

DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) EM ÁGUAS E EFLUENTES POR MÉTODO COLORIMÉTRICO ALTERNATIVO¹

MARIA LUCIA ZUCCARI², CELSO AUGUSTO FESSEL GRANER³, PAULO RODOLFO LEOPOLDO⁴.

¹Parte da tese de doutorado da 1ª autora intitulada A digestão pelo "calor de diluição" e a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes.

²Aluna do curso de Pós-Graduação em Ciências Agronômicas no Programa Energia na Agricultura Embrapa Monitoramento por Satélite/Campinas/SP - mlucia@cnpm.embrapa.br

³Co-orientador e docente do Departamento de Química – IB – UNESP – Botucatu/SP.

⁴Orientador e docente do Departamento de engenharia Rural – FCA – UNESP – Botucatu/SP

RESUMO: O presente trabalho teve por objetivo aplicar, em águas e efluentes, método alternativo de determinação da demanda química de oxigênio, após estudos metodológicos da colorimetria do crômio(III) no sistema dicromato/crômio(III) realizados por Zuccari (1996). Esses estudos levaram à definição de 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). As amostras utilizadas para os testes foram: água de ribeirão poluído, chorume de lixo e vários efluentes industriais tais como de laticínio e de liofilização de alimentos, vinhaça, manipueira, polpa de madeira e fibra de madeira. Os melhores resultados para o uso somente do calor de diluição na redução do dicromato foram para fibra e polpa de madeira, quando comparados com resultados da metodologia oficial das APHA-AWWA-WEF (GREENBERG et al., 1992) recuperando em torno de 90% do valor obtido. A menor recuperação foi para uma das amostras de água de ribeirão com baixa concentração de DQO (37%). Quando se utilizaram os mesmos parâmetros experimentais da colorimetria aplicando-se calor externo (140°C - 150°C), os resultados obtidos aproximaram-se daqueles da metodologia colorimétrica oficial variando de uma recuperação mínima de 97% (efluente de laticínio) para máxima de 115% (efluente de manipueira), e uma recuperação média de $(103 \pm 5\%)$ que pode ser considerada excelente em função da simplificação metodológica conseguida. O uso dessa metodologia alternativa torna a rotina analítica da determinação da demanda química de oxigênio (DQO) mais ágil e simples, menos poluente, mais econômica e até com possibilidade de semi-automação.

Palavras-chave: Demanda Química de Oxigênio, Sistema dicromato/crômio(III), Colorimetria

DETERMINATION OF CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD) IN WASTEWATERS BY A MODIFIED COLORIMETRY METHOD

SUMMARY *The present study aimed to apply a modified method for the determination of chemical oxygen demand (COD) in wastewaters, following the methodological studies of chromium (III) colorimetry in the dichromate/chromium (III) performed by Zuccari (1996). These studies led to the definition of experimental parameters such as medium acidity, relative concentrations of dichromate and chromium (III), maximum absorption wavelength of chromium (III) mixed to dichromate, color stability, interferences and their elimination or outline, concentration range for minimal error in the standard curve, precision and accuracy of measurements due to the extremely interesting particularity of the use of "dilution heat" in the reduction of dichromate into chromium (III). The samples used for the tests were: water from a polluted stream, garbage waste water and various industrial wastewaters such as from dairy farms and food liophylyzation, liquid waste of cassava and sugarcane processing, wood pulp and wood fiber. The best results for the use of only dilution heat in the dichromate reduction were for wood pulp and fiber, when compared to the official APHA-AWWA-WEF methodology (GREENBERG et al., 1992), recovering about 90% of the obtained value. The lowest recovery was for the stream water samples with low concentration of COD (37%). When the same colorimetry experimental parameters were used applying external heat (140°C - 150°C), the obtained results were close to the ones obtained with the official colorimetry methods, varying from a 97% minimum recuperation (dairy farm wastewater) up to 115% maximum recuperation (liquid waste of cassava, wastewater), and average recuperation of 103 ± 5 %, which can be considered excellent due to the simplified methodology obtained. The use of this modified methodology makes the analytical routine for the determination of chemical oxygen demand (COD) more practical, simpler, more economical and less polluting, with the possibility of semi-automation.*

Keywords: *Chemical Oxygen Demand, Dichromate/Chromium(III) system, Colorimetry*

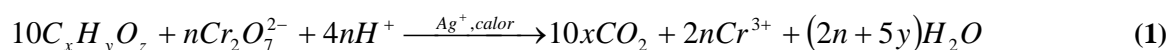
1 INTRODUÇÃO

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 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). A substância química oxidante utilizada para essa finalidade foi o dicromato, embora a literatura mostre também o uso do cério(IV), iodato e permanganato.

