



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
CENTRO SUPERIOR DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA
TECNOLOGIA EM SANEAMENTO AMBIENTAL



**Disciplina: ST 405 – QUÍMICA SANITÁRIA E LABORATÓRIO DE
SANEAMENTO II**

APOSTILA DE LABORATÓRIO

Prof^a.Dra. Maria Aparecida Carvalho de Medeiros,

Tecnóloga MSc. Josiane Aparecida de Souza Vendemiatti,

Tecnólogo MSc. Geraldo Dragoni Sobrinho,

Tecnóloga MSc. Anjaína Fernandes de Albuquerque,

Limeira, março de 2006.

SÚMARIO DO LABORATÓRIO DE SANEAMENTO II

ASSUNTO	PÁGINA
CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DA PARTE EXPERIMENTAL	03
NORMAS DE SEGURANÇA	03
1^A. EXP. DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DO OXIGÊNIO (DQO)	04
2^A. EXP. OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD) (Parte 1)	09
2^A. EXP. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO₅) (Parte 2)	12
3^A. EXP. DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS	17
4^A. EXP. DETERM. DE RESÍDUOS OU SÓLIDOS: SÉRIE COMPLETA	20
5^A. EXP. DETERMINAÇÃO DA SÉRIE DO NITROGÊNIO	25
5^A. EXP. DETERMINAÇÃO DE NITRITO EM ÁGUAS (Parte 1)	27
5^A. EXP. DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS (Parte 2)	31
5^A. EXP. NITR. AMONÍACAL adaptado 4500 – NH₃. B (Standard Methods) (P3)	34
6^A. EXP. DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
ANEXOS (NÃO SERÃO REALIZADOS EM AULA DE LABORATORIO)	41
A - 1 ^A . EXP. DETERMINAÇÃO DA DQO (Método do Refluxo com dicromato em balão de fundo chato, titulando a amostra com SFA na presença do indicador ferroin (Standard Methods 5220B)	41
B - 2 ^A . EXP. OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD) e DBO pelo Método de Winkler	44
C - 5 ^A . EXP. DETERMINAÇÃO DO NITROGÊNIO KJELDAHL	48

• **EXPERIMENTOS A SEREM REALIZADOS, EM EQUIPES:** Experiências 1 a 6. Os roteiros das experiências estão colocados nesta apostila e em papel no xerox do CESET.

• **AULAS NO LABORATÓRIO:**

Pré-condições para a realização dos experimentos:

a) Apresentação do Pré-Laboratório(individual), em caderno de laboratório de partes do relatório: *Título, Introdução (Fundamentação teórica dos conceitos envolvidos no experimento), Objetivos, Procedimento Experimental (Fluxograma esquemático do que será feito no experimento com os respectivos cálculos necessários, Cuidados a serem tomados na manipulação, bem como no uso de equipamentos e Procedimentos de descarte de substâncias e/ou materiais usados no experimento)*. A verificação destas informações, pelo(a) professor(a), será realizada durante o experimento.

b) Uso de avental e óculos de segurança, não será permitido a realização da experiência caso o aluno esteja sem avental e/ou óculos.

• **CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DA PARTE EXPERIMENTAL:**

Serão atribuídas duas notas para cada um dos alunos/equipes ao longo do período, como segue:

a) avaliação contínua (10%): Referente ao resultado das checagens do caderno de laboratório durante a realização de cada experimento, das respostas às questões formuladas e da postura/desempenho no laboratório.

b) relatório (20%): Após a realização do experimento em equipe, cada equipe deverá elaborar o relatório, contendo as seguintes partes: Título da experiência realizada, Introdução; Objetivos; Parte Experimental: Materiais, Equipamentos, Reagentes, Procedimento Experimental; Resultados e Discussão; Conclusões e Bibliografia. Ler a apostila de ST108 – Química Aplicada para obter detalhes de como redigir um relatório. O relatório deverá ser entregue 15 dias após a data da realização do experimento, não serão aceitos relatórios atrasados. O aluno que faltar na aula de laboratório ficará com zero naquele experimento.

