

CETESB	ÁGUAS - DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO PELO MÉTODO TITULOMÉTRICO REFLUXO EM AMPOLA MÉTODO DE ENSAIO	L5.187 MAR/94
--------	---	------------------

SUMÁRIO

- 1 Objetivo
- 2 Documentos complementares
- 3 Definições
- 4 Aparelhagem
- 5 Execução do ensaio
- 6 Resultados

1 OBJETIVO

Esta Norma prescreve o método da demanda química de oxigênio em amostras de corpos d'água e de águas residuárias domésticas e industriais através do método titulométrico refluxo fechado em ampola.

2 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma pode ser necessário consultar:

- Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, CETESB, 1988.
- Norma CETESB L5.121 - Demanda química de oxigênio (DQO) - Método oxidação por dicromato de potássio em refluxo - Método de ensaio
- Norma CETESB L5.721 - Determinação da demanda química de oxigênio pelo método colorimétrico - Método de ensaio

3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma é adotada a seguinte definição:

3.1 Demanda Química de Oxigênio

É a medida de oxigênio equivalente à matéria orgânica e inorgânica oxidável contida na amostra a qual é suscetível de oxidação por um agente químico fortemente oxidante.

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

- 4.1.1 Pipetas volumétricas classe A, de diversos volumes.
- 4.1.2 Balões volumétricos de diversos volumes.
- 4.1.3 Ampolas de vidro borossilicato, capacidade 20 mL.
- 4.1.4 Bureta classe A, capacidade 10 mL, 1/20.
- 4.1.5 Erlenmeyer de 125 mL.

4.1.6 Maçarico de bico fino para fechamento das ampolas.

4.1.7 GPL e oxigênio para uso no maçarico.

4.1.8 Estufa para operar à temperatura de $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$.

4.1.9 Estante de aço inox para suporte das ampolas.

4.2 Reagentes

4.2.1 Solução digestora: dissolver 1,226 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) p.a. ACS (previamente seco a 105°C por duas horas) e 33,3 g de sulfato mercúrico (HgSO_4) p.a. ACS em uma solução previamente preparada de 167 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a. ACS em 500 mL de água destilada. Completar o volume com água destilada a 1000 mL.

4.2.2 Solução catalítica: dissolver 9,9 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4) p.a. ACS ou 7,4 g de óxido de prata (Ag_2O) p.a. em 1000 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a. ACS.

4.2.3 Solução de sulfato ferroso amoniacal 0,0125 N. Dissolver 5 g de sulfato ferroso amoniacal $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. em água destilada; adicionar 20 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a. (H_2SO_4). Padronizar a solução diariamente, da seguinte maneira: Colocar em um Erlenmeyer 10 mL de água destilada, 3 mL de solução de digestão e 3 mL de solução catalítica. Titular com a solução de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 0,0125 N usando duas ou três gotas de indicador ferroin.

4.2.4 Solução indicadora de ferroin: dissolver 1,485 g de 1-10 fenantrolina monohidratada juntamente com 695 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água destilada e diluir a 100 mL.

4.2.5 Solução-padrão de DQO: dissolver 0,850 g de biftalato de potássio ($\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOK}$) p.a. ACS, previamente seco em estufa a 105°C por duas horas em água destilada, avolumando a 1000 mL. Valor teórico de DQO = $1000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ ou $1 \text{ mL} = 1 \text{ mgO}_2$.

5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

5.1 Coleta de amostras

Devem ser feitas conforme o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

5.2 Interferentes

5.2.1 Compostos alifáticos de cadeia linear têm oxidação mais efetiva com a adição de sulfato de prata (Ag_2SO_4) como catalisador.

5.2.2 Brometos, cloretos e iodetos formam precipitados com Ag_2SO_4 , os quais são oxidados parcialmente.

5.2.3 Haletos interferem e podem ser eliminados ou minimizada a sua interferência com a adição de sulfato de mercúrio (HgSO_4) antes do

refluxo. Para concentrações de cloretos até 2000 mg/L adiciona-se sulfato mercúrico na proporção de $\text{HgSO}_4:\text{Cl}$ de 10:1.

Nota: Para amostras com concentrações de cloretos acima de 2000 mg/L esta metodologia não deverá ser utilizada.

5.2.4 Nitritos (NO_2^-) resultam em valor de DQO de 1.1mg $\text{O}_2/\text{mg NO}_2^-$ -N. Essa interferência é eliminada, adicionando-se 10 mg de ácido sulfâmico para cada mg NO_2^- -N presente na alíquota da amostra usada.

5.2.5 Redutores inorgânicos, tais como: ferro II, sulfeto, manganês II, são oxidados quantitativamente nas condições de teste. Nessas condições, pode-se fazer um cálculo de oxidação estequiométrica, desde que se saiba a concentração inicial desses interferentes.

5.2.6 Resíduos que possuam cromo hexavalente interferem e devem ser calculados estequiometricamente desde que se conheça a concentração inicial desse interferente.

5.3 Procedimento

5.3.1 Processamento da amostra

5.3.1.1 Em uma ampola de vidro (4.1.3), adicionar 5.0 mL da amostra bem homogeneizada. Misturar as amostras contendo sólidos sedimentáveis com homogeneizador para se obter uma amostragem representativa.

5.3.1.2 Adicionar 3.0 mL da solução digestora (4.2.1) e homogeneizar.

5.3.1.3 Adicionar 7.0 mL da solução catalítica (4.2.2) lentamente pelas paredes da ampola, fechando-a imediatamente com o maçarico, sem agitar as duas fases líquidas. Misturar o conteúdo, com cuidado.

5.3.1.4 Preparar duas ampolas como branco (5.0 mL de água destilada, mais os reagentes indicados para amostra).

Nota: Preparar padrões de controle diariamente.

5.3.1.5 Transferir as ampolas para a estufa (4.1.8) mantendo-as por duas horas à temperatura de $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$.

5.3.1.6 Retirar da estufa e esfriar à temperatura ambiente.

5.3.1.7 Quebrar as ampolas (pelo selo de segurança), transferir todo o volume para Erlenmeyer com o auxílio de água destilada.

5.3.1.8 Acrescentar duas a três gotas de indicador ferroin (4.2.4) e titular o excesso de dicromato de potássio com solução sulfato ferroso amoniacal 0,0125 N (4.2.3) até o ponto final, de azul para avermelhada.

5.3.1.9 Efetuar a normalidade da solução de sulfato ferroso amoniacal, como descrito em 4.2.3.

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

6.1.1 A Demanda Química de Oxigênio é calculada por:

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

onde:

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