

Q. AN. 22



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

Faculdade de Ciências
Departamento de Química

TRABALHO DE LICENCIATURA

**DETERMINAÇÃO DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÉNIO E DA
DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÉNIO EM ÁGUAS RESIDUAIS**

AUTOR: TSAMBE, Amâncio João

Maputo, Agosto de 2006



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

Faculdade de Ciências
Departamento de Química

TRABALHO DE LICENCIATURA

**DETERMINAÇÃO DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÉNIO E DA
DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÉNIO EM ÁGUAS RESIDUAIS**

AUTOR: TSAMBE, Amâncio João
SUPERVISOR: Dr. Rui Carlos da Maia

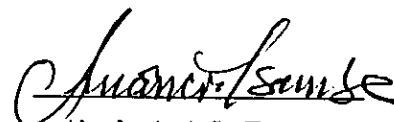
U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. 96-T.L
DATA 08.104.2008.
AQUISIÇÃO oferta
COTA

Maputo, Agosto de 2006

DECLARAÇÃO DE HONRA

Eu, Amâncio João Tsambe, declaro por minha honra que o presente trabalho foi por mim realizado sob orientação do meu supervisor, servindo-me das fontes bibliográficas referenciadas ao longo do trabalho e que o mesmo não foi submetido a um outro grau que não seja – **PRÉ-LICENCIATURA EM QUÍMICA** – na Universidade Eduardo Mondlane.

Maputo, Agosto de 2006


(Amâncio João Tsambe)

DEDICATÓRIA

Dedico esta obra à memória da minha mãe, da minha esposa e aos meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Eu endereço os meus agradecimentos às entidades individuais que directa ou indirectamente influenciaram positivamente os meus estudos. Em primeiro lugar endereço os meus profundos agradecimentos ao Dr. Rui Carlos da Maia, meu supervisor, que propôs um tema menos praticado mas de grande importância na prestação de serviços de análise química à indústria, pela vontade e moral na supervisão, pela paciência e sobretudo pelos ensinamentos que me proporcionou.

O meu agradecimento vai aos membros do Departamento de Química e aos docentes, pelo tempo por eles dedicado à minha formação.

Aos meus pais endereço os meus agradecimentos pelo tempo dedicado ao controlo dos meus estudos desde o princípio da minha escolaridade.

Aos meus tios, endereço meus agradecimentos pelo carinho e moral que em mim prepuseram durante a minha formação.

RESUMO

As Demanda Química de Oxigénio e a Demanda Bioquímica de Oxigénio são parâmetros usados como indicadores na regulamentação de controlo de qualidade ambiental de efluentes domésticos e industriais. Estes podem ser determinados com grande rigor usando métodos clássicos.

A Demanda Bioquímica de Oxigénio é determinada pelo método de "Winkler" com a modificação azida (titulação iodométrica) enquanto que a Demanda Química de Oxigénio é determinada com o método de refluxo aberto (titulação do dicromato).

Os resultados obtidos nas análises da Demanda Bioquímica de Oxigénio em águas residuais diferentes da região do vale do Infulene são comparados com os valores recomendados no Decreto no 18/2004 de 2 de Junho. Os valores obtidos são muito altos comparativamente aos valores recomendados no Decreto. O mesmo documento oficial recomenda um valor máximo de BOD igual a 50 mg/L a ser exercido por determinado efluente industrial.

As determinações da Demanda Bioquímica de Oxigénio indicaram um erro relativo máximo de 5%. A tabela abaixo indica os resultados obtidos nas áreas investigadas:

Proveniência do esgoto	Valores de BOD
Cervejas de Moçambique	250 mg/L
Luso-vinhos	220 mg/L
Protal	130 mg/L
Coca-Cola	123 mg/L

ÍNDICE	Páginas
Lista de símbolos	i
Lista de figuras	ii
Lista de tabelas	iii
PARTE I . Introdução	1
1.1 Objectivos	3
1.2 Materiais e Métodos	3
PARTE II. ASPECTOS TEÓRICOS	3
2 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÉNIO	3
2.1 Considerações gerais	3
1.2 A natureza das reacções de BOD	5
2.3 Interferências em análises de BOD	6
2.4 Métodos de medição do BOD	7
2.4.1 Método da diluição	8
2.4.2 A água de diluição	8
2.4.3 A necessidade de ensaios em branco	9
2.4.4 Garrafas de incubação	9
2.5 Cálculo do BOD a partir de DO_i e DO_f	10
2.6 Aplicação de dados de BOD	11
2.7 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÉNIO	11
2.7.1 Considerações gerais	11
2.8 História do teste de COD	12
2.9 Determinação da demanda química de oxigénio pelo dicromato	12
2.9.1 Medição do excesso do agente oxidante	13
2.9.2 Ensaio em branco	13
2.1 Os Indicadores	14
2.11 Tratamento dos resultados	14
2.12 Interferências inorgânicas	14
2.13 Aplicação de dados de COD	15
PARTE III. TÉCNICAS DE ANÁLISE	16
3.1 Análise da Demanda Bioquímica de Oxigénio	16
3.2 Modificação azida. Princípio de funcionamento	16
3.3 Reagentes para BOD	17
3.3.1 Determinação de Oxigénio Dissolvido	18
3.4 Análise da Demanda Química de Oxigénio	19
3.4.1 Amostragem e Armazenamento	19

3.5	Método volumétrico com refluxo aberto	19
3.5.1	Princípio de funcionamento	19
3.6	O reagentes para COD	20
3.7	Determinação de COD	22
3.7.1	Titulação do excesso de dicromato	22
3.8	Os cálculos de COD	23
3.9	Relação entre BOD e COD	23
PARTE IV. TRABALHO EXPERIMENTAL		24
4.1	Material usado	24
4.2	Limpeza do material e preparação de soluções	24
4.3	Ensaio laboratoriais realizados	26
PARTE V. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES		35
5.1	Conclusões	35
5.2	Recomendações	36
PARTE V. Referências bibliográficas		

LISTA DE SÍMBOLOS

BOD	Demanda Bioquímica de Oxigénio
BOD ₅	Demanda Bioquímica de Oxigénio a cinco dias
COD	Demanda Química de Oxigénio
DO	Oxigénio Dissolvido

LISTA DE FIGURAS

Páginas

Figura nº 2 - 1	Curvas de variação de BOD	7
Figura nº 3 - 1	Esquema de refluxo para a determinação de COD	20

LISTA DE TABELAS**Páginas**

Tabela nº 1	Resultados obtidos nas titulações da amostra da empresa Cervejas de Moçambique	28
Tabela nº 2	Resultados obtidos nas titulações da amostra da empresa Luso-vinhos	29
Tabela nº 3	Resultados obtidos nas titulações da amostra da empresa Protal	31
Tabela nº 4	Resultados obtidos nas titulações da amostra da empresa Coca-Cola	33

PARTE I INTRODUÇÃO

Com a publicação do Regulamento sobre Padrões de Qualidade Ambiental e de Emissões de Efluentes por via do Decreto nº 18/2004 de 2 de Junho, criou-se um instrumento para assegurar o controlo e fiscalização efectivos sobre a qualidade do ambiente e dos recursos naturais do País nos termos do disposto no artigo 10 da Lei nº 20/97 de 1 de Outubro.

O objectivo do regulamento é o estabelecimento dos padrões de qualidade ambiental e de emissões de efluentes, visando o controlo e manutenção dos níveis admissíveis de concentração de poluentes, com um âmbito de aplicação adequado a todas as actividades públicas ou privadas que directa ou indirectamente possam influir nos compartimentos ambientais. O mesmo decreto, no seu artigo 4 ("competência em matéria de controlo da qualidade ambiental") atribui competências ao Ministério para a Coordenação da Acção Ambiental para fiscalizar o cumprimento das disposições constantes do presente regulamento. Esses padrões incluem a realização, onde se mostra necessário, de exames e avaliações técnico-científicas consideradas pertinentes para apurar a qualidade do ambiente.

No seu artigo 5 o decreto permite ao Ministério para Coordenação da Acção Ambiental que recorra ao apoio técnico de qualquer organismo do Estado ou particulares de reconhecida competência técnica na área do ambiente nos diferentes domínios.

No que diz respeito ao controlo da qualidade da água refere-se no artigo 13 as competências do Ministro para Coordenação da Acção Ambiental indicar laboratórios nacionais de referência para apuramento dos parâmetros estabelecidos por Lei.

Neste âmbito surge a necessidade do Departamento de Química da Faculdade de Ciências de criar capacidade técnica adequada para responder aos desafios surgidos com o novo decreto, devendo começar-se pela formação de recursos humanos capacitados a realizar o controlo e seguir-se então a elaboração ou recolha de alguns dados de origem histórica que sejam de interesse para a execução do previsto na Lei.

Dado que já havia informação histórica relacionada ao estudo do sistema de descargas de poluentes na cidade de Maputo [1] optou-se por desenvolver uma base analítica sólida para a produção de dados de boa fidelidade sobre a qualidade da água dos efluentes ou descargas industriais.

