



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

Rodrigues, F. F., Araújo, O.Q.F., Folly R. O. M., Coelho, M. A. Z.

Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química – Centro de Tecnologia,
Bloco E, Ilha do Fundão, ffonsecarodrigues@yahoo.com.br

Resumo – Um dos parâmetros mais utilizados como indicador do potencial poluidor de um efluente é a Demanda Química de Oxigênio (DQO). A DQO é a quantidade de oxigênio consumida por diversos compostos sem a intervenção de microorganismos. É uma indicação indireta do teor de carbono orgânico, através do consumo de oxigênio no processo de oxidação da matéria orgânica presente na água. O método mais utilizado para realização desta análise é conhecido como método Hach (*Standard Methods 5220D*), que possui um tempo de análise de 2 horas a 150°C. O presente trabalho propõe um sistema experimental simples de análise fornecendo os resultados com uma redução de até 90% do tempo de análise.

Palavras-Chave: Demanda Química de Oxigênio, Efluente, Monitoramento

Abstract – One of the most used parameters as indicator of the polluting potential of an effluent is the Chemical Oxygen Demand (COD). The COD is the amount of oxygen consumed for diverse composites without the intervention of microorganisms. It is an indirect indication of the organic carbon content, through the oxygen consumption along the oxidation of the present organic substance in the water. A widely employed method for its determination is the well known Hach system (*Standard Methods 5220D*), which has two hours of digestion stage at 150°C. The present work proposes a simple experimental system to be coupled to the process, allowing a semi-automatic methodology for COD analysis permitting a reduction around 90% in time analysis.

Keywords: Chemical Oxygen demand, Wastewater, Monitoring

1. Introdução

Os efluentes industriais podem apresentar diversas características indesejáveis, sendo necessário tratamento antes de seu descarte. Dentre estas características, podem ser citados materiais tóxicos e metais pesados, pH e temperatura inadequados, sólidos suspensos, e o excesso de nutrientes e de matéria orgânica, que apresentam como consequência uma proliferação exagerada de microorganismos aquáticos no ecossistema receptor.

Dois dos mais importantes parâmetros indicadores de poluição orgânica são a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO), que podem classificar o grau de contaminação de um efluente em fraco, médio ou forte.

A DQO representa a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar quimicamente as matérias orgânica e inorgânica oxidáveis de um despejo, ou seja, é a quantidade de oxigênio consumida por diversos compostos sem a intervenção de microorganismos. É uma indicação indireta do teor de carbono orgânico através do consumo de oxigênio no processo de oxidação da matéria orgânica presente na água.

A metodologia mais utilizada para determinação da DQO é denominada método colorimétrico em refluxo fechado. Alguns autores apresentaram diferentes soluções para análise de DQO, como o método semi-automático, descrito por Jirka and Carter (1975), a realização de digestão da amostra em microondas (Valle *et al.*, 1990), a determinação da medição simultânea dos íons cromo e dicromato (Graner *et al.*, 1998), entre outros (HACH, 2001; Goodwin *et al.*, 1977; Pereira *et al.*, 2002).

O presente trabalho objetiva adaptar o método em questão visando a redução do tempo de digestão e a utilização de um sistema experimental que possibilitaria sua implementação em linha nos processos de tratamento de efluentes.

Para isto, inicialmente foi desenvolvido um modelo experimental simples para ser acoplado ao processo, permitindo uma metodologia semi-automática para análise de DQO. Foram realizados diversos experimentos neste equipamento comparando os resultados com os valores obtidos pelo método padrão.