• **NORMAS DE SEGURANÇA:**

O Laboratório de Química Sanitária não é um local extremamente perigoso de se trabalhar, mas é necessário uma dose constante de prudência por parte de cada aluno (nada deve ser feito sem antes pensar nas possíveis conseqüências de cada ato). Esteja sempre alerta, inclusive com o que está acontecendo ao seu redor. Para a maioria das operações de laboratório existem instruções específicas que devem ser rigorosamente seguidas por cada aluno (esta observação aumenta a segurança de todos). As seguintes normas devem ser sempre observadas: **a)** o uso de avental e óculos de segurança; **b)** fazer somente a experiência indicada pela professora, lendo a apostila previamente e efetuando o pré-laboratório; **c)** ler atentamente os rótulos dos frascos de reagentes, antes de utilizá-los; **d)** ao manusear líquidos tóxicos ou voláteis, sempre utilizar uma das capelas; **e)** sempre usar banhos adequados para aquecer líquidos voláteis ou inflamáveis (nunca usar chama para aquecê-los!); **f)** ao diluir uma solução concentrada de ácido, sempre adicionar o ácido à água (nunca fazer o contrário!); **g)** se alguma solução ou reagente respingar na pele ou olho, lavar-se imediata e profusamente com água corrente; **h)** quaisquer acidentes devem ser imediatamente comunicados à professora e/ou tecnólogos; **i)** lavar as mãos antes de sair do laboratório.

• **CLASSES DE INCÊNDIOS E SEU COMBATE:**

Existe um tipo de extintor de incêndio (CO₂) no Laboratório de Saneamento, o qual deve ser usado como recomendado abaixo:

Classe A: queima de combustíveis sólidos comuns (papel, madeira etc.). Pode ser combatido com água (resfria, encharca e apaga) ou com espuma (abafa e resfria) ou com CO₂ (abafa e resfria) ou com pó químico (apaga na superfície, por abafamento).

Classe B: queima de líquidos (gasolina, óleo etc.), graxas ou gases. Pode ser combatido com espuma (deve se direcionar o jato a um anteparo, visando a formação de uma camada de espuma) ou com pó químico ou com CO₂ (este é o extintor recomendado se o incêndio envolver equipamentos eletro-eletrônicos, pois não deixa resíduos).

Classe C: queima de equipamentos eletro-eletrônicos. Deve ser combatido somente com CO₂, pois não deixa resíduos ou causa danos. Não deve ser usada espuma químico, por ser condutora de corrente elétrica.

Nota: em caso de incêndio, procure manter-se calmo, pois uma aguda capacidade de raciocínio é fundamental para sua maior segurança.

1ª. EXPERIÊNCIA: DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DO OXIGÊNIO (DQO)

A - Método Colorimétrico: DR2000 – Curva Padrão Inserida no. 955 Standard Methods 5220 D.

I – Introdução

A determinação do conteúdo de matéria orgânica é uma das características mais importantes no estudo das águas residuais e naturais.

A análise de matéria orgânica em água e esgoto pode ser classificada em dois tipos gerais de medidas: aquelas que quantificam uma quantidade de matéria orgânica agregada compreendendo constituintes orgânicos com uma característica comum e aquelas que quantificam compostos orgânicos individuais.

Vários métodos têm sido desenvolvidos para a determinação do conteúdo de matéria orgânica, entre eles aquele que nos permite determinar a demanda química de oxigênio ((DQO), em inglês, “chemical oxygen demand”(COD)), ou seja, quantidade de oxigênio consumido por diversos compostos orgânicos através de uma oxidação química.

Adicionalmente, tem-se a determinação do carbono orgânico total ((COT), em inglês “total organic carbon” (TOC) que consiste em um método instrumental, originalmente desenvolvido pela Dow Chemical Company.

O carbono orgânico em água e esgoto é composto de uma variedade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação. Alguns destes compostos podem ser oxidados por processos biológicos ou químicos. A demanda bioquímica de oxigênio ((DBO), em inglês “biochemical oxygen demand” (BOD)) e a DQO são usadas para caracterizar estas frações.

