diluição da amostra, D**, e **volume V ou V'** da amostra diluída face aos volumes máximos de 5 ml e 10 ml, respectivamente, dos procedimentos em proposição e oficial. Assim:

a) **método oficial das APHA-AWWA-WPCF(GREENBERG et al., 1992)**

$$\text{mg l}^{-1} \text{ de DQO} = D(10/V')(A - 0,009)/3,048.10^{-4}, \text{ ou}$$

$$\text{mg l}^{-1} \text{ de DQO} = 32\,808(A - 0,009)D/V' \quad (8)$$

b) **método do calor de diluição**

$$\text{mg l}^{-1} \text{ de DQO} = D(5/V)(A + 0,002)/3,068.10^{-4}, \text{ ou}$$

$$\text{mg l}^{-1} \text{ de DQO} = 16297(A + 0,002)D/V \quad (9)$$

c) **método do calor de diluição e aquecimento externo a 140°C - 150°C, em frascos abertos**

$$\text{mg l}^{-1} \text{ de DQO} = D(5/V)(A + 0,007)/3,022.10^{-4}, \text{ ou}$$

$$\text{mg l}^{-1} \text{ de DQO} = 16545(A + 0,007)D/V \quad (10)$$

Quadro 20. Resultados obtidos na determinação da DQO em amostras de águas e de efluentes pelos métodos colorimétricos oficial das APHA - AWWA - WPCF (GREENBERG et al., 1992), do calor de diluição, e de sua variação por aquecimento a 140°C - 150°C por 2 horas.

Amostras		Métodos				
		APHA - AWWA		Calor de diluição		
		WPCF	Somente		140°C - 150°C	
			DQO (100%), g l ⁻¹	DQO, g l ⁻¹	Recup., %	DQO, g l ⁻¹
Água	1	170E-03	137E-03	81	163E-03	96
Água	2	78E-03	80E-03	103	129E-03	165
Água	3	161E-03	60E-03	37	250E-03	155
Chorume	1	57,30	30,7	54	56,9	99
Chorume	2	57,80	31,1	54	58,5	101
Chorume	3	57,70	29,7	51	57,9	100
Fibra de madeira	1	9,12	8,14	89	-	
	2	7,56	7,18	95	-	
Polpa de madeira	1	1,24	1,19	96	-	
	2	141	118	84	-	
Latinínio	1	1,23	0,90	73		
Laticínio	2	2,93	2,40	82	2,85	97
Laticínio	3	2,96	2,40	81	2,94	99
Manipueira	1	94,8	67,4	71	-	
Manipueira	2	92,8	91,0	98	-	
Manipueira	3	74,9	68,4	91	86,5	115
Vinhaça	1	18,5	12,6	68	-	
Vinhaça	2	21,7	16,0	74	-	
Vinhaça	3	23,7	16,7	70	-	
Vinhaça	4	26,6	17,9	67	-	
Liofil. de alimentos	1	2,30	1,46	63	2,44	106
	2	6,53	6,30	96	6,96	107

* Médias de 3 repetições

No Quadro 20, os resultados originários da metodologia oficial das APHA-AWWA-WPCF(GREENBERG et al., 1992), são assumidos como ideais e equivalentes a 100% do teor de DQO passível de determinação; os resultados originados do método em estudo, só com o calor de diluição como fonte de energia para a reação, ou com aquecimento externo a 140°C - 150°C por 2 horas em frascos abertos, são expressos também na forma de "porcentagem de recuperação" para melhor comparação com aqueles.

Verifica-se então que, no caso das amostras de água, qualquer das duas variações metodológicas em proposição fornecem resultados não confiáveis de DQO, já que as referidas recuperações variaram desde 37% até 165% em relação aos dados originários do método oficial.