2. Metodologia Analítica

2.1. Metodologia padrão

O método padrão utilizado (*Standard Methods 5220D*) emprega como reagentes solução padrão de ftalato ácido de potássio, solução ácida (Ag_2SO_4 em H_2SO_4 concentrado) e solução digestora (composta de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HgSO_4 e H_2SO_4 diluídos em água). O método consiste na redução do cromo (Cr^{6+} a Cr^{3+}) e subsequente análise através da modificação da coloração, em um espectrofotômetro. Tal processo é usualmente conduzido em um digestor (Hach, mod. 45600) a 150°C , por 2 horas. As leituras obtidas em espectrofotômetro (Hach, mod. DR4000 UV) para as amostras digeridas são comparadas com uma curva-padrão pré-determinada.

2.2. Metodologia Implementada

A metodologia proposta para análise de DQO está apresentada na Figura 1.

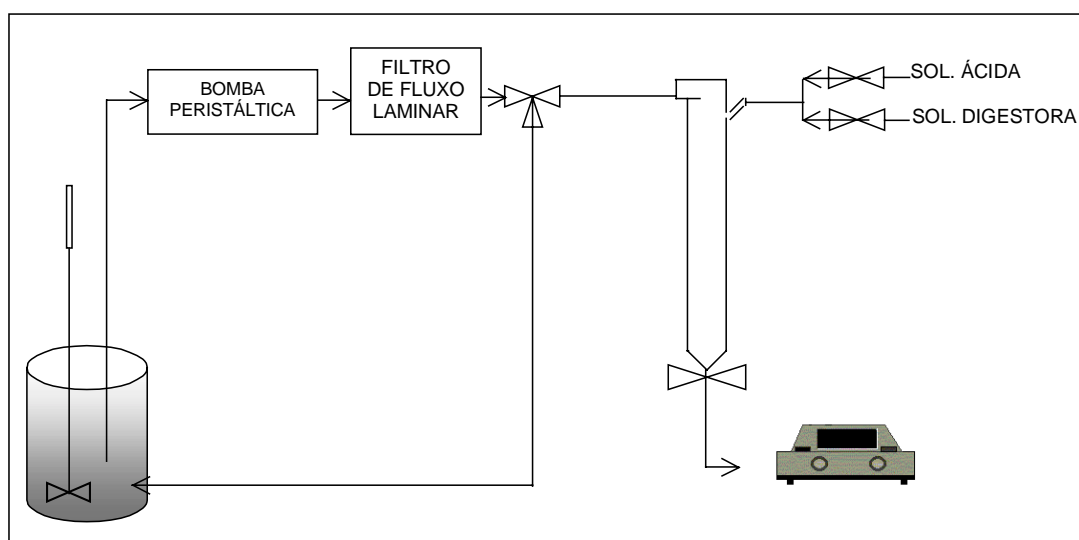


Figura 1 - Modelo Experimental

De acordo com os resultados obtidos por Pereira *et al.* (2002), modificações no sistema aquecimento do reator foram implementadas. Alternativamente ao sistema de aquecimento por meio de água quente, utilizou-se um sistema de resistências em contato direto com a coluna. O calor dissipado pelas resistências foi mantido constante, através do controle da voltagem de entrada. Nestas condições, as análises no reator ocorreram na temperatura de $100 \pm 5^\circ\text{C}$, contrariamente aos 65°C então empregados.

Para estudar a viabilidade desta modificação do sistema de análise de DQO, foram então realizados experimentos no reator paralelamente a experimentos no digestor. Para eliminar qualquer influência dos outros equipamentos, os reagentes e as amostras foram adicionados diretamente no reator, nas mesmas proporções do método padrão.

3. Resultados

Inicialmente, para validar o novo método, foram realizados experimentos com a solução padrão de ftalato ácido de potássio em concentrações correspondentes a DQO's teóricas de 100, 500 e 1000 ppm. Os resultados para a solução de 500 ppm estão apresentados na Figura 2.