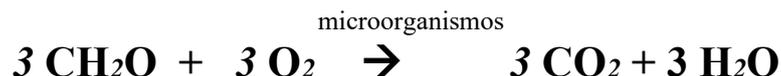
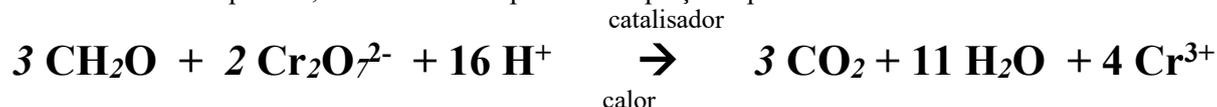
Na análise da DQO, o oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica contida na água e possível de ser oxidada, é medido utilizando-se um composto fortemente oxidante como, por exemplo, o dicromato de potássio em meio fortemente ácido, oxidando até mesmo a matéria orgânica mais resistente à oxidação, convertendo-a em dióxido de carbono e água, conforme a equação química:



$$\text{Onde } c = 2/3n + a/6 - b/3$$

Durante o processo de oxidação química, quaisquer sais inorgânicos presentes são também convertidos para as formas oxidadas.

O resultado da DQO é especificado em mg/L de oxigênio que seria consumido equivalente à quantidade de oxidante requerido, conforme exemplifica as equações químicas:



Sob as condições fortemente oxidantes na análise da DQO, a maioria dos compostos orgânicos fornece de 95 à 100 % do oxigênio teórico consumido, mesmo para moléculas aromáticas mais estáveis, tais como benzeno e tolueno.

Portanto, a demanda química de oxigênio (DQO) indica a quantidade de oxigênio que seria consumido através de reações químicas de oxidação de diversos compostos orgânicos presentes, sem a intervenção de microrganismos, indicando de maneira indireta a quantidade de matéria orgânica presente no líquido.

A determinação da DQO é muito mais simples e rápida que a DBO, sendo assim a determinação da DQO cresce em importância, principalmente no caso de controles de efluentes ou de estações de tratamento. Pelo fato de ser uma oxidação química, na DQO todo o material existente no efluente (biodegradável ou não) é oxidado. Dessa forma os resultados de DQO são maiores ou iguais aos resultados da DBO. Para certos resíduos é possível estabelecer uma relação empírica entre estes dois parâmetros.

O ensaio da DQO se emprega tanto para águas naturais como residuárias industriais e municipais, possuindo como vantagem a rapidez e simplicidade na determinação: aproximadamente 3 horas para a DQO e no mínimo 5 dias para a DBO. Além dessas vantagens, a DQO pode ser empregada em casos onde não se pode determinar DBO com a exatidão necessária, como por exemplo, quando da presença de compostos tóxicos para os microrganismos.

O teste de DQO torna-se bastante importante para os estudos de corpos d'água, resíduos industriais e controle de esgotos sanitários.

II - Metodologia

O método de digestão do dicromato, trata-se de uma reação de oxidação em meio fortemente ácido e elevada temperatura na presença de um catalisador (o sulfato de prata). É usado o dicromato de potássio (cromo na forma de Cr^{6+}) devido a sua forte capacidade oxidante, facilidade de manipulação e aplicabilidade, além de ser um padrão primário.

A utilização de um catalisador, como o sulfato de prata, é necessária para tornar possível a oxidação de compostos alifáticos de cadeia reta.

Após a oxidação da matéria orgânica presente, a DQO é obtida diretamente ($mg\ O_2/L$) no espectrofotômetro DR2000, através de uma curva padrão inserida no laboratório.

III - Interferentes

As principais interferências no método são:

- traços de matéria orgânica existentes na vidraria, os quais são eliminados efetuando-se prova em branco;

- o sulfato de prata, utilizado como catalisador, pode reagir com cloretos, brometos, e iodetos produzindo precipitados diminuindo a sua ação catalítica. Para evitar a interferência principalmente de cloretos utiliza-se sulfato de mercúrio. A presença de cloretos só começa a ser prejudicial acima de 2000 mg/l.

