

CETESB	ÁGUAS – DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) MÉTODO DA OXIDAÇÃO POR DICROMATO DE POTÁSSIO EM REFLUXO	L5.121
	Método de ensaio	ABRIL/94

SUMÁRIO

- 1 Objetivo
- 2 Documento complementar
- 3 Definições
- 4 Aparelhagem
- 5 Execução do ensaio
- 6 Resultados

1 OBJETIVO

Esta Norma prescreve o método de determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) de águas brutas em geral (de rios, represas e mananciais), águas poluídas, efluentes industriais, efluentes domésticos e lodos.

2 DOCUMENTO COMPLEMENTAR

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- Guia de Coleta de Preservação de Amostras de Água, CETESB, 1988.

3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma é adotada a definição 3.1.

3.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica e inorgânica oxidável de uma água.

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

- 4.1.1 Pipetas volumétricas, de diversos volumes.
- 4.1.2 Balões volumétricos, capacidades diversas, com tampa de polietileno ou polipropileno.
- 4.1.3 Pérolas de ebulição.
- 4.1.4 Bureta, classe A, capacidade de 25 ou 50 mL.
- 4.1.5 Proveta de 100 mL.
- 4.1.6 Aparelho de refluxo, constando de:
 - a) balão de ebulição, tipo pyrex, fundo chato, 250 e 500 mL, junta 24/40;
 - b) condensador Friedrichs, 300 mm, junta inferior 24/40.
- 4.1.7 Chapa de aquecimento, com suporte para fixação de vidrarias.

5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

5.1 Princípio do método

A matéria orgânica e inorgânica da amostra é oxidada por uma quantidade conhecida de um agente oxidante forte, o dicromato de potássio, em meio ácido sulfúrico a quente, em refluxo por duas horas na presença de catalisador sulfato de prata. O excesso de dicromato de potássio é titulado com sulfato ferroso amoniacal, usando ferroin como indicador. A quantidade de matéria oxidável, expressa como equivalente em oxigênio, é proporcional à quantidade de dicromato de potássio consumida.

5.1.1 Existem variações do método, adaptando-os aos diversos tipos de água, a saber:

- a) Método A: da oxidação por dicromato de potássio. Aplica-se a águas poluídas, efluentes industriais e domésticos;
- b) Método B: da oxidação por dicromato de potássio, modificada para baixas concentrações de DQO. Aplica-se a águas brutas em geral, de rios, represas e mananciais, na ausência de poluição elevada, e a efluentes, quando a DQO é da ordem de 5-50 mg/L.

5.2 Interferentes

5.2.1 A interferência positiva dos cloretos é reduzida em muito por reação dos cloretos com sulfato mercúrico na proporção $\text{HgSO}_4:\text{Cl}$ de 10:1; a eliminação é efetiva nos casos de concentração de cloreto de até 2 000 mg/L.

5.2.2 O método elimina a interferência de traços de matéria orgânica da vidraria, da água destilada e dos reagentes, efetuando uma prova em branco para cada lote de reagentes e de água destilada.

5.2.3 O método deixa de oxidar compostos alifáticos de cadeia longa, hidrocarbonetos aromáticos e piridina.

5.3 Reagentes

Todos os reagentes devem ser p.a. - A.C.S.

5.3.1 Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 .

5.3.2 Sulfato mercúrico, HgSO_4 .

5.3.3 Sulfato de prata, Ag_2SO_4 .

5.3.4 Solução catalítica

Adicionar 10 g de sulfato de prata (5.3.3) a 1000 mL de ácido sulfúrico concentrado (5.3.1) até completa dissolução.

5.3.5 Solução de dicromato de potássio 0,25 N, padrão:

Dissolver 12,26 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, previamente seco a 103-105°C por duas horas, em água destilada e desionizada e elevar o volume a 1000 mL.

5.3.6 Solução de dicromato de potássio 0.025N, padrão:
Dissolver 1.226 g $K_2Cr_2O_7$, previamente seco a 103-105°C por duas horas, em água destilada e desionizada, e elevar o volume a 1000 mL.

5.3.7 Solução de sulfato ferroso amoniacal 0.25 N, padronizada:
Dissolver 100 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, em água destilada e desionizada, e adicionar 20 mL de H_2SO_4 (5.3.1), esfriar e diluir a 1000 mL com água destilada e desionizada.
Padronizar diariamente a solução:
Adicionar num Erlenmeyer 100 mL de água destilada e desionizada. Adicionar lentamente (pelas paredes do Erlenmeyer) 20 mL de solução catalítica (5.3.4) e 10 mL de solução $K_2Cr_2O_7$ 0.25 N (5.3.5). Titular com a solução de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ usando duas ou três gotas de indicador ferroin (5.3.9).

$$\text{Normalidade} = \frac{\text{mL } K_2Cr_2O_7 \times 0.25}{\text{mL } Fe(NH_4)_2(SO_4)_2}$$