Ressalte-se porém que por qualquer desses métodos empregados(inclusive o oficial), medidas em amostras com concentração de poucas centenas de mg l^{-1} de DQO(como é o caso de águas) sofrem de forte erro fotométrico, já que são feitas em faixa inadequada das escalas de transmitância ou de absorbância nos colorímetros ou espectrofotômetros. Substituindo-se, por exemplo, 200 mg l^{-1} de DQO em qualquer das expressões (8), (9) ou (10), em volume máximo de amostra($V=5\text{ml}$; $V'=10\text{ml}$), e sem diluição($D=1$), obtém-se de absorbância(A), ou transmitância(T):

a) método oficial das APHA-AWWA-WPCF(GREENBERG et al., 1992)

$$A = 0,070 \quad \text{e} \quad T = 85,1\%$$

b) método do calor de diluição

$$A = 0,059 \quad \text{e} \quad T = 87,2\%$$

c) método do calor de diluição e aquecimento externo a 140°C - 150°C, em frascos abertos, por 2 horas

$$A = 0,053 \quad \text{e} \quad T = 88,4\%$$

Conseqüentemente as medidas de DQO em amostras de água com baixa concentração do parâmetro devem sofrer de forte erro fotométrico absoluto que, refletindo-se no erro de concentração, afetam profundamente as comparações entre as concentrações obtidas pelo método oficial e aquelas obtidas pelas variações metodológicas ora propostas.

Acredita-se, no entanto, que em outro projeto de pesquisa, possa ser estudada técnica que envolva medidas em dois comprimentos de onda, na região de 425 nm a 450 nm, na qual ambos, crômio(III) formado e dicromato residual, absorvem: aproveitando a propriedade de aditividade a grandeza da medida seria aumentada, indo para região de menor erro fotométrico. Um sistema colorimétrico medido dessa maneira exige a obtenção de um **plano de regressão** envolvendo medidas de absorbância em dois comprimentos de onda, de um lado, e soluções de referência contendo concentrações conhecidas de crômio(III) e de dicromato do outro, resolvido através de cálculo matricial.

No caso dos efluentes, o uso somente do calor de diluição como fonte de energia para a reação de oxidação/redução inerente ao método mostrou-se efetivo para poucas amostras, e até variando para amostras aparentemente de mesma natureza (e que, conseqüentemente deveriam responder da mesma maneira): manipueira, ora recuperando 91% e 98%, ora só 71%; efluente de liofilização de alimentos, recuperando ora 96%, ora somente 63%, etc. Entretanto, é uma alternativa extremamente válida para, testando-se um efluente para caracterizar

a relação entre valores de DQO determinados pela metodologia oficial e pelo método do calor de diluição, aplicá-lo como teste rápido e simples na determinação do parâmetro: em vinhaça, por exemplo, a recuperação média para as quatro diferentes amostras foi de $(70 \pm 5)\%$, podendo gerar um fator de correção igual a 1,43 para tornar o teor determinado pelo método do calor de diluição compatível com o método oficial:

$$\text{mg l}^{-1} \text{ DQO(oficial)} = 1,43 \text{ mg l}^{-1} \text{ DQO (calor de diluição)} \quad (11)$$

Esse aliás, era o procedimento adotado até 1979 para determinações de matéria orgânica em terra, principalmente por colorimetria do sistema crômio(III)/ dicromato e pela ausência de substância de referência para a curva de comparação. Neste caso, porém, a adoção posterior de amostras de terra de referência com teores de matéria orgânica determinados por metodologia também de referência, permitiu a obtenção de curvas de referência com comportamento idêntico ao das amostras em relação à ação oxidante do dicromato/ácido sulfúrico, eliminando as discrepâncias entre os comportamentos redutores da amostra e dos padrões (QUAGGIO & Van RAIJ, 1979; Van RAIJ et al., 1987).

Não se dispendo de efluente que, com o teor de DQO determinado por método oficial, possa ser usado como referência para a colorimetria do parâmetro em outros tipos de efluentes, sugere-se para outro projeto, o estudo do emprego de, por exemplo, **efluente de referência de vinhaça** para colorimetria pelo calor de diluição da DQO em **outras amostras de vinhaça; efluente de referência de laticínio** para colorimetria em **outras amostras de laticínio**, etc.