IV - Amostragem

As amostras para esta análise devem estar bem homogêneas, principalmente aquelas que contenham muito sólidos sedimentáveis, como o caso dos esgotos, tornando necessário uma cuidadosa homogeneização antes de se tomar a alíquota adequada para análise. Desta forma devem ser observados os seguintes itens:

- Tipo de frasco: polietileno, polipropileno ou vidro
- Volume necessário: 200 ml
- Preservação da amostra: adiciona-se ácido sulfúrico concentrado até $pH \leq 2$, e refrigeração à $4^{\circ}C$
- Prazo de análise: 7 dias

V - Materiais e equipamentos

a) EQUIPAMENTOS

- Espectrofotômetro DR2000 ou similar ($\lambda = 600\text{ nm}$)
- Tubo tipo ensaio de vidro com tampa rosqueável (medidas, Tabela 01)
- Bloco digestor com capacidade de $150^{\circ}C$
- Balões volumétricos
- Pipetas volumétricas
- Béquers 100, 250 e 500 mL
- Agitador magnético
- Espátulas

Tabela 01 – Concentração dos reagentes versus dimensões do tubo de digestão (DQO).

Tubo de digestão	Amostra (mL)	Solução de digestão (mL)	Reagente de ácido sulfúrico (mL)	Volume Total (mL)
16x100 mm	2,5	1,5	3,5	7,5
20x150 mm	5,0	3,0	7,0	15,0
25x150 mm	10,0	6,0	14,0	30,0
Ampola padrão de 10 mL	2,5	1,5	3,5	7,5

b) REAGENTES

- Solução de digestão: adicionar em 125 mL de água destilada 2,554 g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), previamente seco em estufa a $103^\circ C$ por 2 horas, 41,75 mL de ácido sulfúrico, 8,325 g de $HgSO_4$. Dissolver, esfriar e completar com água destilada o volume em balão volumétrico de 250 mL.

- Reagente de ácido sulfúrico: adicionar sulfato de prata (Ag_2SO_4) cristal ou pó em H_2SO_4 numa proporção de 2,03 g de Ag_2SO_4 para 200 mL de ácido sulfúrico concentrado. A dissolução completa do sulfato de prata demora cerca de 24 horas, por isso se deve estar sempre atento à necessidade de se fazer nova solução.

- Solução padrão de Bifalato de potássio: de uma quantidade de Bifalato de potássio, $HOOC_6H_4COOK$, seca a $120^\circ C$ por 2 horas, pesar 425,0 mg e dissolver em aproximadamente 500 ml de água destilada e então completar o volume para 1000 ml em balão volumétrico. Esta solução é estável por até 3 meses quando guardada sob refrigeração. Relação teórica entre o bifalato de potássio e a DQO: 1 mg de bifalato de potássio = 1,171 mg O_2 .

- Ácido sulfúrico concentrado

- Ácido sulfúrico 20%: dissolver 20 mL de H_2SO_4 concentrado para cada 100 mL de solução.

VI – Curva Padrão de Calibração para DQO.

A Tabela 02 contém um exemplo de dados para a obtenção da curva de calibração da DQO. A Figura 01 mostra o gráfico da curva de calibração da DQO.

Observações:

- 1) Toda vez que tiver que preparar nova solução, mudança de marca de reagente, etc, deverá ser feita nova curva de padronização.
- 2) Correr um padrão conhecido a cada certo número de análises para certificar-se da validade da curva inserida.

Tabela 02 – Exemplo de Curva padrão para DQO.

Concentração de DQO (mg O_2/L)	Volume da solução Padrão a completar para 100 (mL)	*Absorbância
0,0 (BRANCO)	0,0	0,000
50,0	10,0	0,009
100,0	20,0	0,029
200,0	40,0	0,068
300,0	60,0	0,098
400,0	80,0	0,149
500,0	SOLUÇÃO ESTOQUE (100 mL)	0,169

- Obs.: A ser obtido no espectrofotômetro.

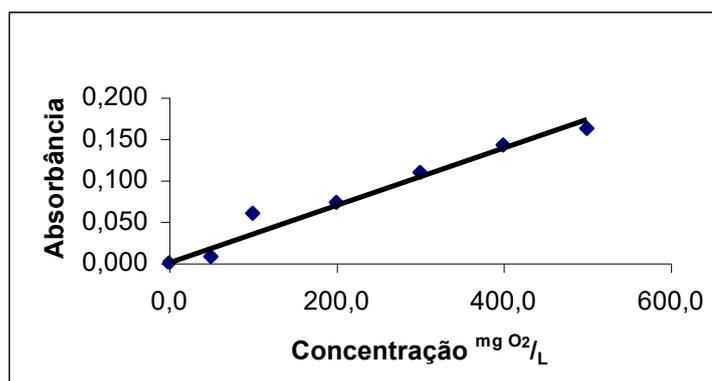


Figura 01 – Curva de calibração da DQO.