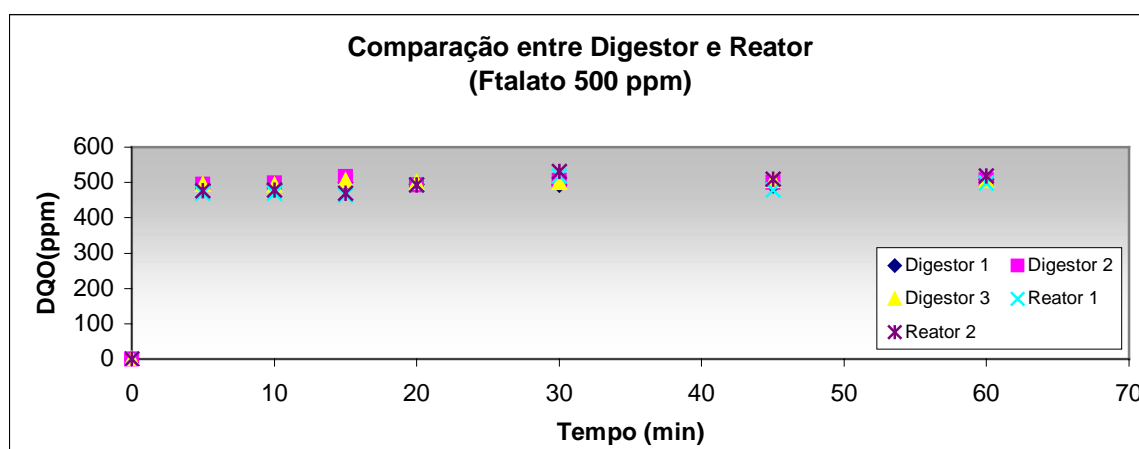


Figura 2 - Comparação entre os valores de DQO para ftalato 500 ppm

A Figura 2 indica semelhança de comportamento para as duas formas de condução da análise, com digestão quase imediata (método padrão - 120 minutos), o mesmo resultado também foi obtido para as demais concentrações. Logo, com os resultados obtidos para a solução padrão verifica-se a viabilidade da utilização do reator.

Em uma etapa seguinte foram realizados experimentos para algumas substâncias presentes em efluentes industriais: glicose, sacarose e fenol nas concentrações de 100, 500 e 1000 ppm. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos na análise destas substâncias.

Tabela 1. Valores encontrados na análise de substâncias orgânicas nos dois métodos de condução

Concentração da Solução (ppm)	Valores de DQO (ppm)								
	Glicose		Sacarose		Fenol		Erros Relativos (%)		
	Digestor	Reator	Digestor	Reator	Digestor	Reator	Glicose	Sacarose	Fenol
100	107,83	110,96	121,68	110,78	244,87	251,03	2,9	9,0	2,5
500	447,41	488,04	533,04	522,26	1033,69	1009,34	9,1	2,0	2,4
1000	1020,56	976,31	1023,02	1005,91	-	-	4,3	1,7	-

Através da análise dos resultados descritos para as substâncias acima citadas, assim como o ftalato ácido de potássio, os valores encontrados são bem próximos nas duas formas de condução, com o desvio máximo de 9,1%, como pode-se observar na Tabela 1. As análises para a solução de fenol de 1000 ppm não foram realizadas em função da solução de 500 ppm já ter alcançado o limite de saturação dos reagentes, 1000 ppm de DQO.

Na Figura 3 são demonstrados os resultados obtidos utilizando a solução de glicose de 500 ppm, substância que segundo os dados apresentou maior desvio em relação aos métodos utilizados.