Quando os parâmetros experimentais estudados para a colorimetria somente pelo calor de diluição foram

aplicados para receber calor externo(140°C - 150°C por duas horas) em frascos abertos, os resultados obtidos aproximaram-se razoavelmente daqueles oriundos da metodologia colorimétrica oficial variando de uma recuperação mínima de 97%(efluente 2 de laticínio) para máxima de 115%(efluente 3 de manipueira), ou seja, uma recuperação média de (103±5)% que pode ser considerada excelente em função da simplificação metodológica conseguida.

6. CONCLUSÕES

Para verificar da possibilidade do uso somente do calor de diluição dos reagentes como fonte de energia na determinação colorimétrica da DQO em águas e em efluentes pelo método do dicromato/ácido sulfúrico, estudaram-se as variáveis físico-químicas do mesmo e conseqüente definição de procedimento analítico compatível com as necessidades de um laboratório de rotina químico-analítica de amostras de interesse ambiental.

Se a energia do calor de diluição dos reagentes mostrou-se suficiente para induzir a oxidação da substância de referência hidrogenoftalato de potássio (1,0000 g de hidrogenoftalato de potássio equivale a 0,8509 g de oxigênio ou de DQO) pelo dicromato em meio de ácido sulfúrico, o mesmo não se verificou para a maioria das amostras de efluentes e para as amostras de água: o comportamento dos demandadores de oxigênio de águas e efluentes varia com a natureza e quantidade dos mesmos, comportamento esse diferente do hidrogenoftalato ou de outra substância artificialmente usada como referência ou padrão.

Entretanto, as condições estabelecidas para o uso do calor de diluição mostraram-se eficientes para oxidação das amostras quando o sistema reagente foi aquecido a 140°C - 150°C por duas horas em recipientes abertos e tão simples quanto um frasco de vidro de boca estreita tipo dos de penicilina, em oposição às ampolas(até de vidro óptico) para "refluxo fechado" da metodologia oficial. Assim, após caracterização do comprimento de onda de máxima absorção para o sistema colorido crômio(III)/dicromato em meio de ácido sulfúrico, do excesso de dicromato e da concentração final de ácido sulfúrico, dos tempos de reação e de estabilidade da solução colorida, do contorno da interferência do cloreto e da faixa de concentração de DQO para medidas com erro fotométrico mínimo, definiu-se o procedimento analítico seguinte, marcado pela mistura de:

a) volume de **prova em branco**(água destilada), ou de **solução de referência**(de 300 mg l^{-1} a $3\ 000\text{ mg l}^{-1}$ de DQO), ou de **amostra**: 5,00 ml;

b) volume de **solução digestora**(dicromato de sódio $0,40\text{ mol l}^{-1}$; sulfato de mercúrio $0,20\text{ mol l}^{-1}$; ácido sulfúrico $3,00\text{ mol l}^{-1}$): 1,00 ml;

c) volume de **solução catalítica**(sulfato de prata $0,02\text{ mol l}^{-1}$; ácido sulfúrico $15,3\text{ mol l}^{-1}$): 9,00 ml,

em frascos de vidro de boca estreita de 30 ml(erlenmeyers ou frascos do tipo penicilina), para aquecimento 140°C - 150°C por duas horas. Após resfriamento até a temperatura ambiente as leituras são feitas em cubetas de 1 cm de caminho óptico contra prova em branco(o sistema mostrou-se colorimetricamente estável que permite medidas pelo menos até 30 horas após o

resfriamento por exemplo, mistura e aquecimento para reação no final da tarde e leituras somente no dia seguinte, situação bastante interessante para laboratório de rotina químico-analítica).

Outros estudos podem ser sugeridos como decorrência de alguns ensaios prévios levados a efeito no desenvolvimento deste projeto, origem da tese ora submetida à avaliação.