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 $C_xH_yO_z$ for, genérica e simplificadamente, uma substância (orgânica) redutora contida em águas, a reação representada pela Equação 1 mostra tal oxidação:



Onde:

$$n = 4x + y - 2z.$$

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(III) pelos inconvenientes que a primeira apresenta: quantidade inicial de dicromato exatamente conhecida; soluções titulantes instáveis, que exigem padronizações freqüentes; muito manipulativa, morosa e sem possibilidade de automação; pequena sensibilidade, etc.

Assim, verifica-se pela Equação 1 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 e Carter (1975) a proporem a medida do parâmetro através da absorvância das soluções do cátion. Aliás, as APHA-AWWA-WEF (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. Acrescente-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 se pode 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 aplicar, em águas e efluentes, método alternativo de determinação da Demanda Química de Oxigênio, utilizando-se parâmetros experimentais da colorimetria do crômio(III) no sistema dicromato/crômio(III) definidos em estudos metodológicos realizados por Zuccari (1996), 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).

2 MATERIAL E MÉTODOS

As determinações de DQO em águas e efluentes foram realizadas utilizando-se de curvas padrão construídas a partir de parâmetros experimentais definidos por Zuccari (1996) tais como:

2.1 Espectro de absorção

Permitiu definir a região do espectro eletromagnético onde o crômio(III) apresenta a maior absorção, sem que haja interferência do dicromato residual, ou seja, 600 nm.

2.2 Quantidade de dicromato e concentração de ácido sulfúrico

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. Em estudos que envolveram variações simultâneas de concentração final de ácido sulfúrico e do excesso de dicromato, constatou-se que a variação da concentração do ácido é muito mais crítica e deve participar na mistura com $9,5 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que a quantidade de dicromato, apesar de também afetar a medida de absorvância das soluções finais, seus excessos não são tão críticos podendo situar-se entre 37,5% a 87,5% sendo fixado em 62,5% em relação ao hidrogenoftalato/DQO ao nível de $2\,000 \text{ mg L}^{-1}$.

2.3 Estabilidade do sistema crômio(III)/dicromato

Os estudos sobre a influência do tempo de leitura, após o resfriamento natural da mistura na absorvância de solução de crômio(III)/dicromato, levaram à conclusão que o sistema permanece estável até 30 horas após ter atingido a temperatura ambiente. Tal fato permite que as medidas sejam efetuadas em programação tipo "misturas de fim de tarde e medidas na manhã seguinte" envolvendo grande número de amostras, situação típica de laboratórios de rotina.

2.4 Interferentes da DQO

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. Para as condições estabelecidas neste trabalho, foi demonstrado que tais cátions não interferem ao nível de até 10 mg L^{-1} , na absorvância de soluções contendo três concentrações de DQO, 250 mg L^{-1} , 500 mg L^{-1} e $1\,000 \text{ mg L}^{-1}$; conseqüentemente, não o farão em concentrações maiores da demanda química de oxigênio. Com relação ao cloreto, a interferência revela-se mais importante ou por consumir o íon prata e impedir seu efeito catalisador, ou por levar à redução do dicromato a crômio(III). Zuccari (1996) demonstrou ser imprescindível a presença de mercúrio(II) para sofrer complexação pelo ânion e consumi-lo para evitar sua interferência, numa proporção de 12 partes em massa de sulfato de mercúrio(II) para uma parte em massa de cloreto.

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

Pelo fato da colorimetria da DQO implicar numa medida 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), a faixa de concentração da curva padrão ou de referência para enquadrá-la na região de erro fotométrico mínimo foi obtida através da técnica de Ringbom (RINGBOM, 1939); (Ayres, 1957), já usada por outros autores como Graner (1972). Essa técnica permite chegar-se a um erro fotométrico mínimo de concentração, em função de um erro fotométrico absoluto de 1%. No caso, uma curva padrão ou de referência ideal para a colorimetria da DQO diante das condições experimentais descritas, deve 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 4000 mg L⁻¹, já que ambos os intervalos mostraram o mesmo e menor erro fotométrico de concentração, conforme definido por Ringbom (1939) e Ayres (1957).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Curvas padrão ou de referência

As curvas padrão ou de referência foram construídas sob as condições experimentais definidas por Zuccari (1996) com a finalidade de testar o método proposto em águas e efluentes.