VI - Procedimento experimental

1) Determinação da DQO de uma amostra:

1 – Lavar os tubos com H₂SO₄ 20% para eliminar interferentes de amostras anteriores;

2 – Fazer uma prova em **Branco**, adicionando água destilada no lugar da amostra e executar o mesmo procedimento descrito para a amostra. O **Branco** será utilizado para “zerar” o espectrofotômetro.

A amostra de água residuária deve ser homogeneizada, agitando-se o frasco que contém a amostra, em seguida, quando for necessário fazer a diluição da amostra, deve-se diluir a amostra, utilizando-se o respectivo fator de diluição. A alíquota de amostra deve ser obtida com pipeta volumétrica, transferida em balão volumétrico e completado o volume com água destilada até o menisco. Em seguida, homogeneizar a amostra contida no balão, antes de retirar a alíquota a ser analisada na metodologia.

Em capela, executar as seguintes etapas:

3 - Colocar nos tubos, 1,5 mL da solução de digestão;

4 – Adicionar 2,5 mL de amostra de água residuária;

5 – adicionar 3,5 mL de reagente ácido sulfúrico;

6- fechar os tubos e agitar várias vezes para a homogeneização (cuidado: reação exotérmica (quente!));

7 – Colocar os tubos no bloco digestor para fazer a digestão da amostra a **150 °C por 2 horas (tempo estabelecido no Standard Methods, porém, na aula de laboratório haverá um ajuste do tempo para 30 min., apenas para viabilizar a execução da experiência dentro da duração da aula);**

8- Retire os tubos do bloco digestor, esfriar, agitar e deixar sedimentar. Tomar o cuidado de limpar bem os tubos antes das leituras, para evitar a interferência na passagem da luz.

9 – ligar o espectrofotômetro, chamar o método 955, ajustar o comprimento de onda para 600 nm e “zerar” com a prova em **Branco**. Fazer a leitura da amostra. O valor obtido no espectrofotômetro já está expresso em mgO₂/L de DQO.

Questões para serem respondidas como anexo no relatório (Pode ser manuscrito).

- 1) Faça uma análise do resultado obtido na análise de DQO considerando:
 - a. Não foi colocado o catalisador na reação de refluxo,
 - b. Não foi deixado o tempo de refluxo necessário,
 - c. Não foi colocado dicromato de potássio suficiente.

- 2) (A) Quais são interferentes da análise de DQO?
(B) Explique o que significa a análise da DQO, Qual a metodologia utilizada? Quais as vantagens desta análise sobre a DBO?
(C) Escreva as equações químicas envolvidas nas reações de oxidações na análise de DQO.
(D) Explique porquê é efetuado a adição de sulfato de prata e de sulfato de mercúrio na análise de DQO.

3) FAÇA UMA ANÁLISE DA PROPOSTA DE “RECUPERAÇÃO DA ÁGUA RESIDUAL DA ANÁLISE DE DQO”, se possível faça outras sugestões para a recuperação da água residual da análise de DQO:

Considerando que a água residual da análise de DQO, possui concentração de ácido sulfúrico e sais, tais como prata e mercúrio, que se lançados no esgoto e são prejudiciais ao meio ambiente.

Diante deste contexto, as amostras após a análise devem ser armazenadas para posterior recuperação.

- PROCEDIMENTO

- 3.1-** Utilizar um recipiente plástico para este procedimento.
- 3.2-** Para cada litro de água residual, adicionar 40 g de sal de cozinha e deixar decantar por 3 dias (resíduo precipitado = prata).
- 3.3-** Retirar o líquido por sifonação, não precipitado. O resíduo de prata deverá ser acondicionado em frasco fechado e identificado.
- 3.4-** Na água residual (sem o precipitado de prata), adicionar água de torneira na proporção 1:1.
- 3.5-** Para cada 12 litros da mistura (1:1), adicionar 8 g de sulfeto de ferro II em pó (pirita), deixar 3 dias para ocorrer a decantação do mercúrio (resíduo precipitado).
- 3.6-** Retirar o sobrenadante por sifonação, sem tocar no precipitado. O resíduo de mercúrio deverá ser acondicionado em frasco fechado e identificado.
- 3.7-** Corrigir o pH da água residual, com uma solução de cal, antes de lança-la ao esgoto.