Assim, para determinar a demanda química de oxigênio em amostras de água, com concentração no nível de até poucas centenas de mg l^{-1} , acredita-se na viabilidade de medidas na região entre 425 nm e 450nm do espectroeletr magnético para resolução com mais precisão (pela propriedade da aditividade da absorbância) ou do crômio(III) estequiometricamente formado pela redução do dicromato, ou do excesso deste, já que ambos absorvem naquela faixa de comprimento de onda. A resolução matemática seria matricial do **plano padrão** (regressão múltipla) envolvendo as concentrações de crômio(III) e de dicromato, e as absorbâncias do sistema colorido em dois comprimentos de onda naquela região do espectroeletr magnético.

Outro estudo que se pode sugerir, visando que empresas controlem seus efluentes quando estes têm composição qualitativa constante, é que o próprio efluente analisado por metodologia oficial sirva como referência da determinação em amostras posteriores. Nesse caso, somente o calor de diluição bastaria como fonte de energia para a reação de oxidação pelo sistema dicromato/ácido sulfúrico, já que efluente de referência e efluentes amostra responderiam da mesma forma ao ataque oxidante, mas com valores referenciais de concentração de DQO determinados previamente por metodologia oficial.

7. SUMMARY

Colorimetry of the COD - Chemical Oxygen Demand in wastewaters was studied to make its determination easier. The author studied the use of exothermic heat produced the addition of reagents as a source of energy for the oxidation/reduction reaction, in which the determination is based. Then, physio-chemical aspects of colorimetric methods were analyzed to define the appropriate experimental parameters for determination the following: the absorption spectrum of chromium(III)/dichromate system to obtain the suitable wave length for the analysis; concentration of sulphuric acid and the quantity of dichromate needed to maximise the reaction; the reaction time and stability of the colored system; interference such as that caused by the negative effect of chloride ion, usually decreased by mercury(II); a suitable range of COD concentrations to obtain the standard or reference curve (and sample measures) studied by technique of Ringbom.

Upon application of the method studied for the COD determination in different wastewaters, the author observed that, in some cases, the exothermic heat produced on

addition of reagents is not sufficient to complete the oxidation/reduction reaction, related to the method. However, with the experimental conditions established in this project and with artificial heating from 140°C to 150°C for 2 hours in open flasks, the results obtained are the same as for american standard methodology with the following advantages: a) an increase in the concentration range of COD from 900 mg l⁻¹ to 3,000 mg l⁻¹ and consequently a reduction to 1/3 of the dilution error; b) substitution of optical sealed glass ampuled (for closed reflux) for open glass flasks recyclable; c) final volume as small as 15 ml, using cheaper and less toxic pollutant reagents; d) heating in any heater that allows temperature ranging from 140°C to 150°C, such as an oven, heating digestion rack, sand bath, etc.; e) with the simplification of the analytical material allowing the simultaneous preparations, of a great number of samples, this is essential condition of analytical routine methodology, etc.

None of the substances used as standards or references in colorimetry of COD works well for all wastewaters, considering that they may be non-oxidizable reducer as standard, only with the exothermic heat. All the wastewaters tested were oxidized by potassium hydrogen phthalate using heat in the range of 140°C 150°C and with the established experimental criteria. The latter was kept as a standard substance, since it can be easily found in specialized stores as pure from 99.95% to 100.05%. Its equivalent mass corresponds to 1/30 of formula weight, that is 6.8075 g eq⁻¹. Thus, a measure of COD of 1,000 g oxygen corresponds to 0.8510 g of hydrogen phthlate.

The following was characterized: a) reference solutions consisting of distilled water (blank), potassium hydrogen phthlate from 300 mg l⁻¹ to 3.000 mg l⁻¹, or samples.

b) **a digestion solution** consisting of 0.40 mol l^{-1} sodium dichromate, 0.20 mol l^{-1} mercury(II)sulfate and 3 mol l^{-1} sulfuric acid and, c) **a catalytical solution** consisting of 0.02 mol l^{-1} silver sulfate and 15.3 mol l^{-1} sulfuric acid, both must be mixed in 5 ml:1 ml: 9 ml ratio in 30 ml narrow mouthed glass flasks. The samples of reference wastewaters (which need to be previously tested) can only react with exothermic heat as the energy source. However any wastewater can be analysed after heating for 2 hours from 140°C to 150°C and then cooling to room temperature. The measurements must be taken at 600 nm, against the blank, using 1 cm length cuvettes.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS^{1,2}

APPLETON, J.M.H., TYSON, J.F. The rapid determination of chemical oxygen demand in waste waters and effluents by flow injection analysis. *Anal.Chim.Acta*, v.179, p. 269-78, 1986.