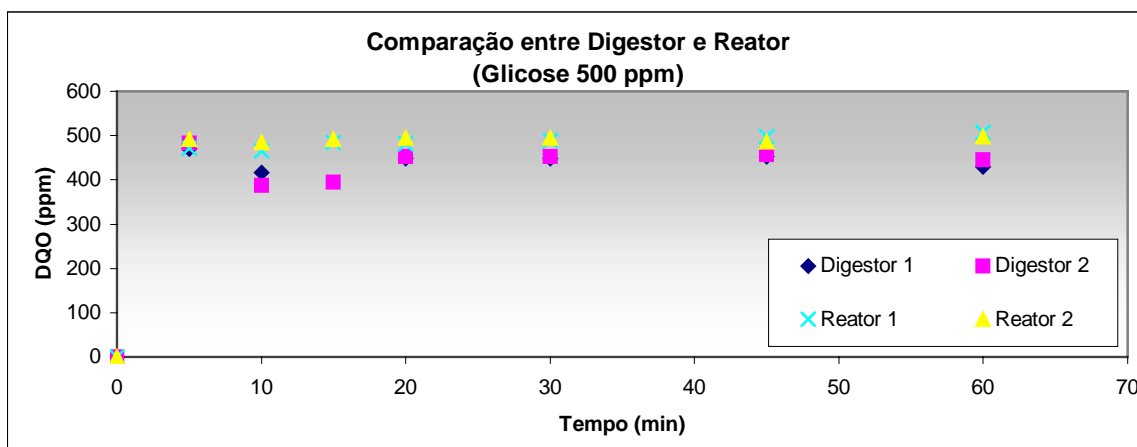


Figura 3 - Comparação entre os resultados obtidos para solução de glicose de 500 ppm

Em uma etapa posterior foram realizados experimentos com um efluente sintético, cuja composição é apresentada na Tabela 2, e um efluente industrial diluído dez vezes. Os resultados obtidos nas análises destes efluentes encontram-se nas Figuras 4 e 5.

Tabela 2. Composição do efluente sintético

Composição do efluente (ppm)	
NH ₄ Cl	76,1
Glicose	300,0
MgSO ₄	16,7
NaCl. 2H ₂ O	10,1
NaHCO ₃	243,3
Na ₂ CO ₃	162,2
Na ₂ HPO ₄ .12 H ₂ O	9,3
Na ₂ HPO ₄ .H ₂ O	16,9
CH ₃ COOH	680