- OBSERVAÇÕES

3.1- O procedimento acima exala odor de gás sulfídrico, liberado na reação. Portanto, deverá ser realizado fora do laboratório em local bastante ventilado (ao ar livre), considerando-se que serão manipuladas grandes quantidades. Considerando-se pequenas quantidades, a capela poderá ser utilizada.

3.2- Cuidado com o manuseio da água residual, pois contém alta concentração ácida.

3.3- A purificação dos sais é inviável, devido ao alto custo.

4) Explique como deve ser efetuada a amostragem para a análise de DQO.

5) Faça um gráfico em papel milimetrado dos dados de calibração obtidos na Experiência para a Curva de calibração das soluções dos padrões de biftalato de potássio para DQO. Verifique se a lei de Beer é obedecida, em caso positivo, qual a equação da reta ajustada.

2ª. EXPERIÊNCIA: DETERMINAÇÃO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO(parte 1)

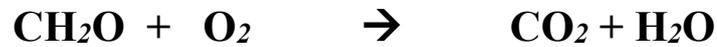
OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD) MÉTODO: OXÍMETRO

I - Introdução

O oxigênio é uma espécie química de importância vital na água, assim como no ar atmosférico (20,95 %, em volume de ar seco). As reações químicas e fotoquímicas do oxigênio na atmosfera são essenciais para o equilíbrio e preservação das espécies na Terra.

Na água o oxigênio é consumido rapidamente pela oxidação da matéria orgânica (CH₂O):

microorganismos



As solubilidades dos gases na água são calculadas com a **lei de Henry**, a qual estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás em contato com o líquido. Matematicamente, a lei de Henry é expressa como:

$$[\text{X(aq)}] = \text{K P}_X$$

onde $[\text{X(aq)}]$ é a concentração do gás (“X”), P_X é a pressão parcial do gás, e **K** é a **constante de Henry** aplicável para um gás particular na temperatura especificada. Para concentrações de gases em moles por litro e pressão do gás em atmosferas, as unidades de K são **mol x L⁻¹ x atm⁻¹**. A constante K para o oxigênio dissolvido em água, a 25 °C é (**K_{O₂} = 1,28x10⁻³ mol x L⁻¹ x atm⁻¹**).

A solubilidade do oxigênio na água depende da temperatura da água, da pressão parcial do oxigênio, na atmosfera é o conteúdo de sais da água. Através da lei de Henry, tem-se que o cálculo da concentração de oxigênio dissolvido em água a 25 °C em equilíbrio com o ar na pressão atmosférica é apenas 8,32 mg/L. Portanto, se processos que consomem oxigênio na água estão ocorrendo (por exemplo, oxidação de poluentes orgânicos), o nível de oxigênio dissolvido na água se aproximará de zero a menos que algum mecanismo eficiente de aeração da água seja operado, tal como um fluxo de ar turbulento, através de bombeamento. Este fenômeno de depleção da concentração de oxigênio na água tem causado a morte de peixes e outras espécies aquáticas.

A aeração é um processo de tratamento de água. O oxigênio é introduzido no interior da água como o primeiro passo para remover o ferro ou manganês, antes da filtração. A aeração também diminui os gases dissolvidos, como dióxido de carbono e gás sulfídrico, a níveis tratáveis, em certas águas de reservatórios. A aeração também é usada como tratamento secundário de esgotos no processo de lodos ativados.

O gosto e o odor da água de alguns reservatórios melhoram também com a aeração.

A água em contato com o ar fica geralmente saturada com o oxigênio, a temperatura ambiente, por outro lado a água que foi isolada do contato com o ar (águas profundas) como as de poço ou de lagoas estratificadas contém pouco ou nenhum oxigênio dissolvido (OD). O conteúdo OD pode ser acrescido pelo oxigênio produzido por plantas aquáticas durante a fotossíntese. Um decréscimo no OD da água superficial pode ocorrer quando a temperatura das águas se eleva, de acordo com a equação de Clausius-Clapeyron, ou quando a concentração de poluentes aumenta.