No artigo 16 do Decreto 18/2004 aqui citado na sua plenitude dada a sua relevância para o presente trabalho consta:

1 – O destino final das descargas de efluentes líquidos industriais no meio receptor, deverá ser feito através de emissário apropriado para o efeito, devendo no entanto, o efluente final descarregado, obedecer aos padrões de emissão ou descarga estabelecidos no Anexo III do mesmo regulamento.

2 – A localização do ponto de emissão ou descarga dos efluentes deverá ser determinada no âmbito de licenciamento ambiental, de forma a que não haja alteração da qualidade das águas do meio receptor, impossibilitando a utilização das suas águas para outros fins.

3 – Sem prejuízo de legislação específica, a descarga de efluentes domésticos no meio receptor deverá obedecer aos padrões fixados no Anexo IV do mesmo regulamento, e se o meio receptor for um oceano, há que garantir que os efluentes emitidos obedeçam aos padrões estabelecidos pelo Anexo V do mesmo regulamento.

4 – Os valores referidos nos números anteriores poderão ser ajustados a valores mais baixos em função da sensibilidade e uso do meio receptor, particularmente quando este seja constituído por lagos, albufeiras ou baías com fraca renovação de águas ou seus afluentes.”

O Anexo III do mesmo decreto indica os padrões de emissão de poluentes líquidos pelas indústrias. Um trabalho de pesquisa pelos diferentes laboratórios em operação na cidade de Maputo indicou uma situação de completa falta de capacidade operacional, em alguns casos por falta de pessoal qualificado, e outros por falta de equipamentos e reagentes.

No âmbito deste trabalho só nos concentramos na determinação dos parâmetros de interesse ambiental mais referenciados na literatura, nomeadamente;

- A demanda bioquímica de oxigénio (BOD),
- A demada química de oxigénio (COD).

Sendo assim, parâmetros igualmente importantes como a determinação de pesticidas, metais tóxicos, óleos e gorduras, sólidos totais suspensos, amónia, fósforo e a componente microbiológica tiveram que ser postos de lado sobretudo por falta de recursos [2].

1.1 OBJECTIVOS

Este trabalho tem como objectivos:

- 1 - A avaliação técnica dos métodos de análise química para a determinação da Demanda Bioquímica de Oxigénio (BOD) e da Demanda Química de Oxigénio (COD) em águas residuais.
- 2 - Aplicação das técnicas de controlo ambiental para o estudo da qualidade das emissões industriais de algumas fábricas da cidade de Maputo e Matola.

1.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a determinação da demanda Bioquímica de Oxigénio (BOD) e da Demanda Química de Oxigénio (COD) existem vários métodos. A escolha do método a seguir depende grandemente de vários factores, como é o caso da disponibilidade do equipamento a usar, dos reagentes, da simplicidade que esta oferece [3, 4].

Os métodos seleccionados para este trabalho foram para a determinação do BOD o método de "Winkler" na modificação azida e para a determinação do COD, o método volumétrico com refluxo aberto. Ambos os métodos são clássicos e as respectivas descrições estão na parte II do presente trabalho.

PARTE II. ASPECTOS TEÓRICOS

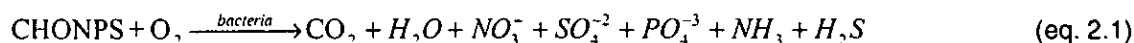
2. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÉNIO

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A Demanda bioquímica de oxigénio (BOD) é definida como a quantidade de oxigénio (O_2) que é consumida durante a estabilização da matéria orgânica decomponível sob condições aeróbicas. O termo decomponível pode ser interpretado como significar que a matéria orgânica vai servir como alimento para as bactérias e, em última instância como fonte de energia.

O teste de BOD é largamente usado para determinações da extensão poluicional de descargas domésticas e industriais quando descarregados em cursos naturais.

O teste de BOD é essencialmente um bio-ensaio, envolvendo a medida do oxigênio consumido pelos microorganismos vivos (principalmente bactérias). A degradação biológica da matéria orgânica (CHONPS) em condições naturais é realizada por um grupo complexo de microorganismos que realizam a sua oxidação completa, isto é, até à transformação em dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O), segundo a equação:



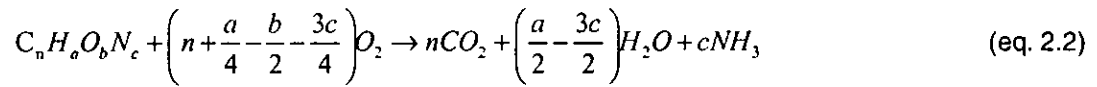
As reacções de oxidação envolvidas no teste de BOD resultam da actividade biológica e a velocidade com que se processam é função da temperatura e da "população bacteriana".

Os efeitos da temperatura são mantidos constantes quando os testes se realizarem a 20°C. Teóricamente, considera-se que uma oxidação biológica seja completa após um período de 20 dias. Na prática, verifica-se experimentalmente que após 5 dias já teve lugar uma larga percentagem de actividade biológica; conseqüentemente, os testes foram desenvolvidos na base de um período de incubação de 5 dias. Para muitas águas residuais verificou-se que a determinação de BOD ao fim de 5 dias representa cerca de 70 – 80 % do BOD total [5].

Para que o teste seja quantitativo, as amostras devem ser protegidas do ar para prevenir o arejamento uma vez que o nível de oxigênio diminui durante o período de incubação. Por causa do limite de solubilidade do oxigênio na água, de cerca de 9 mg/L a 20°C, descargas fortemente poluídas com matéria orgânica devem ser previamente diluídas.

Sendo este um bio-ensaio, é extremamente importante que condições ambientais sejam favoráveis para que os microorganismos vivos funcionem de uma maneira não desimpedida a todo momento. Esta condição, significa que substâncias tóxicas devem ser ausentes e que todos nutrientes necessários para o crescimento bacterial, tal como o nitrogênio, o fósforo e certos elementos-traço, devem estar presentes.

A relação quantitativa que existe entre a quantidade de oxigênio requerida para converter uma quantidade definida de qualquer composto orgânico contendo nitrogênio pode ser representada pela equação generalizada seguinte:



Onde a, b, c, n são índices na fórmula molecular do composto orgânico referido. Com base na relação acima, é possível interpretar dados de BOD em termos de matéria orgânica, bem como a quantidade de oxigênio usada durante sua oxidação [6].

2.2 A NATUREZA DAS REACÇÕES DE BOD

Os estudos cinéticos das reacções de BOD estabelecem que elas são de primeira ordem na sua maioria, isto é, a velocidade da reacção é proporcional a quantidade de matéria orgânica oxidável existente a qualquer momento e, pode ser expressa pela equação seguinte:

$$-\frac{dC}{dt} = k' C \quad (\text{eq.2.3})$$

Onde C é a concentração da matéria orgânica oxidável no início do intervalo de tempo t, e k' é a constante de velocidade. Nas considerações de BOD é de costume o uso do L no lugar do C, onde L representa a concentração final após um tempo determinado e, a expressão anterior fica:

$$-\frac{dL}{dt} = k' L \quad (\text{eq. 2.4})$$

Após a integração, a equação acima fica

$$\frac{L_t}{L} = e^{-k't} = 10^{-kt} \quad (\text{eq. 2.5})$$

onde $k = \frac{k'}{2,303}$

Em muitos casos o analista e o engenheiro ambiental estão interessados no valor do BOD exercido após um determinado intervalo de tempo. Isso é feito através da modificação da equação anterior passando para o formato:

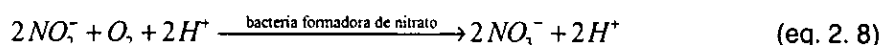
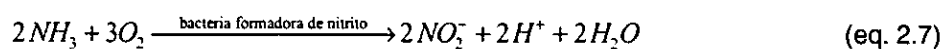
$$Y = L(1 - 10^{-kt}) \quad (\text{eq. 2.6})$$

Onde Y = BOD a qualquer tempo t, L é o BOD total teóricamente previsto. O valor do k é determinado experimentalmente [6].

2.3 INTERFERÊNCIAS EM ANÁLISES DE BOD

É importante que se tenha uma mistura de culturas de microorganismos correspondente ao local de amostragem, para medir o BOD. Tais culturas, quando derivadas de solos ou descargas domésticas, contêm números grandes de bactérias saprofíticas e outros microorganismos que utilizam matéria carbonada presente em amostras sujeitas a análises de BOD, e utilizam oxigénio em quantidades correspondentes. Em adição, elas normalmente contêm certas bactérias autotróficas, particularmente bactérias nitrificadoras, que oxidam matéria não carbonada. As bactérias nitrificadoras são usualmente presentes em números relativamente pequenos em descargas domésticas não tratadas e, felizmente, sua reprodutibilidade a 20°C é tal que suas populações não se tornem suficientemente grandes para exercer uma apreciável demanda para o oxigénio até cerca de 8 – 10 dias. Assim que elas se tornem estabilizadas, oxidam o nitrogénio amoniacal (NH₃) para ácidos nitroso e nítrico em quantidades que introduzem um erro na medição de BOD.