A Tabela 1 agrupa os resultados em absorvância, que caracterizam a curva padrão ou de referência para a determinação da DQO pela colorimetria do crômio(III), onde a oxidação das amostras foi realizada de duas formas: somente pelo o calor de diluição e com aquecimento externo por 2 horas a 140°C - 150°C.

Tabela 1 – Curvas padrão ou de referência para determinação colorimétrica da DQO, com aquecimento somente pelo calor de diluição do ácido sulfúrico, ou por aquecimento externo por 2 horas a 140°C - 150°C.

DQO (mg L ⁻¹)	Absorbância*	
	Calor de diluição	2h, 140°C - 150°C
300	0,091 ± 0,004	0,089 ± 0,004
600	0,186 ± 0,005	0,171 ± 0,008
1 200	0,362 ± 0,006	0,353 ± 0,008
1 800	0,549 ± 0,010	0,537 ± 0,010
2 400	0,731 ± 0,015	0,716 ± 0,011
3 000	0,923 ± 0,017	0,903 ± 0,017

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

Na Tabela 2 encontram-se os resultados obtidos para curva padrão ou de referência usando o método colorimétrico oficial das APHA-AWWA-WEF (GREENBERG et al., 1992).

Tabela 2 – 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) (APHA, AWWA, WEF)
150	0,060 ± 0,013
300	0,096 ± 0,009
450	0,146 ± 0,005
600	0,186 ± 0,015
750	0,236 ± 0,009
900	0,288 ± 0,022

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

Na condição de pares de dados diretamente correlacionados, as curvas padrão dos Quadros 1 e 2 podem ser comparadas pelos seus coeficientes de correlação (**r**), linear (**a**) e angular (**b**), cujas estimativas encontram-se na Tabela 3:

Tabela 3 – 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 1 e 2.

Curva padrão ou de referência	R	A	B
Calor de diluição, com frascos abertos	0,9999	-0,002	3,068 10 ⁻⁴
Aquecimento a 140°C - 150°C, com frascos abertos	0,9999	-0,007	3,022 10 ⁻⁴
Aquecimento a 140°C - 150°C, com frascos fechados (APHA, AWWA, WEF*)	0,9971	0,009	3,048 10 ⁻⁴

*Greenberg et al., 1992

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 3, 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 3,022.10⁻⁴ e 3,068.10⁻⁴) insignificante no caso. Pelos valores dos coeficientes de correlação, caracterizam-se ajustes perfeitos (r = 0,9999) para a metodologia em proposição (frascos abertos, calor de diluição somente, ou artificial a 140°C - 150°C por duas horas), e ajuste algo inferior (r = 0,9971) para a metodologia colorimétrica oficial. Pelos valores dos coeficientes lineares, os três métodos os apresentam ao nível de milésimo de absorvância (limite de medida dessa grandeza no espectrofotômetro utilizado) e, conseqüentemente equivalentes. Pelos valores dos coeficientes angulares (que podem ser admitidos como a absorvância da lei de Beer-Lambert da colorimetria) há também equivalência, já que variaram insignificamente entre si em torno de 1,5%.

3.2 Determinação em águas e efluentes

Na Tabela 4 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 por Zuccari (1996), 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-WEF (Greenberg et al., 1992)**