AXÉN, A., MORRINSON, G.M. A mercury-free microwave method for the chemical oxygen-demand analysis of sewage. *Int. J.Environ.Anal.*, v.59, p.69-78, 1995.

AYRES, G.H. Evaluation of accuracy in photometric analysis. *Anal.Chem*, v.30, p.652-7, 1957.

BALCONI, M.L., BORGARELLO, M., FERRAROLI, R., REALINI, F. Chemical oxygen-demand determination in well and river during the oxidation step. *Anal.Chim.Acta*, v.261, p.295-9, 1992.

1 UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Coordenadoria Geral de Bibliotecas, Editora UNESP. *Normas para publicações da UNESP*. São Paulo: Editora UNESP, 1994. 4v., v.2. Referências bibliográficas.

2 BIOSIS. *Serial sources for the BIOSIS previus database*. Philadelphia, 1991. 451p.

- BAUMANN, F.J. Dichromate reflux chemical oxygen demand: A proposed method for chloride correction in highly saline wastes. *Anal.Chem.*, v.46, p.1336-8, 1974.
- BELKIN, S., BRENNER, A., ABELIOVICH, A. Effect of inorganic constituents on chemical oxygen demand: I. Bromides are unneutralizable by mercuric sulfate complexation. *Water.Res.*, v.26, p.1577-81, 1992a.
- BELKIN, S., BRENNER, A., ABELIOVICH, A. Effect of inorganic constituents on chemical oxygen demand: II. Organic carbon to halogen ratios determine halogen interference. *Water.Res.*, v.26, p.1583-8, 1992b.
- BOYD, C.E. Chemical oxygen demand. In: *Water quality in warm water fish ponds*. 3.ed. Auburn (Alabama), Auburn University, 1979. p.228-32.
- CARDONE, M.J., COMPTON, J. Spectrophotometric method for following dichromate oxidations. *Anal.Chem.*, v.24, p.1903-8, 1952.
- CASSERES, K.E., BEST, L.R.S.C., MAY, B.D. Determination of COD by a Mercury-free open-tube method. *Water.Pollut.Control.*, p.416-9, 1984.
- CATANI, R.A., BITTENCOURT V.C., BARRICHELLO, L.E. Estado atual da determinação do carbono no solo. I. Em solos contendo 0,2 a 4,0% de carbono. *An.Esc.Super.Agric.-Luiz de Queiroz*-, v.21, p.115-25, 1964.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Determinação

- da DQO pelo método da ampola(colorimetria). São Paulo: Diretoria de Tecnologia e Desenvolvimento, 1982. (Relatório 40).
- DOBBS, R.A., WILLIAMS, R.T. Elimination of chloride interference in the chemical oxygen demand test. *Anal.Chem.*, v.35, p.1064-7, 1963.
- EDWARDS, S.J., ALLEN, M. Rapid and precise method for the determination of the chemical oxygen demand of factory effluent samples. *Analyst*, v.109, p.671-2, 1984.
- FLEET, B., HO, A.Y.W. Automated determination of permanganate and dichromate using a porous catalytic oxygen electrode. *Anal.Chem.*, v.44, p.2156-61, 1972.
- GRANER, C.A.F. *Determinação do crômio pelo método colorimétrico da difenilcarbazida*. Botucatu, 1972. 112p. Tese(Doutorado em Ciências) - Faculdade de Ciências Médicas e Agrícolas de Botucatu.
- GREENBERG, A.E., CLESCERI, L.S., EATON, A.D., eds. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18.ed. Washington: APHA, AWWA, WPCF, 1992, p.5.1-5.15.
- Van HALL, C.E., SAFRANKO, J., STENGER, V.A. Rapid combustion method for the determination of organic substances in aqueous solutions. *Anal.Chem.*, v.35, p.315-9, 1963.
- HANSON, N.W. Part 1. Standardized methods of Analysis. In: _____. *Official, standardized and recommended methods of analysis*. 2.ed. London: Society for Analytical