O potencial da utilização do oxigénio pela nitrificação é melhor avaliado por uma análise da descarga para detectar diferentes formas de nitrogénio presente e uso de relações estequiométricas entre oxigénio e nitrogénio dadas pelas equações 2.7 e 2.8 abaixo:



A interferência causada por organismos nitrificadores torna impossível a medição do BOD total. Esta interferência foi a razão para a selecção do período de 5 dias de incubação em testes regulares de BOD.

A acção da bactéria nitrificadora pode ser inibida pelo uso de agentes inibidores específicos, tal como azul de metileno, ou alitioureia ou ainda, reduzir as populações nitrificadoras a níveis insignificantes pelo tratamento da amostra por pasteurização, clorinação ou tratamento ácido.

As amostras de rios e estuários muitas vezes contém populações significantes de organismos nitrificadores. A presença de algas, introduz uma outra variável que torna os dados de BOD para rios e estuários difíceis de interpretar [6]. O gráfico abaixo mostra a influência da nitrificação nas medições de BOD:

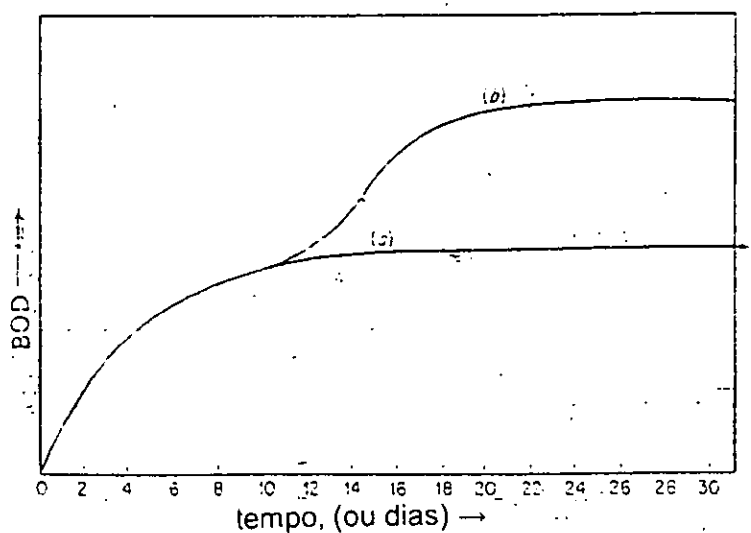


Figura 2 – 1. Curva de variação de BOD. (a) Curva normal da oxidação da matéria orgânica. (b) Curva sob influência da nitrificação.

2.4 MÉTODOS DE MEDIÇÃO DO BOD

O teste de BOD é baseado na determinação do oxigénio dissolvido (DO), consequentemente, a precisão dos resultados é influenciada pelo cuidado na sua medição. O BOD pode ser medido directamente em poucas amostras, mas em geral, o processo de diluição das amostras é mais preferível.

2.4.1 MÉTODO DE DILUIÇÃO

O método de diluição baseia-se no conceito fundamental de que o grau de degradação bioquímica da matéria orgânica é directamente proporcional à quantidade de matéria não oxidada existente.

Em qualquer bio-ensaio, é importante controlar "o ambiente" e os factores nutricionais de modo a não haver interferências. Em testes de BOD, isto significa que todo o factor que influencia a velocidade na qual a matéria orgânica é biologicamente estabilizada deve ser avaliado.

As principais condições a assegurar são:

- Ausência de elementos tóxicos;
- pH e condições osmóticas favoráveis;
- Existência de elementos nutrientes auxiliares;
- Temperatura padrão;
- Existência de uma população significativa de mistura (sementeira) de microorganismos.

A água de diluição usada na determinação do BOD deve compensar a falta de elementos nutrientes das amostras; como a priori é difícil saber quais as deficiências usa-se geralmente uma água de diluição que possa satisfazer a todos os casos.

Uma larga variedade de descargas são sujeitas a teste de BOD. Este intervalo vai desde descargas industriais que podem ser livres de microorganismos à descargas domésticas com uma abundância de microorganismos. Muitas descargas industriais têm valores de BOD extremamente altos, e muitas diluições devem ser feitas para encontrar os requisitos impostos pela solubilidade limitada de oxigénio.

2.4.2 A ÁGUA DE DILUIÇÃO

No princípio usava-se água natural como água de diluição, mas estas águas foram postas de lado por apresentarem um BOD variável, população de microorganismos variável (muitas vezes incluindo algas e população significativa de bactérias nitrificadoras) e, conteúdo mineral igualmente variável.

A água da torneira apresenta as limitações anteriores acrescidas de possibilidade de toxicidade devida ao cloro residual. Foi visto experimentalmente que, uma água de diluição preparada a partir da água desmineralizada é melhor para o teste de BOD, uma vez que, muitas das variáveis mencionadas anteriormente podem ser controladas.

A qualidade da água destilada usada para preparação da água de diluição é de importância primordial. Deve estar isenta de substâncias tóxicas como o caso de cloro ou cloraminas e o cobre. O pH deve estar compreendido entre 6,5 e 8,5; é costume tamponizar a solução com uma solução tampão de fosfatos de pH 7.

As condições osmóticas são asseguradas pela adição de fosfatos de sódio e de potássio e sais de cálcio e de magnésio. Adiciona-se igualmente o cloreto de ferro (III), o sulfato de magnésio e o cloreto de amônio para assegurar o teor de ferro, enxofre e nitrogênio.

A água de diluição pode ser "semeada" assim como não. A "sementeira" é adicionada para garantir que a matéria orgânica existente na água de diluição sofra o mesmo tratamento que a matéria orgânica da amostra. Agora, a água de diluição contém os elementos nutrientes auxiliares para o metabolismo dos microorganismos. Finalmente, a água de diluição deve ser aerada para saturá-la com oxigênio antes do uso.

2.4.3 A NECESSIDADE DE ENSAIOS EM BRANCO

Nas determinações de BOD pelo método das diluições, é assegurado que a água de diluição preparada contém matéria orgânica, o que aumenta a quantidade da matéria orgânica oxidável, e, exige uma posterior correção. Pelo menos 3 ensaios em branco são incluídos em cada linha de amostras de BOD.

2.4.4 GARRAFAS DE INCUBAÇÃO

As garrafas (frascos) de incubação usadas para análises de BOD são garrafas de vidro ligeiramente opacas, munidas de uma tampa justa que não possibilita troca de gases entre o interior da garrafa e o meio exterior. Estas garrafas são chamadas de recipientes de 'Winkler'.

É extremamente importante que garrafas usadas para o trabalho de BOD sejam livres de matéria orgânica. A lavagem é melhor levada a cabo pelo uso da solução de ácido crómico [5,6].

2.5 CÁLCULO DO BOD A PARTIR DE DO_i E DO_f

Os resultados do teste de BOD têm uma precisão de $\pm 5\%$ [6], e a sua determinação é feita com auxílio da determinação do oxigénio dissolvido inicial (DO_i) e do oxigénio dissolvido final (DO_f). O DO_i é a quantidade (em mg/L) de oxigénio dissolvido em água de diluição após um tempo de aeração. A determinação deste valor é feita no primeiro dia da análise, quer na amostra diluída, quer na água de diluição.

A seguir, a amostra diluída juntamente com água de diluição, são levadas a uma incubadora durante um período determinado de incubação a uma temperatura constante de 20 °C, e após este período, determina-se o oxigénio dissolvido final (DO_f). O DO_i e o DO_f são determinados do mesmo modo [7].

A diferença entre o DO_i e o DO_f determinados a partir da amostra diluída representa uma parte de BOD exercido no volume da garrafa usada para incubação, conforme a diluição escolhida. A água de diluição, por sua vez, exerce um BOD muito baixo determinado também pela diferença de DO_i e DO_f após a incubação. O BOD exercido pela descarga é dado pela diferença dos BOD's parciais. A contribuição da água de diluição no valor de BOD é corrigida com ajuda de factor de diluição, e o resultado obtido é como se a amostra não tivesse sido diluída [8], como mostra a equação abaixo:

$$BOD = [(DO_i - DO_f)_a - (DO_i - DO_f)_b \times F] \times V \quad (\text{eq. 2.9})$$

Onde:

DO é o oxigénio dissolvido (DO_i e DO_f), em mg/L

a = amostra diluída

b = branco (água de diluição)

F = fracção volumétrica da contribuição do branco

V = volume a que a amostra foi diluída

2.6 APLICAÇÃO DE DADOS DE BOD

Os dados obtidos a partir do ensaio do BOD têm uma grande aplicação em práticas de engenharia ambiental. É o principal teste aplicado a descargas (esgotos) e resíduos domésticos e industriais para determinar o oxigénio necessário à sua estabilização, o teor em matéria orgânica oxidável e a velocidade de oxidação.

O BOD é também o principal critério usado no controlo da poluição de correntes, onde a carga em matéria orgânica deve ser restringida para se poder manter um nível desejado de oxigénio dissolvido e, portanto, é usado para avaliar a capacidade de purificação das correntes de águas.