5.3.8 Solução sulfato ferroso amoniacal 0.025 N, padronizada:
Elevar 100 mL da solução 0.25 N a 1 000 mL com água destilada e desionizada, adicionando, antes de completar a diluição, 20 mL de H_2SO_4 (5.3.1). Padronizar diariamente a solução da seguinte maneira:
Adicionar num Erlenmeyer 100 mL de água destilada e desionizada. Adicionar lentamente (pelas paredes do Erlenmeyer) 20 mL de solução catalítica (5.3.4) e 25 mL de solução $K_2Cr_2O_7$ 0.025 N, padrão (5.3.5).
Titular com a solução de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ usando duas ou três gotas de indicador ferroin (5.3.9).

$$\text{Normalidade} = \frac{\text{mL } K_2Cr_2O_7 \times 0.025}{\text{mL } Fe(NH_4)_2(SO_4)_2}$$

5.3.9 Solução indicadora de ferroin:
Dissolver 1.485 g de 1-10 fenantrolina monoidratada, juntamente com 0.695 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, em água destilada e desionizada e diluir a 100 mL.

5.3.10 Solução-estoque de DQO de 500 mg/L O_2 :
Dissolver 0.4251 g de ftalato ácido de potássio ($C_8H_5KO_4$) previamente seco a 103-105°C por duas horas em água destilada e desionizada e diluir a 1 000 mL.

5.3.11 Solução-padrão de DQO de 200 mg/L O_2 :
Diluir 400 mL da solução-estoque (5.3.10) a 1 000 mL com água destilada e desionizada, aferindo o volume.

5.3.12 Solução-padrão de DQO de 20 mg/L O_2 :
Diluir 40 mL da solução-estoque (5.3.10) a 1 000 mL com água destilada e desionizada, aferindo o volume.

5.4 Coleta de amostras

5.4.1 As amostras devem ser coletadas conforme o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

5.5 Procedimento

5.5.1 Método A

5.5.1.1 Colocar 0,4 g de sulfato mercúrico (5.3.2) e algumas pérolas de ebulição num balão de ebulição de 250 mL.

5.5.1.2 Adicionar, em seguida, 20 mL de amostra homogênea ou uma alíquota diluída a 20 mL.

5.5.1.3 Adicionar 10 mL de solução de dicromato de potássio 0,25 N (5.3.5).

5.5.1.4 Adicionar lentamente pelas paredes do balão 30 mL de solução catalítica (5.3.4), de modo que o ácido vá para o fundo sem reagir com a solução.

5.5.1.5 Iniciar a circulação da água, adaptar o balão ao condensador, misturar muito bem os componentes de modo a homogeneizar os reagentes, ligar a chapa de aquecimento e refluxar por 2 horas.

5.5.1.6 Deixar o sistema esfriar e levar o condensador com água destilada e desionizada até um volume final de solução de aproximadamente 100 mL. Deixar esfriar até a temperatura ambiente, acelerando o processo com banho de gelo.

5.5.1.7 Adicionar 8-10 gotas do indicador ferroin (5.3.9) e titular o excesso de dicromato de potássio com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,25 N (5.3.7) até o ponto de viragem. A coloração verde intensa passa a marrom.

5.5.1.8 Efetuar em separado uma prova em branco com água destilada e desionizada.

5.5.2 Método B

5.5.2.1 Colocar 1 g de sulfato mercúrico (5.3.2) e algumas pérolas de ebulição num balão de ebulição de 500 mL.

5.5.2.2 Adicionar, em seguida, 50 mL de amostra homogênea ou uma alíquota diluída a 50 mL.

5.5.2.3 Adicionar 25 mL de solução de dicromato de potássio 0,025 N (5.3.6).

5.5.2.4 Adicionar lentamente pelas paredes do balão 75 mL de solução catalítica (5.3.4), de modo que o ácido vá para o fundo sem reagir com a solução.

5.5.2.5 Iniciar a circulação da água, adaptar o balão ao condensador, misturar muito bem os componentes de modo a homogeneizar os reagentes, ligar a chapa de aquecimento e refluxar por 2 horas.

5.5.2.6 Deixar o sistema esfriar e lavar o condensador com água destilada e desionizada até um volume final de solução de aproximadamente 200 mL. Deixar esfriar até a temperatura ambiente, acelerando o processo com banho de gelo.

5.5.2.7 Adicionar 8-10 gotas do indicador ferroin (5.3.9) e titular o excesso de dicromato de potássio com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,025 N (5.3.8) até o ponto de viragem. A mudança de cor é nítida, de azul esverdeado a avermelhado.

5.5.2.8 Efetuar em separado uma prova em branco com água destilada e desionizada.

5.6 Recomendações

Recomenda-se juntar num vasilhame as soluções usadas para a determinação da DQO, após titulação, para posterior tratamento, visando a remoção dos metais (prata, mercúrio, ferro e cromo) e neutralização, evitando o lançamento direto nos esgotos.

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

6.1.1 A Demanda Química de Oxigênio é calculada por:

$$DQO = \frac{(V_2 - V_1)N \times 8000}{\text{mL amostra}}$$

onde:

DQO = Demanda Química de Oxigênio, em mg/L O₂
V₂ = mL Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ gastos para titular a prova em branco (precisão ± 0,05 mL)
V₁ = mL Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ gastos para titular a amostra (precisão ± 0,05 mL)
N = normalidade da solução Fe(NH₄)₂(SO₄)₂