II) Metodologia de determinação do oxigênio dissolvido(OD)

A) Método Eletrométrico (oxímetro)

Utilizando-se uma membrana permeável ao oxigênio sobre um sensor potenciométrico, o oxigênio que atravessa a membrana encontra o sensor sob tensão polarizante, e reage no cátodo fazendo fluir uma corrente elétrica que é a medida num galvanômetro. A força que faz com que o oxigênio se difunda através da membrana é proporcional à pressão absoluta do oxigênio fora da membrana (do lado do ambiente em estudo) uma vez que do outro lado (no sensor) a pressão do oxigênio pode ser considerado nula já que o consumo de oxigênio é muito rápido.

A corrente gerada no sensor pode ser medida, no galvanômetro, diretamente em termos de concentração de oxigênio.

O equipamento usado neste método é o oxímetro.

Procedimento experimental

O procedimento experimental a ser executado para a determinação do Oxigênio Dissolvido (OD) está descrito na 2ª. EXPERIÊNCIA: DETERMINAÇÃO DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO₅) (Parte 2) (ver página 16).

A Tabela 01 mostra a solubilidade do oxigênio em água a 760 mmHg.

Tabela 01 - Solubilidade do Oxigênio em água a 760 mmHg.

Temperatura (°C)	Oxigênio Dissolvido (mg/L)
1	14,62
2	14,63
3	13,84
4	13,13
5	12,80
6	12,48
7	12,17
8	11,87
9	11,59
10	11,33
11	11,08
12	10,83
13	10,60
14	10,37
15	10,15
16	9,95
17	9,74
18	9,54
19	9,35
20	9,17
21	8,99
22	8,83
23	8,68
24	8,55
25	8,32
26	8,22
27	8,07
28	7,92
29	7,77
30	7,63

Questões para serem respondidas no relatório

- 1) Faça o cálculo da concentração de equilíbrio do oxigênio dissolvido em água a 25°C, utilizando a lei de Henry. Dados de constante de Henry na parte teórica desta experiência.
- 2) Explique qual a importância da aeração no processo de tratamento de águas residuárias.

2ª. EXPERIÊNCIA: DETERMINAÇÃO

DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO₅) (Parte 2)

MÉTODO: OXÍMETRO

I - introdução

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é um parâmetro que indica a quantidade de oxigênio consumida durante a degradação bioquímica da matéria orgânica (demanda carbonácea) juntamente com o oxigênio usado na oxidação de produtos inorgânicos em um certo período de tempo, e também o oxigênio utilizado para oxidar formas reduzidas de nitrogênio (demanda nitrogenada), pelo metabolismo de microrganismos aeróbios, que promovem a estabilização desta matéria orgânica presente no meio líquido. Assim, o oxigênio dissolvido que se encontra no meio aquático, pode ser consumido por três diferentes maneiras:

- 1 - Oxidação de matéria orgânica carbonácea por organismos aeróbios;
- 2 - Oxidação da amônia, nitrito e nitrogênio orgânico oxidável, através das bactérias nitrificantes;
- 3 - Na oxidação química de compostos tais como íon ferroso (Fe^{2+}), sulfito (SO_3^{2-}), e sulfeto (S^{2-}).

O grau de poluição de um corpo d'água e o desempenho de um processo de tratamento de águas residuárias, pode ser avaliado e controlado utilizando-se o valor da DBO.

A oxidação bioquímica é um processo lento, que dependerá dentre outros fatores, da população biológica envolvida e da temperatura. Um tempo praticamente infinito pode ser necessário para uma completa oxidação biológica, mas para propósitos práticos pode-se considerar que esta reação seja completada em 20 dias, uma vez que neste período há uma oxidação de cerca de 95% a 99% da matéria orgânica. Acontece que o período de 20 dias pode ser inviável para certos fins e assim determinou-se o prazo de 5 dias para o ensaio de DBO, quando 60% a 70% da oxidação já se efetuou.

Desta forma, podemos dizer que a DBO é quantidade ou a taxa de oxigênio a ser consumida bioquimicamente durante certo intervalo de tempo, a uma determinada temperatura e numa dada quantidade de amostra.