O BOD é um factor importante na escolha do método de tratamento de esgotos (descargas) e na determinação da capacidade de determinadas unidades como por exemplo unidades de lamas activadas e, uma vez postas estas unidades em funcionamento, serve para avaliação da sua eficiência. O valor de BOD das descargas é também utilizado como o principal meio usado na avaliação de actividades de fábricas [6].

2.7 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÉNIO

2.7.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O teste da demanda química de oxigénio (COD), é usado como forma de medir o grau de poluição de descargas domésticas e industriais. Este teste permite medir a quantidade total de oxigénio consumida na oxidação, em determinadas condições, da matéria orgânica e inorgânica oxidáveis existentes na água. É baseado no facto de todos compostos orgânicos, com poucas excepções, poderem ser oxidados por acção de agentes oxidantes fortes sob condições ácidas [5].

Durante a determinação de COD, a matéria orgânica é convertida a dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Por exemplo, a glicose e a lignina são ambos oxidados completamente. Os valores de COD são mais altos que os valores de BOD e especialmente quando quantidades significantes de matéria orgânica não biodegradável estiverem presentes [6].

2.8 HISTÓRIA DO TESTE DE COD

Inicialmente usava-se soluções de permanganato de potássio (KMnO_4) como oxidante. A oxidação causada por ião permanganato (MnO_4^-) era altamente variável com respeito a vários tipos de compostos orgânicos. Os valores de oxigênio consumido eram sempre consideravelmente menores que os valores de BOD_5 .

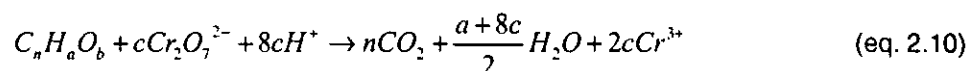
Posteriormente, foram estudados outros agentes oxidantes como é o caso de sulfato de cério [$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$], iodato de potássio (KIO_3) e dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). De todos verificou-se que o ião dicromato é o melhor pois é capaz de oxidar uma grande variedade de substâncias orgânicas quase completamente a CO_2 e H_2O de forma reprodutível.

A oxidação com o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ deve ser feita num meio fortemente ácido e a uma temperatura elevada. Para evitar perdas de matérias voláteis, existindo inicialmente ou formados durante o processo de oxidação, o aquecimento é feito com refluxo [5, 6].

Alguns compostos orgânicos, só podem ser oxidados na presença de catalisador como é o caso de ácidos carboxílicos de peso molecular baixo e álcoois. O ião prata (Ag^+) actua como catalisador neste teste. Os hidrocarbonetos aromáticos (como o benzeno e o tolueno), a gasolina e a piridina não são oxidados em nenhuma circunstâncias [9].

2.9 DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÉNIO PELO DICROMATO

O $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ é relativamente um composto barato que pode ser obtido em alto estado de pureza. Este reagente analítico, após a secagem a 103°C pode ser usado na preparação de soluções com normalidade exacta por pesagem e diluição a um volume conhecido. O ião dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) é um agente oxidante muito forte em soluções fortemente ácidas. A reacção envolvida pode ser representada de forma geral seguinte:



onde:

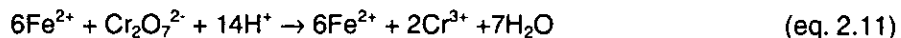
$$c = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3},$$

a, b e n são índices na molécula orgânica

2.9.1 MEDIÇÃO DO EXCESSO DO AGENTE OXIDANTE

A determinação do COD é feita por uma titulação por retorno, quer dizer, adiciona-se um excesso de reagente oxidante determinando-se seguidamente esse excesso com uma solução aferida de um redutor.

Usa-se como redutor uma solução de sulfato de ferro (II) e amónio, sendo necessário aferi-la cada vez que está para ser usada, pois é facilmente oxidada pelo oxigénio do ar. A determinação do ponto final da titulação pode ser feita usando indicadores ou por meios electrométricos. A reacção entre sulfato de ferro (II) e amónio com dicromato pode ser representada como:



2.9.2 ENSAIO EM BRANCO

O teste de COD mede a quantidade de oxigénio consumida na oxidação da matéria orgânica presente em amostras de águas. Portanto, é importante que nenhuma matéria orgânica de fora esteja presente. Uma vez que é impossível excluir matéria estranha, deve-se ter o cuidado de fazer sempre um ensaio em branco para determinar a matéria orgânica proveniente do vidro, da água destilada, da atmosfera, etc.

2.10 OS INDICADORES

Uma mudança marcante do potencial de oxidação/redução ocorre no ponto de equivalência das reacções redox. Tais mudanças, podem ser detectadas por meios electrométricos caso o equipamento esteja disponível. Os indicadores redox podem também ser usados, a ferroína é um dos excelentes indicadores para mostrar quando é que todo o dicromato está reduzido e o ião ferroso oxidado. Isto dá uma mudança típica da cor que é facilmente detectada pelo surgimento da cor verde produzida por iões crómio (Cr^{3+}) formados pela redução do ião $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [6].

2.11 TRATAMENTO DOS RESULTADOS

O cálculo de COD pode ser feito usando a fórmula a seguir:

$$COD = \frac{(A - B) \times [FAS] \times 8000}{V} \text{ mg / L} \quad (\text{eq. 2.12})$$

Onde:

A = mL do FAS usado no branco

B = mL do FAS usado na amostra

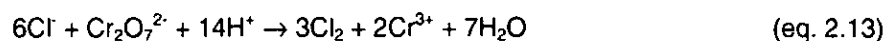
V = mL da amostra

[FAS] = concentração molar do sulfato de ferro (II) e amónio

A precisão do método é alta, pode ser usado para diferentes tipos de descargas, mesmo quando a contra-titulação consumir apenas 1 mL. Este método fornece um desvio padrão de 0,1 mL [9].

2.12 INTERFERÊNCIAS INORGÂNICAS

Certos iões inorgânicos reduzidos podem ser oxidados sob condições do teste COD, causando assim erros nos resultados. Os iões cloreto, causam o problema mais sério por causa da sua concentração normalmente alta em muitas descargas. A reacção que decorre entre os iões cloreto e o dicromato é a seguinte:



Esta interferência pode ser eliminada pela adição do sulfato de mercúrio (II) (HgSO_4) na amostra antes da adição de outros reagentes. O íon Hg^{2+} combina com íons Cl^- para formar um complexo de cloreto mercúrico fracamente ionizado como mostra a equação abaixo:



Na presença de íons mercúrio (II) (Hg^{2+}) a concentração do íon cloreto (Cl^-) é tão pequena que não é oxidado para qualquer forma por dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Os íons nitrito (NO_2^-) são oxidados a íons nitrato (NO_3^-) e esta interferência pode ser superada pela adição do ácido sulfâmico na solução de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). De qualquer forma, quantidades significantes de íon NO_2^- raramente ocorrem em descargas ou em águas naturais. Isto elimina, também, outras possíveis interferências tais como do íon ferroso (Fe^{2+}) e íon sulfureto (S^{2-}) [6].

2.13 APLICAÇÃO DE DADOS DE COD

O teste de COD é muito usado no controle de descargas industriais. Conjuntamente com o teste de BOD dá indicação acerca de condições tóxicas e da presença de substâncias orgânicas não biodegradáveis. É muito usado em operações de tratamento dada a rapidez do processo e precisão dos resultados que são obtidos [5].

PARTE III · TÉCNICAS DE ANÁLISE

3.1 ANÁLISE DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÉNIO

a) REAGENTES

Solução I: mistura-se 8,5 g de dihidrogenofosfato de potásio (KH_2PO_4), 33,4 g de hidrogenofosfato de sódio ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 1,7 g de cloreto de amónio (NH_4Cl) num volume de solução igual a 1000 mL,

Solução II: dissolve-se 22,5 g de sulfato de magnésio (MgSO_4) num volume total de 1000 mL,

Solução III: dissolve-se 36,5 g de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 1000 mL de solução e,

Solução IV: prepara-se dissolvendo 0,25 g de cloreto de ferro (III) (FeCl_3) num volume final de 1000 mL.

A água de diluição propriamente dita, é preparada a partir da água desmineralizada adicionado a cada litro desta, 1 mL de cada uma das 4 soluções preparadas anteriormente. A mistura resultante, é a seguir aerada até à saturação com oxigénio. É esta água que é misturada com uma porção da amostra conforme a escolha do tipo de diluição.

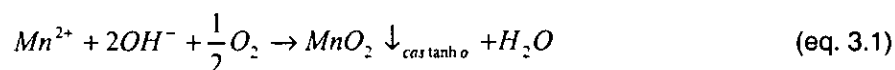
b) PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO BOD

Enche-se dois frascos de "Winkler" de volume conhecido com a mistura obtida. Determina-se imediatamente o oxigénio dissolvido (DO_i) numa das garrafas e noutra, após um período de incubação de 5 dias no escuro, a 20 °C, determina-se também o teor de oxigénio dissolvido (DO_f). O mesmo acontece para o branco de água de diluição. Segue-se o cálculo do BOD a partir da fórmula número 2.9 [9].