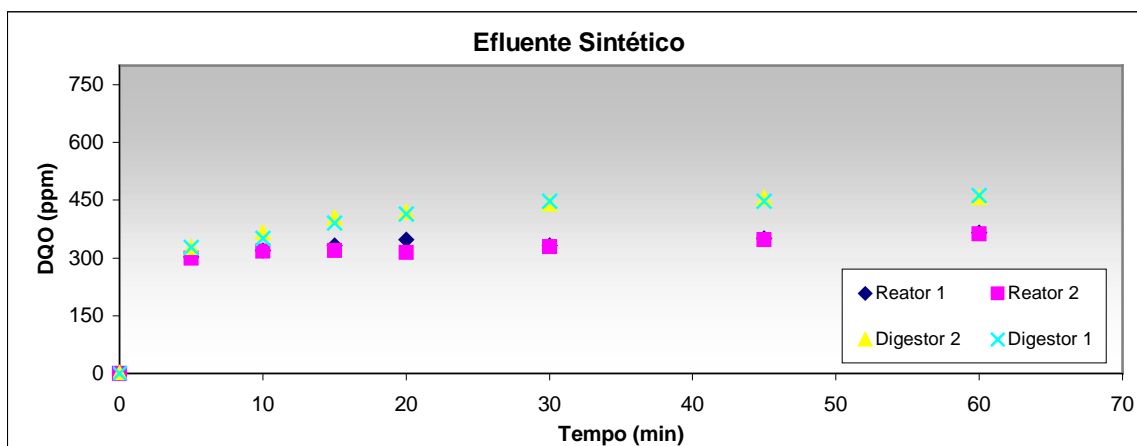


Figura 4 - Experimentos realizados com efluente sintético

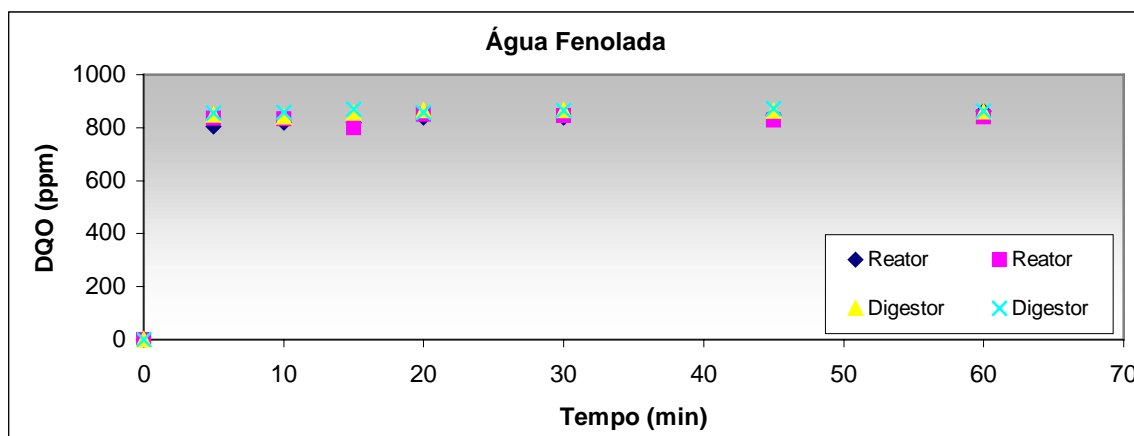


Figura 5 - Experimentos realizados com efluente industrial

Analisando as Figuras 4 e 5, observa-se que o perfil da curva nos dois gráficos é semelhante, para as duas formas de condução. Na análise do efluente sintético uma pequena diferença nos valores de DQO é encontrada, entretanto essa diferença em DQO gera um erro relativo de aproximadamente 10% no valor encontrado.

7. Conclusão

Os resultados experimentais obtidos indicam a viabilidade técnica da utilização de métodos “alternativos” para análises de DQO, até concentrações de 1000 ppm. O método apresentado possui equipamentos mais simples, em sua constituição, podendo obter desempenho equivalente ao digestor usualmente empregado pelo método tradicional, em um intervalo de tempo de aproximadamente 10 minutos.

Para futuros trabalhos, sugere-se a adição de agitação ao sistema, aumentando o contato entre os reagentes, podendo diminuir ainda mais o tempo de análise e a diferença, ainda que esta seja bem pequena, entre os resultados obtidos utilizando o método proposto e o padrão.

8. Agradecimentos

Os autores agradecem o financiamento obtido junto ao CNPq/CTPETRO (Proc. 464027/2000-4) e à bolsa de estudos concedida a F.F. Rodrigues por CNPq/CTHIDRO.

9. Referências

- APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. New York (1992).
- GRANER, C. A.; ZUCCARI, M. L.; PINHO, S. Z., Determinação da demanda química de oxigênio em águas por espectrofotometria simultânea dos íons crômio (III) e dicromato. *Eclética Química*, v.23, 1998
- GOODWIND, K.; CABBINESS D. C.; MOTTOLA H. A., Some rate considerations on COD Determinations. *Water, air and Soil Pollution* n 8, p 467-478, 1977.
- HACH. Guia de reagentes e métodos (COD dichromate, COD manganese III). <http://www.hach.com>, julho/2001.
- JIRKA, A. M.; CARYER, M. J., Micro Semi-Automated Analysis of Surface and Watewaters for Chemical Oxygen Demand. *Analytical Chemistry*, n 47, p. 1397-1402, 1975.
- PEREIRA, R. G. *et al.*, Implementação de Sistema Semi-Automático para Análise de DQO. *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Natal - RN, 2002.
- VALLE M.; POCH M., ALONSO J.; BARTROLI J., Evaluation of Microwave degestion for Chemical Oxygen Demand Determination. *Environmental Tecnology*. n 11, p. 1087-1092, 1990.