- Chemistry, 1973. p. 323-7, 383-9.
- HIMEBAUGH, R.R., SMITH, M.J. Semi-micro tube method for chemical oxygen demand. *Anal.Chem.*, v.51, p.1085-7, 1979.
- JARDIM, W.F., ROHWEDDER, J.J.R. Chemical oxygen demand (COD) using microwave digestion. *Water.Res.*, v.23, p.1069-71, 1989.
- JIRKA, A.M., CARTER, M.J. Micro semi-automated analysis and wastewater for chemical oxygen demand. *Anal.Chem.*, v.47, p.1397-402, 1975.
- KEHOE, T.J. Determining TOC in waters. *Environ.Sci.& Technol.*, v.11, p.137-9, 1977.
- KORENAGA, T. A flow injection analyser for chemical oxygen demand using potassium permanganate. *Chem.Biomed. Environ.Instrum.*, v.10, p.273-87, 1980a.
- KORENAGA, T. Apparatus for measuring chemical oxygen demand based on flow injection analysis. *Bunseki Kagaku*, v.29, p.222-3, 1980b.
- KORENAGA, T. Flow injection analysis using potassium permanganate: an approach for measuring chemical oxygen demand in organic wastes and waters. *Anal.Lett.*, v.13(A11), 1001-11, 1980c.
- KORENAGA, T. The continuous determination of filtered chemical oxygen demand with potassium dichromate by means of flow-injection analysis. *Bull.Chem.Soc.Jpn* ,v.55,

- p.1033-8, 1982.
- KORENAGA, T., IKATSU, H. Continuous-flow injection analysis of aqueous environmental samples for chemical oxygen demand. *Analyst*, v.106, p.653-62, 1981a.
- KORENAGA, T., IKATSU, H. Effect of silver salt on the determination of chemical oxygen demand by flow injection analysis. *Nippon Kagaku Kaishi*, v.4, p.616-8, 1981b.
- KORENAGA, T., IKATSU, H. The determination of chemical oxygen demand in wastewaters with dichromate by flow injection analysis. *Anal.Chim.Acta*, v.141, p.301-9, 1982.
- KORENAGA, T., ZHOU, X.J., OKADA, K., MORIWAKE, T., SHINODA, S. Determination of chemical oxygen-demand by a flow-injection method using cerium(IV) sulfate as oxidizing-agent. *Anal.Chim.Acta*, v.272, p.237-44, 1993.
- LLOYD, A. Simplified procedure for the determination of chemical oxygen demand using silver nitrate to suppress chloride interference. *Analyst.*, v.107, p.1316-9, 1982.
- MEDALIA, A.I. Test for traces of organic matter in water. *Anal.Chem.*, v.23, p.1318-20, 1951.
- MERCK. *The testing of water*. 9ed. Darmstadt, E. Merck, s.d., p.43-3.
- MOORE, W.A., KRONER, R.C., RUCHHOFT, C.C. Dichromate reflux method for determination of oxygen consumed. *Anal.Chem.*, v.21, p.953-7, 1949.

MOORE, W.A., LUDZACK. F. J., RUCHHOFT. C.C. Determination of oxygen-consumed values of organic wastes. *Anal.Chem.*, v.23, p.1297-300, 1951.

MOORE, W.A., WALKER, W. W. Determination of low chemical oxygen demands of surface waters by dichromate oxidation. *Anal.Chem.*, v.28, p.164-7, 1956.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (Committee on Hazardous Substances in the laboratory). *Prudent practices for disposal of chemical from laboratories*. Washington, Nacional Academic Press, 1983, 282p.