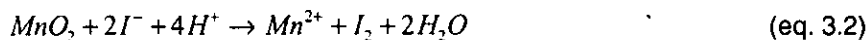
3.2 MODIFICAÇÃO AZIDA. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

É um método iodométrico mais preciso e de fácil execução para análises do oxigénio dissolvido (DO). É baseado na adição do manganês (II), acompanhado por um álcali forte dentro do frasco

que contém a amostra. O oxigênio dissolvido oxida rapidamente uma quantidade equivalente do íon manganês (Mn^{2+}) ocorrendo como resultado a precipitação de hidróxidos de manganês de valência mais alta, como mostra a equação abaixo:



Na presença de iodetos, num meio ácido, o manganês oxidado reverte-se ao Mn^{2+} , acompanhado pela libertação do iodo (I_2) equivalente ao oxigênio dissolvido. O iodo assim obtido é contra titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$), como se pode ver nas equações a seguir apresentadas:



A modificação azida é usada para muitos tipos de amostras de descargas. A adição da azida sódica tem como função inibir a interferência que pode ser causada pelos íões nitrito (NO_2^{-}) e íões ferroso (Fe^{2+}) [6, 7].

3.3 REAGENTES PARA BOD

- a) $MnSO_4$: Dissolver 36,4 g do sulfato de manganês ($MnSO_4 \cdot H_2O$) em água, filtrar e diluir o filtrado num balão de 100 mL,
- b) Álcali-Iodeto-Azida: dissolver 50 g de hidróxido de sódio ($NaOH$) e 15 g de iodeto de potássio (KI) em água e diluir a um volume final de 100 mL. Nesta solução adicionar 1 g de azida sódica (NaN_3) dissolvida em 4 mL de água destilada,
- c) H_2SO_4 conc.: 1 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) é equivalente a 3 mL do reagente Álcali-iodeto-azida,

d) Indicador de amido 2 %: dissolve-se 2 g de amido em 100 mL de água quente (fervida). Depois adicionar 0,2 g de ácido salicílico,

e) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025 M: dissolver 6,205 g do tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em água, adicionar 0,4 g de NaOH e diluir a 1000 mL. Esta solução deve ser padronizada.

PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DO TIOSSULFATO COM O DICROMATO

1 – Colocar no erlenmeyer 15 mL da solução 10 % KI e 20 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) a 4 M. Adicionar 20 mL da solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a 0,00417 M, adicionar também alguns cristais de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) para remover oxigênio e esperar 3 minutos,

2 – Adicionar de seguida 250 mL de água destilada e titular com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, nas proximidades do ponto de equivalência, adicionar 2 mL da solução indicadora de amido a 0,5% e continuar a titular. A molaridade desta solução determina-se pela fórmula a seguir:

$$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = \frac{0,500}{\text{mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \quad (\text{eq. 3.4})$$

3.3.1 DETERMINAÇÃO DO OXIGÉNIO DISSOLVIDO (DO)

(1) – Colectar a amostra com cuidado para uma garrafa de “Winkler” de volume conhecido.

(2) – Adicionar 1 mL da solução de MnSO_4 acompanhado de 1 mL da solução de álcali-iodeto-azida com ajuda de uma pipeta.

(3) – Fechar a garrafa sem criar bolhas de ar e agitar poucas vezes invertendo o frasco,

(4) – Deixar o precipitado acentar até à metade da garrafa e a seguir descartar o supernatante.

(5) – Adicionar agora 1 mL de H_2SO_4 conc e agitar o conteúdo calmamente para dissolver os flocos.

(6) – por fim, titular com solução 0,025 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até uma cor pálida, adicionar poucas gotas de solução indicador de amido e continuar a titular até ao primeiro desaparecimento da cor azul. O oxigénio dissolvido é calculado pela fórmula abaixo [7]:

$$DO = V \times M \times 8 \times \frac{1000}{V_s - 2} \quad (\text{eq.3.5})$$

onde,

V = mL do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

M = molaridade do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

V_s = volume do frasco em mL

3.4 ANÁLISE DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÉNIO

3.4.1 AMOSTRAGEM E ARMAZENAMENTO

As amostras são colectadas em frascos de vidro e, devem ser analisadas imediatamente. Caso a demora seja inevitável, pode-se conservar as amostra por acidificação a um $\text{pH} \leq 2$ usando H_2SO_4 conc.

3.4.2 MÉTODO VOLUMÉTRICO COM REFLUXO ABERTO

3.4.2.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

Muitos tipos de matéria orgânica são oxidados por fervura com uma mistura de ácidos crómico e sulfúrico. Uma amostra é refluxada numa solução fortemente ácida com um excesso de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Após a digestão, o dicromato em excesso (não reduzido) é titulado com sulfato de ferro (II) e amónio (FAS) para se determinar a quantidade do dicromato consumido, e a matéria orgânica oxidável é calculada em termos de oxigénio equivalente. A figura abaixo mostra um esquema montado para o refluxo nas determinações de COD.

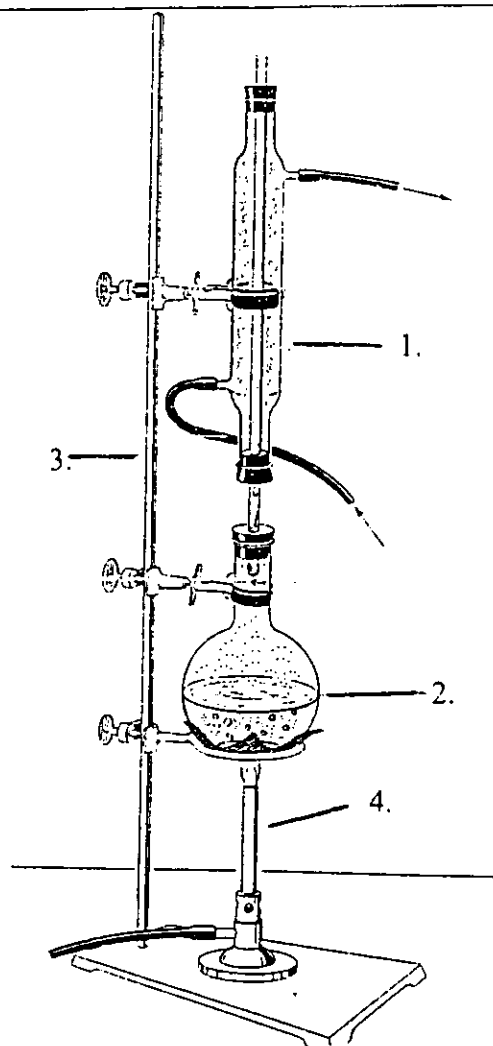


Figura nº. 3 – 1. Esquema de um refluxo para a determinação do COD, onde (1) – é o condensador, (2) – balão de refluxo, (3) – suporte, e (4) – aquecedor.

3.6 OS REAGENTES PARA COD

a) $K_2Cr_2O_7$ 0,0417M: dissolve-se 12,259 g de sal previamente seco a $103^\circ C$ durante duas horas, em 1000 mL de água destilada.

b) H_2SO_4 reagente: A um litro de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado adiciona-se 10 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4), deixa-se em repouso durante uma noite. A solução é cuidadosamente agitada após a dissolução.

c) Indicador de ferroína: dissolve-se 1,485g de 1,10 - monohidrocloreto de fenantrolina monohidrato e 695 mg de sulfato de ferro (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água destilada e dilui-se a 100 mL.

d) Titulante de FAS 0,1M: Num volume de um litro de água destilada, mistura-se 20 mL de H_2SO_4 concentrado e, a seguir, dissolver 40 g de $(\text{NH}_2)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na mesma mistura.

e) HgSO_4 é usado na forma cristalina.

f) Solução-padrão de hidrogenoftalato de potássio (KHP): Esmaga-se suavemente cristais do KHP e seca-se até massa constante a 120°C . Depois dissolver apenas 425 mg do sal por litro de água destilada. Esta solução tem teoricamente um COD de 500 mg de O_2/L . Esta solução é estável quando refrigerada, durante 3 meses ou mais na ausência de crescimento biológico visível.

PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DO FAS

1 - Pipeta-se 10 mL da solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ para um erlenmeyer de 250 mL e dilui-se acerca de 100 mL com água destilada.

2 - Cuidadosamente, adiciona-se 30 mL de H_2SO_4 concentrado com uma proveta graduada. Misturar bem. Deixar a temperatura baixar até quase 20°C .

3 - Adicionar 4 gotas de solução indicador de ferroína.

4 - Encher uma bureta com solução de FAS e titular o conteúdo do erlenmeyer até mudança de cor azul-verde para castanho-avermelhado. A concentração do FAS é determinada pela fórmula seguinte:

$$[\text{FAS}] = \frac{2,5}{V} \quad (\text{eq. 3.6})$$

onde V (em mL) representa o volume da solução de FAS gasto na titulação.