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

$$\text{mg L}^{-1} \text{ de DQO} = 32\,808 (A - 0,009)D/V' \quad (2)$$

b) **método do calor de diluição**

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

$$\text{mg L}^{-1} \text{ de DQO} = 16297 (A + 0,002)D/V \quad (3)$$

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

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

$$\text{mg L}^{-1} \text{ de DQO} = 16545 (A + 0,007)D/V \quad (4)$$

Tabela 4 – Resultados obtidos na determinação da DQO em amostras de águas e de efluentes pelos métodos colorimétricos oficial das APHA - AWWA - WEF (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	Recuperação %	DQO, g L ⁻¹	Recuperação %
Água	1	170E-03	137 E-03	81	163E-03	96
	2	78E-03	80 E-03	103	129E-03	165
	3	161E-03	60 E-03	37	250 E-03	155
Chorume	1	57,30	30,7	54	56,9	99
	2	57,80	31,1	54	58,5	101
	3	57,70	29,7	51	57,9	100
Fibra Madeira	de 1	9,12	8,14	89	-	
	2	7,56	7,18	95	-	
Polpa Madeira	de 1	1,24	1,19	96	-	
	2	141	118	84	-	
Laticínio	1	1,23	0,90	73		
	2	2,93	2,40	82	2,85	97
	3	2,96	2,40	81	2,94	99
Manipueira	1	94,8	67,4	71	-	
	2	92,8	91,0	98	-	
	3	74,9	68,4	91	86,5	115
Vinhaça	1	18,5	12,6	68	-	
	2	21,7	16,0	74	-	
	3	23,7	16,7	70	-	
	4	26,6	17,9	67	-	
Liofilização alimentos	de 1	2,30	1,46	63	2,44	106
	2	6,53	6,30	96	6,96	107

* Médias de três repetições.

Na Tabela 4, os resultados originários da metodologia oficial das APHA-AWWA-WEF (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.

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 a fim de 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.

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 $(103 \pm 5)\%$ que pode ser considerada excelente em função da simplificação metodológica conseguida.

4. CONCLUSÕES

A aplicação do método de DQO, utilizando-se parâmetros experimentais da colorimetria do crômio(III) no sistema dicromato/crômio(III) do estudo, definiu o procedimento analítico seguinte, marcado pela mistura de:

- a) volume de **solução de referência** (de 300 mg L⁻¹ a 3 000 mg L⁻¹ de DQO), ou de **amostra**: 5,00 mL;
- b) volume de **solução digestora** (dicromato de sódio 0,40 mol L⁻¹; sulfato de mercúrio 0,20 mol L⁻¹; ácido sulfúrico 3,00 mol L⁻¹): 1,00 mL;
- c) volume de **solução catalítica** (sulfato de prata 0,02 mol L⁻¹; ácido sulfúrico 15,3 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.

Na rotina analítica, após resfriamento da mistura até a temperatura ambiente e posterior leitura espectrofotométrica o sistema mostrou-se colorimetricamente estável e permitiu 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. A energia do calor de diluição dos reagentes mostrou-se suficiente para induzir a oxidação da substância de referência hidrogenoftalato de potássio pelo dicromato em meio de ácido sulfúrio, mas o mesmo não se verificou com a maioria das amostras de efluentes e de águas. Entretanto, quando se utilizou as mesmas condições analíticas, aquecendo o sistema 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, o sistema mostrou-se eficiente na oxidação das amostras de águas e efluentes tornando a rotina analítica da determinação da DQO menos poluente, mais econômica e mais ágil.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AYRES, G.H. Evaluation of accuracy in photometric analysis. **Anal.Chem.**, v.30, p.652-657, 1957.
- BAUMANN, F.J. Dichromate reflux chemical oxygen demand: A proposed method for chloride correction in highly saline wastes. **Anal.Chem.**, v.46, p.1336-1338, 1974.

BOYD, C.E. Chemical oxygen demand. In: **Water quality in warm water fish ponds**. 3.ed. Auburn: (Alabama), Auburn University, 1979. p.228-232.

GRANER, C.A.F. **Determinação do crômio pelo método colorimétrico da difenilcarbazida**. 1972. 112f. 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, WEF, 1992. p.5.1-5.15.

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. 323-327, 383-389.

HIMEBAUGH, R.R., SMITH, M.J. Semi-micro tube method for chemical oxygen demand. **Anal.Chem.**, v.51, p.1085-1087, 1979.

JIRKA, A.M., CARTER, M.J. Micro semi-automated analysis and wastewater for chemical oxygen demand. **Anal.Chem.**, v.47, p.1397-1402, 1975.

MERCK. **The testing of water**. 9ed. Darmstadt, E. Merck, s.d., p.43-43.

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.184-187, 1979.

RINGBOM, A. Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden I. **Z.Analyt.Chem.**, v.115, p.332-343, 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.200-201, 1990.

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, 75p.

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

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

ZUCCARI, M.L. **A digestão pelo "calor de diluição" e a determinação da demand química de oxigênio(DQO) em águas e efluentes.** 1996. 89f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.