OLIVEIRA, D.; UCHIMI, F.G., BEZERRA, S.R. *Métodos de recuperação e reciclagem de prata de rejeitos de laboratório*. São Paulo, Instituto de Química-USP, 1983, 115p.

PERMAN, C.A. Recovery of silver from silver chloride residues. *Talanta*, v.26, p.603-4, 1979.

PILONE, G.J. Determination of ethanol in wine by titrimetric and spectrophotometric dichromate methods: colaborative study. *J.Assoc.Off.Anal.Chem.*, v.68, 1985.

QUAGGIO, J.A., Van RAIJ, B. Comparação de métodos rápidos para a determinação da matéria orgânica em solos. *Rev. Bras.Cienc.Solo*, v.3. p.184-7, 1979.

Van RAIJ B., QUAGGIO, J.A., CANTARELLA, H., FERREIRA, M.E., LOPES, A.S. *Análise química de solo para fins de fertilidade*. Campinas, Fundação Cargill, 1987, p.1-75.

- REESE, H.D, WILLIAMS, M.B. Colorimetric determination of glycerol. *Anal.Chem.*, v.26, p.568-70, 1954.
- RINGBOM, A. Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden I. *Z.Analyt.Chem.*, v.115, p.332-43, 1939.
- ROCHA, J.C., BARBIÉRI, R.S., CARDOSO, A.A., GRANER C.A.F. Agilização do processo de rotina analítica para a determinação da DQO (demanda química de oxigênio). *Química Nova*, v.13, p.200-1, 1990.
- ROZEMBERG, M. The fast method of the COD determination. *Anal.Lett.*, v.26, p.2025-30, 1993.
- STENGER, V.A., Van HALL, C.E. Rapid method for determination of chemical oxygen demand. *Anal.Chem.*, v.39, p.206-11, 1967.
- SIMS, J.R., HABY, V.A. Simplified colorimetric determination of soil organic matter. *Soil Sci.*, v.112, p.137-41, 1971.
- SOTO, M., VEIGA, M.C., LEMA, J.M. Semi-micro C.O.D. determination method for high-salinity wastewater. *Environ.Technol.Lett.*, v.10, p.541-8, 1989.
- SOUZA, N.J.M., LOPES, L.C.V. Recuperação de prata de fixadores e negativos: projeto de um equipamento eletrolítico. *Arq.Biol.Tecnol.*, v.26, p.29-33, 1983.
- TALINLI, I., ANDERSON, G.K. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water.Res.*, v.26,

p.107-10, 1992.

THOMPSON, K.C., MENDHAM, D. Simple method for minimising the effect of chloride on the chemical oxygen demand test without the use of mercury salts. *Analyst*, v.111, p.483-5, 1986.

TIAN, L.C., WU, S.M. Determination of chemical oxygen-demand in aqueous environmental-samples by segmented flow-injection analysis. *Anal.Chim.Acta*, v.261, p.301-5, 1992.

Del VALLE, M., POCH, M., ALONSO, J., BARTROLI, J. Evaluation of microwave digestion for chemical oxygen demand determination. *Environ.Technol.Lett.*, v.11, p.1087-92, 1990.

VERLENGIA, F., GARGANTINI, H. Determinação de matérias orgânica em solos: estudo comparativo de métodos. *Bragantia*, v.27, p.257-63, 1968.

VOGEL, A.I. *A text-book of quantitative inorganic analysis*. 3.ed. London, Longman, 1971, 1216p.

WILLIAMS, M.B., REESE, H.D. Colorimetric determination of ethyl alcohol. *Anal.Chem.*, v.22, p.1556-61, 1950.

WILLIAMS, S. *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 12.ed. Washington, AOAC, 1984, 621.

ZUCCARI, M.L., GRANER, C.A.F., CONTE, M. de L., LEOPOLDO, P.R. Determinação colorimétrica da demanda química de

oxigênio em águas. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 20, 1991, Londrina. *Anais...*, Londrina: Fundação Universidade Estadual de Londrina, 1991. p.249-259.