3.7 DETERMINAÇÃO DO COD

- 1 - Transfere-se algumas bolinhas de vidro para o balão de refluxo.
- 2 - Adicionar cerca de 0,4 g de HgSO_4 .
- 3 - Com uma pipeta adiciona-se 20 mL de amostra. Deve-se tomar em conta uma determinação em branco usando 20 mL de água desmineralizada.
- 4 - Com uma pipeta, adicionar 10 mL de solução de 0,0417M (0,25 N) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e misturar.
- 5 - Com uma proveta graduada, adicionar vagarosamente, com agitação agitação, cerca de 30 mL de H_2SO_4 reagente.
- 6 - Misturar até a solução estar completamente homogênea.
- 7 - Conectar o balão de refluxo ao condensador, ligar a água fria de circulação, ligar o aquecedor e refluxar calmamente durante duas horas.
- 8 - Esperar cerca de 5 - 10 minutos para arrefecer, depois lavar o condensador com cerca de 50mL de água desmineralizada (água de lavagem para a amostra).

3.7.1 TITULAÇÃO DO EXCESSO DE DICROMATO

- 1 - Encher uma bureta com solução padrão de FAS.
- 2 - Arrefecer o balão de refluxo à temperatura ambiente e agitar bem.
- 3 - Adicionar 4 gotas de indicador de ferroína.
- 4 - Titular com solução padrão de FAS até mudança de cor azul-verde a castanho-avermelhado. A cor azul-verde pode reaparecer com o repouso, mas isto será ignorado.

3.8 OS CÁLCULOS DO COD

Os cálculos são procedidos pela equação 2.12 apresentada em aspectos teóricos.

$$COD = \frac{(A - B) \times [FAS] \times 8000}{V} \text{ mg / L}$$

3.9 RELAÇÃO ENTRE BOD E COD

Qualquer ensaio bioquímico pode fornecer resultados errados na presença de inibidores ou de materiais tóxicos. Em caso de amostras desconhecidas é, portanto, necessário determinar-se valores de COD em paralelo com valores de BOD. Substâncias com uma razão de COD/BOD entre 1 e 3 são razoavelmente aptas de serem biodegradáveis, mas caso esta razão seja maior do que 5, colocam-se suspeitas de não biodegradabilidade [8].

Em casos onde a biodegradabilidade é razoável, os dados de COD mais fáceis de obter, podem ser usados como substitutos de dados de BOD. Esses dados, podem ser interpretados em termos de BOD após terem sido acumuladas experiências suficientes para estabelecer factores confiáveis de correlação.

PARTE IV . TRABALHO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAL USADO

- Balaça (Denver instruments, XL – 610, Max = 610 g, e = 0,01 g)
- Geleira/Incubadora
- Copos (100 mL, 500 mL, 1000 mL)
- Erlenmeyer (250 mL, 500 mL, 600 mL)
- Espátulas metálicas
- Esguicho
- Buretas (25 mL, 50 mL)
- Pipetas (1mL, 2 mL, 5mL, 10 mL, 25 mL)
- Balões aferidos (100 mL, 250 mL, 500 mL, 1000 mL)
- Conta-gotas
- Termómetro
- Vidros de relógio
- Papel de filtro
- Varetas de vidro
- Suportes metálicos
- Manta aquecedora

4.2 LIMPEZA DO MATERIAL E PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES

a) Lavagem do material

O material a ser usado neste tipo de análises química obedece certos critérios de lavagens de modo a reduzir o máximo possível a influência nos resultados por parte das contaminações oferecidas pelo material de vidro ou plástico. Para o teste de BOD foi usado um material plástico para a colheita, e para as determinações foi usado material de vidro e as respectivas lavagens obedeceram seguintes linhas:

- 1- Lavagem do recipiente com água quente.
- 2 - Lavagem do recipiente com solução de bicarbonato de sódio.

3 - Lavar com água da torneira.

4 - Por último, lavar com solução sulfocrômica.

Neste esquema de lavagens foi excluído o uso de detergente pelo facto de este ser de composição orgânica.

b) Modo de preparação de soluções

Solução sulfo-crômica. Foi preparada dissolvendo-se uma massa entre 5 – 6 g de $K_2Cr_2O_7$ em 100 mL de água destilada e adicionar no mesmo recipiente 100 mL de H_2SO_4 concentrado.

Solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,00417 M. o sal foi seco a $100^\circ C$, e após o arrefecimento pesou-se 1,227 g as quais foram dissolvidas em água destilada e a solução resultante levada a um volume final de 1000 mL num balão aferido;

$$[K_2Cr_2O_7] = \frac{m}{M \times V} = \frac{1,227}{1 \times 294,21} = 0,004170 \text{ mol/L}$$

do cálculo acima, m é a massa obtida da balança, M é a massa molecular do sal igual a 294,21 g/mol e V, é o volume final da solução que é igual a 1 L.

Solução de cloreto de ferro (III) $FeCl_3$. Esta solução foi preparada num volume total de 500 mL no balão aferido onde foram dissolvidos 0,127 g do sal seco.

Solução de cloreto de cálcio $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. Esta solução foi preparada por dissolver 6,212 g de carbonato de cálcio num volume de 250 mL e resultou 0,24829 M do ião Ca^{2+} .

Solução tampão de fosfato. Esta solução foi preparada num volume de 1000 mL num balão volumétrico, dissolvendo-se 8,51 g de dihidrogenofosfato de potássio KH_2PO_4 , 33,40 g de hidrogenofosfato de sódio $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ e 1,71 g de cloreto de amónia NH_4Cl com água destilada.

Solução de sulfato de magnésio $MgSO_4$. Foi preparada dissolvendo-se 23,02 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ para produzir 0,18679 M num volume de 500 mL.

Soluções de amido (0,5 % e 2 %). As soluções de amido foram preparadas em balões aferidos de 100 mL, pesando 0,5 e 2,0 g desta substância para cada balão volumétrico. O pó de amido primeiro é dissolvido em pouca água quente (fervida) com ajuda de uma vareta e por fim perpez-se o volume com água destilada fria.

Solução de iodeto de potássio, 10 % em mas. KI. 10,03 g deste sal foram dissolvidos em 100 mL de solução com água destilada.

Solução de ácido clorídrico, 4 M HCl. Foi preparada por diluições do ácido concentrado.

Solução alcali-azida-iodeto. Esta solução resulta de uma mistura de três compostos. 50,01 g de hidróxido de sódio, 15,02 g de iodeto de potássio dissolvidos com água destilada num balão aferido de 100 mL. A seguir preparou-se ao lado 1,012 g de azida sódica NaN_3 dissolvendo-a com água destilada num copo, e misturar esta solução à solução anterior.

Solução de sulfato de manganês, $MnSO_4 \cdot H_2O$. Foram pesados 48,03 g de $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ num balão de 100 mL.

Solução de tiosulfato de sódio, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Pesar 6,21 g e misturar com 0,4 g de hidróxido de sódio e dissolver com água destilada num balão volumétrico de 1000 mL. De todas as vezes que foi necessário usar esta solução, primeiro era padronizada com a solução do dicromato de potássio.

4.3 ENSAIOS LABORATORIAIS REALIZADOS

Foram realizados, somente ensaios laboratoriais para a determinação do BOD. A determinação do COD foi posta de lado por falta do reagente sulfato de prata. A análise de BOD pelo seu turno, encarru problemas tais como a quantidade reduzida de reagentes disponíveis para o ensaio, a falta de incubadora que foi substituída por uma geleira de modo a se conseguir no uma temperatura de $20 \pm 2^\circ C$. Esta oscilação da temperatura de incubação variava consoante os dias frios e quentes durante o período de incubação. As amostras foram colhidas em recipientes

plásticos e o tempo que decorria até a análise nunca ultrapassou 3 horas. As amostras são provenientes de seguintes locais: Cervejas de Moçambique, Luso-vinhos, Protal e Coca-cola.

1) Amostra de Cervejas de Moçambique

A colheita foi realizada na manhã do dia 1 de Dezembro de 2005 directamente do esgoto, e no mesmo dia foram realizadas as determinações do oxigénio dissolvido inicial e, após 5 dias foi determinado o oxigénio dissolvido final. Juntamente com os valores de BOD os respectivos resultados são colectados na tabela nº.1.

PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DO TIOSSULFATO DE SÓDIO

Durante esta operação foram gasto 20,1 mL desta solução, e a respectiva concentração molar é determinada como a seguir:

$$[Na_2S_2O_3] = \frac{0,500}{mL Na_2S_2O_3} = \frac{0,500}{20,1} = 0,02488 \text{ mol/L}$$

TITULAÇÃO DA AMOSTRA

25 mL da amostra de esgoto foram pipetados para um balão volumétrico contendo água de diluição e, a seguir perfez-se o volume de 1000 mL com a mesma água de diluição; misturou-se bem, e a mistura resultante foi passada para dois grupos de garrafas de "Winkler" de 600 mL de capacidade.

Depois do acerto do volume das garrafas um dos grupos é levado à incubadora e o grupo restante sofre as adições de reagentes segundo as descrições do capítulo 3.3.1 e, finalmente, as soluções resultantes são introduzidas em erlenmeyer's onde é efectuada a respectiva titulação. Após 5 dias, o mesmo procedimento é seguido para o grupo de garrafas incubadas. A tabela nº. 1 abaixo, mostra os resultados obtidos nas titulações para a obtenção dos valores do oxigénio dissolvido inicial e final e os respectivos valores da demanda bioquímica de oxigénio parciais.

Tabela n°. 1. Resultados obtidos nas titulações da amostra da empresa cervejas de Moçambique.

n°.	V _{eq1} (mL)	V _{eq2} (mL)	DO _i (mg/L)	DO _f (mg/L)	BOD(mg/L)	BOD _i -BOD _{médio}	(BOD _i -BOD) ²
1	18,8	0,3	6,26	0,095	249,72	0,312	0,097344
2	20,1	0,2	6,69	0,063	252,60	2,568	6,594624
3	19,8	0,2	6,59	0,063	248,60	1,432	2,050624
4	19,7	0,1	6,56	0,032	248,64	1,392	1,937664
5	19,1	0,3	6,36	0,095	250,60	0,568	0,322624

Estes dados têm os seguintes valores de erro relativo e desvio padrão:

$$BOD_{médio} = 250,032 \text{ mg/L}$$

$$\sum(BOD_i - BOD_{médio})^2 = 11,00288 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum(BOD_i - BOD_{médio})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{11,00288}{5-1}} = 1,66 \text{ mg/L}$$

$$\text{Erro relativo} = \frac{S}{BOD_{médio}} \times 100 = \frac{1,66}{250,032} \times 100 = 0,66 \%$$

A titulação do branco gastou um volume de 20,1 mL da solução titulante antes da incubação. Os cálculos do oxigénio dissolvido inicial são procedidos com a equação 3.5 como pode ser visto a seguir:

$$DO_i = 20,1 \times 0,02488 \times 8 \times \frac{1000}{600-2} = 6,69 \text{ mg de O}_2 / \text{L}$$

O segundo grupo de garrafas que esteve incubado, é titulado da mesma maneira que a primeira titulação após 5 dias de incubação. Os respectivos resultados obtidos são ilustrados na tabela n°. 1. anterior.

PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO NA SEGUNDA TITULAÇÃO

Na padronização da solução titulante gastaram-se 21,1 mL, assim a concentração molar é dada pelo cálculo abaixo:

$$[Na_2S_2O_3] = \frac{0,500}{mL Na_2S_2O_3} = \frac{0,500}{21,1} = 0,02369 \text{ mol/L}$$

A titulação do branco após a incubação gastou um volume de 20,1 mL e resultou num valor de DO_i abaixo calculado:

$$DO_f = 20,1 \times 0,02369 \times 8 \times \frac{1000}{600 - 2} = 6,37 \text{ mg de } O_2 / L$$

2) Amostra da empresa Luso-vinhos

A recolha da amostra foi realizada na manhã do dia 2 de Dezembro de 2005 directamente do esgoto, e no mesmo dia foram realizadas as determinações do oxigénio dissolvido inicial e após 5 dias foram realizadas as determinações do oxigénio dissolvido final. juntamente com os valores de BOD, estes encontram-se colectados na tabela n.º. 2.

PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DO TIOSSULFATO DE SÓDIO

Durante a operação foram gastos 21,1 mL desta solução, e a respectiva concentração molar é determinada como se vê a seguir:

$$[Na_2S_2O_3] = \frac{0,500}{mL Na_2S_2O_3} = \frac{0,500}{21,1} = 0,02369 \text{ mol/L}$$

TITULAÇÃO DA AMOSTRA

O tratamento da amostra seguido na experiência n.º. 1, é também válido para esta amostragem.

Tabela n.º. 2. Resultados obtidos nas titulações da amostra da empresa Luso-vinhos.

n.º.	V_{eq1} (mL)	V_{eq2} (mL)	DO_i (mg/L)	DO_f (mg/L)	BOD(mg/L)	$BOD_i - BOD_{medio}$	$(BOD_i - BOD)^2$
1	18,0	0,0	5,70	0,0	222,54	1,68	2,8224
2	17,7	0,0	5,61	0,0	218,94	1,92	3,6864
3	17,8	0,0	5,64	0,0	220,14	0,72	0,5184
4	17,9	0,0	5,67	0,0	221,34	0,48	0,2304
5	17,9	0,0	5,67	0,0	221,34	0,48	0,2304

Estes dados têm os seguintes valores de desvio padrão e erro relativo:

$$BOD_{\text{médio}} = 220,86 \text{ mg/L}$$

$$\sum (BOD_i - BOD_{\text{médio}})^2 = 7,488 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (BOD_i - BOD_{\text{médio}})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{7,488}{5-1}} = 1,37 \text{ mg/L}$$

$$\text{Erro relativo} = \frac{S}{BOD_{\text{médio}}} \times 100 = \frac{1,37}{220,86} \times 100 = 0,62 \%$$

A solução do branco gastou na titulação um volume de 20,5 mL e apresenta-se com um DO_i de 6,50 mg de O_2/L , como mostra o cálculo abaixo:

$$DO_i = 20,5 \times 0,02369 \times 8 \times \frac{1000}{600-2} = 6,50 \text{ mg de } O_2 / L$$

Com a adição dos reagentes para a realização da segunda titulação formou-se um precipitado branco de dióxido de manganês, $Mn(OH)_2$, ao invés de se formar um precipitado castanho. Este facto, mostrou que findo o tempo de incubação, na amostra já não havia oxigénio dissolvido. Espera-se que o valor de BOD aqui apresentado seja menor que o valor real.

Desta forma, não foi possível realizar-se a segunda titulação para a amostra em causa, mas a solução do branco apresentou um valor de DO_i de 6,36 mg de O_2/L tendo sido gasto na titulação um volume de 19,6 mL. A seguir o respectivo cálculo:

$$DO_f = 19,6 \times 0,02427 \times 8 \times \frac{1000}{600-2} = 6,36 \text{ mg de } O_2 / L$$

A padronização na segunda titulação gastou um volume de 20,6 mL do titulante, assim a concentração do tiosulfato usada na titulação do branco, após a incubação é de 0,02427 mol/L como mostra o cálculo abaixo:

$$[Na_2S_2O_3] = \frac{0,500}{mL Na_2S_2O_3} = \frac{0,500}{20,6} = 0,02427 \text{ mol/L}$$

3) Amostra da empresa Protal

A colheita foi realizada na manhã do dia 7 de Dezembro de 2005 directamente do esgoto, e no mesmo dia foram realizadas as determinações do oxigénio dissolvido inicial e, findo cinco dias de incubação foi determinado o oxigénio dissolvido final. Juntamente com os valores de BOD, estão apresentados na tabela nº. 3.

PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO DE SÓDIO

Durante esta operação foram gasto 20,6 mL desta solução, e a respectiva concentração molar é determinada como a seguir:

$$[Na_2S_2O_3] = \frac{0,500}{mL Na_2S_2O_3} = \frac{0,500}{20,6} = 0,02427 \text{ mol/L}$$

TITULAÇÃO DA AMOSTRA

A titulação e o tratamento da amostra são o mesmo que na experiência nº. 1 anterior.

Tabela nº. 3. Resultados obtidos nas titulações da amostra da empresa Protal.

nº.	V _{eq1} (mL)	V _{eq2} (mL)	DO _i (mg/L)	DO _f (mg/L)	BOD(mg/L)	BOD _i - BOD _{médio}	(BOD _i - BOD) ²
1	13,2	1,4	4,29	0,45	130,98	1,20	1,44
2	13,0	1,3	4,22	0,42	129,38	0,40	0,16
3	12,8	1,2	4,16	0,39	128,18	1,60	2,56
4	13,1	1,3	4,25	0,42	130,58	0,80	0,64

Estes dados têm os seguintes valores de desvio padrão e de erro relativo:

$$BOD_{médio} = 129,78 \text{ mg/L}$$

$$\Sigma(BOD_i - BOD_{médio})^2 = 4,80 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (BOD_i - BOD_{medio})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{4,80}{4-1}} = 1,26 \text{ mg/L}$$

$$\text{Erro relativo} = \frac{S}{BOD_{medio}} \times 100 = \frac{1,26}{129,78} \times 100 = 0,97 \%$$

A titulação do branco gastou um volume de 20,8 mL e o respectivo DO_i é de 6,75 mg de O_2/L como mostra o cálculo abaixo:

$$DO_i = 20,8 \times 0,02427 \times 8 \times \frac{1000}{600-2} = 6,75 \text{ mg de } O_2 / L$$

O segundo grupo das titulações após o período de incubação obedeceu o mesmo princípio que a primeira titulação.

PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO

A padronização do tiossulfato de sódio na segunda titulação gastou um volume de 20,7 mL e a respectiva concentração é a seguir determinada;

$$[Na_2S_2O_3] = \frac{0,500}{\text{mL } Na_2S_2O_3} = \frac{0,500}{20,7} = 0,02415 \text{ mol/L}$$

O cálculo abaixo mostra o valor do DO_f após cinco dias de incubação:

$$DO_f = 19,1 \times 0,02415 \times 8 \times \frac{1000}{600-2} = 6,17 \text{ mg de } O_2 / L$$

4) Amostra da Coca-Cola

A colheita foi realizada na manhã do dia 19 de Dezembro de 2005 directamente do esgoto, e no mesmo dia foram prestadas as determinações do oxigénio dissolvido inicial e, após cinco dias de incubação foi determinado oxigénio dissolvido final. Juntamente com os valores parciais de BOD estão apresentados na tabela nº. 4.

PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO DE SÓDIO

Durante esta operação foram gasto 20,2 mL desta solução, e a respectiva concentração molar é determinada como a seguir:

$$[Na_2S_2O_3] = \frac{0,500}{mL Na_2S_2O_3} = \frac{0,500}{20,2} = 0,02475 \text{ mol/L}$$

TITULAÇÃO DA AMOSTRA

O procedimento seguido na experiência nº. 1 é aqui também proferido.

Tabela nº. 4. Resultados obtidos nas titulações da amostra da empresa Coca-cola.

nº.	V _{eq1} (mL)	V _{eq2} (mL)	DO _i (mg/L)	DO _f (mg/L)	BOD(mg/L)	BOD _i -BOD _{medio}	(BOD _i -BOD) ²
1	18,7	5,4	6,19	1,78	120,24	3,04	9,2416
2	19,8	5,6	6,50	1,85	129,84	6,56	43,0336
3	18,6	5,7	6,16	1,89	114,64	8,64	74,6496
4	19,2	5,4	6,36	1,78	127,04	3,76	14,1376
5	18,5	4,9	6,13	1,61	124,64	1,06	1,1236

Estes dados têm os seguintes valores de desvio padrão e erro relativo:

$$BOD_{medio} = 123,28 \text{ mg/L}$$

$$\sum(BOD_i - BOD_{medio})^2 = 142,186 \text{ mg}^2/\text{L}^2$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum(BOD_i - BOD_{medio})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{142,186}{5-1}} = 5,96 \text{ mg/L}$$

$$\text{Erro relativo} = \frac{S}{BOD_{\text{medio}}} \times 100 = \frac{5,96}{123,28} \times 100 = 4,83 \%$$

A titulação do branco gastou um volume de 19,1 mL da solução titulante e, resultou num valor de DO_i igual a 6,32 mg de O_2/L como mostra o cálculo abaixo:

$$DO_i = 19,1 \times 0,02475 \times 8 \times \frac{1000}{600 - 2} = 6,32 \text{ mg de } O_2 / L$$

PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO

A padronização do tiossulfato de sódio na segunda titulação gastou um volume de 20,3 mL e a respectiva concentração é a seguir determinada;

$$[Na_2S_2O_3] = \frac{0,500}{\text{mL } Na_2S_2O_3} = \frac{0,500}{20,3} = 0,02463 \text{ mol/L}$$

A titulação do branco após cinco dias de incubação apresentou um DO_f igual a 4,88 mg de O_2/L abaixo calculado:

$$DO_f = 14,8 \times 0,02463 \times 8 \times \frac{1000}{600 - 2} = 4,88 \text{ mg de } O_2 / L$$

PARTE V. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 CONCLUSÕES

No âmbito deste trabalho foi determinada a quantidade de matéria orgânica constantemente introduzida na região do vale de Infulene (rio Malauze).

Os locais de amostragem foram escolhidos de acordo com a facilidade oferecida pela localização das empresas. As suas descargas eram enviadas ao rio Malauze no caso das empresas Luso-vinhos, Protal e Cervejas de Moçambique e a um pantanal no caso da empresa Coca-Cola. Todas as empresas aqui referidas, no seu dia a dia produzem material cuja composição básica é orgânica.

Os valores médios de BOD obtidos são indicados abaixo:

Cervejas de Moçambique,	BOD = 250 mg de O ₂ /L
Luso-vinhos,	BOD = 220 mg de O ₂ /L
Protal,	BOD = 130 mg de O ₂ /L
Coca-cola,	BOD = 123 mg de O ₂ /L

Os resultados experimentais são muito altos comparativamente aos valores recomendados no Decreto nº 18/2004 de 2 de Junho que indica um valor máximo de 50 mg/L. Desta forma, os resultados obtidos suscitam dúvidas face à capacidade da indústria à implementação prática do disposto no documento oficial aqui citado.

A técnica de análise é muito exigente, pelo facto de alguns constituintes da amostra poderem ser voláteis e escaparem-se com muita facilidade durante a amostragem. É necessário usar equipamento apropriado, tal que durante a amostragem e o transporte não se perca quantidades significativas de amostra mãe.

Apesar de os resultados serem singulares, pode-se notar que o método usado para as análises apresenta uma boa precisão comparando os resultados experimentais com o valor indicado de $\pm 5\%$. As amostras de Coca-Cola e de Cervejas de Moçambique são aparentemente diluídas, com aspecto semelhante ao da água.

A técnica de BOD faz o uso de alguns reagentes perigosos. É preciso haver muito cuidado ao manusear a solução sulfocrômica, ácidos sulfúrico e clorídrico concentrados, hidróxido de sódio e dicromato de potássio. Evitar manusear estas soluções/substâncias com as mãos desprotegidas, não inalar os vapores libertos durante a preparação de soluções, pelo facto de estas substâncias poderem causar queimaduras na pele assim como nos olhos. Quase todos os reagentes usados são comuns em laboratórios de análise química e relativamente baratos com excepção de sulfato de prata.

5.2 RECOMENDAÇÕES

As descargas das fábricas estudadas indicam valores de BOD muito acima da norma. Com vista a reduzir o possível efeito da introdução de matéria orgânica no rio, recomenda-se a interrupção de evacuação directa das águas residuais, devendo haver antes de se chegar ao receptor, uma possibilidade de tratamento do esgoto como por exemplo a decantação ou simplesmente um repouso ao ar livre, uma diluição de modo que a água residual a ser evacuada contenha a quantidade mais baixa possível de matéria orgânica.

Não é recomendável o encerramento de nenhuma das fábricas dada as implicações negativas no mercado de emprego. Deve-se no entanto aplicar multas severas acompanhadas de apoio técnico que possibilite uma melhoria da situação, com vista à eliminação das descargas de matéria orgânica para os cursos de água.

PARTE IV · REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sultana, Rachide Ibrahim Abdul (1991), ESTUDOS SOBRE A DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS NAS ÁGUAS DO RIO MATOLA, Trabalho de Licenciatura, Universidade Eduardo Mondlane, Faculdade de Ciências, Departamento de Química.
- [2] BOLETIM DA REPÚBLICA, Decreto nº 18/2004 de 2 de Junho, I SÉRIE – Número 22, Publicação Oficial da República de Moçambique.
- [3] Jeffry, GH; Bassett, J; Mendham, J; Denney, RC (1992); ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA – VOGEL, 5ª edição, editora Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro.
- [4] American Public Health Association (1970), STANDARD METHODS for examination of water and wastewater, Thirteenth edition.
- [5] Vaz, Maria Cândida T. Abreu (1976), QUÍMICA APLICADA À ENGENHARIA SANITÁRIA, Universidade nova de Lisboa, curso de engenharia sanitária, Lisboa.
- [6] Sawyer, Clair N. e McCarty, Perry L. (1978), CHEMISTRY FOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING, Third edition, McGraw-Hill.
- [7] Kruis, Fred (1999), ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, Selected analytical methods, Laboratory manual EE095/99/1. The Netherlands.
- [8] Tebbutt, T. H. Y. (1998), PRINCIPLES OF WATER QUALITY CONTROL, Fifth edition.
- [9] E. Merck, Chemicals (1975), THE TESTING OF WATER, a selection of chemical methods for practical use, 5th edition.
- [10] Alexeév V. (1983), ANÁLISE QUANTITATIVA, 3ª edição, Livraria Lopes da Silva – editora, rua de chã, 101, Porto.
- [11] By Ernest W. Street, C.E. (1947), WATER SUPPLY AND SEWERAGE, Second edition, McGraw – Hill Book Company. Inc. New York and London.

[12] Connell, Des W. (1997), BASIC CONCEPTS OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, Lewis publishers, Boca Rotan, New York.

[13] Environment Water quality (1994), ISO STANDARD COMPENDIUM, first edition, Vol. 2 – Chemical methods.

[14] American Public Health Association (1965), STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, Twelfth edition.

[15] Stumm, Warner, Morgan, James J. (1970), AQUATIC CHEMISTRY, An Introduction Emphasizing chemical equilibria in natural waters, Willey – Interscience.

[16] Ciaccio, Leonard L. (1973), WATER AND WATER POLLUTION Hand Book, Volume 4, Marcel Dekker, Inc..

[17] Franson, Mary Ann H. (1985), STANDARD METHODS for the examination of water and wastewater, American public health association.

[18] German, Louis/Colas, Louis/Rouquet, Jean (1972), TRATAMENTO DE ÁGUAS, editorial poligono S. A. – São Paulo.

[19] MÉTODOS DE ANÁLISE DE ÁGUA (1996), Ministério da Saúde – Direcção Nacional de Saúde, Laboratório Nacional de Higiene dos Alimentos e Água, Moçambique