Uma das técnicas utilizadas com bastante freqüência consiste na determinação da DBO através da medida da quantidade de oxigênio dissolvido antes e após 5 dias de incubação da amostra, a temperatura de 20°C.

A cinética de reação da DBO é formulada de acordo com a cinética de primeira ordem, expressa por:

$$\frac{dL_t}{dt} = -K \cdot L_t$$

Integrando-se, a equação acima, temos:

$$L_t/L = e^{-Kt}$$

onde: L = DBO remanescente no tempo t = 0

L = DBO = DBO da amostra após um tempo t

K = constante obtida experimentalmente, relacionada com a velocidade da reação.

Sendo o oxigênio consumido diretamente proporcional à quantidade de matéria orgânica oxidada bioquimicamente, obtém-se as curvas de matéria orgânica versus tempo.

Cabe lembrar, conforme a normalização da CETESB que o teste da DBO é um procedimento empírico de valor limitado uma vez que as condições padronizadas de laboratório não são representativas de todas as condições que ocorrem na natureza, não sendo incluídas por exemplo a luminosidade e a movimentação da água. Existem ainda muitos outros fatores interferentes cujas ações não podem ser controladas. Assim, pode-se obter dados melhores ou mais significativos na determinação da qualidade de uma água residuária através da demanda química de oxigênio, DQO, e do carbono orgânico total, TOC.

II - Metodologia

O teste da DBO consiste na determinação do oxigênio dissolvido (OD), em uma amostra antes e após um período de incubação, usualmente de 5 dias, a uma temperatura de 20 ± 5°C. A medida do OD pode ser feito por várias técnicas, e os métodos de incubação variam de acordo com a amostra a ser analisada.

Métodos de Incubação:

a) Incubação sem diluição

Aplica-se a águas superficiais pouco poluídas ou não, que contém microrganismos próprios e oxigênio suficiente para que, após 5 dias de incubação, ainda haja oxigênio na amostra.

b) Incubação com diluição e sem semente (Metodologia a ser realizada em aula)

Aplica-se a águas superficiais poluídas, efluentes e águas residuárias, que tem microrganismos próprios, porém não tem oxigênio dissolvido suficiente para que, após 5 dias de incubação, ainda haja oxigênio dissolvido na amostra.

Os valores de diluição são selecionados de acordo com o valor da DQO determinado, onde os valores de DQO e DBO guardam uma correlação entre si. Uma correlação empírica é apresentada para os cálculos das diluições:

$$d_1(\%) = \frac{1200}{DQO \text{ da amostra}} \quad d_2 = d_1/2 \quad d_3 = d_1/4$$

Em determinadas situações, os resultados de DBO nas várias diluições necessárias apresentam valores decrescentes ou crescentes. Isto pode ser um indício da necessidade da adição de “semente” à água de diluição, procedendo-se então conforme a metodologia descrita em Anexo B nesta apostila.

c) Incubação com diluição e “semente”

Aplica-se a águas residuárias e efluentes que não possuem microrganismos próprios, nem oxigênio na amostra.

d) Incubação e suspensão com diluição e “semente”

Aplica-se a lodos.

Determinação do oxigênio dissolvido (OD)

a) Método Eletrométrico (oxímetro)

Utilizando-se uma membrana permeável ao oxigênio sobre um sensor potenciométrico, o oxigênio que atravessa a membrana encontra o sensor sob tensão polarizante, e reage no cátodo fazendo fluir uma corrente elétrica que é a medida num galvanômetro. A força que faz com que o oxigênio se difunda através da membrana é proporcional à pressão absoluta do oxigênio fora da membrana (do lado do ambiente em estudo) uma vez que do outro lado (no sensor) a pressão do oxigênio pode ser considerado nula já que o consumo de oxigênio é muito rápido.

A corrente gerada no sensor pode ser medida, no galvanômetro, diretamente em termos de concentração de oxigênio.

O equipamento usado neste método é o oxímetro.

III - Interferentes

As principais fontes de interferências na determinação do valor da DBO, são as seguintes:

- concentrações de nitrito acima de 50 mg/l não causam interferência quando se usa o método modificado da azida sódica;
- concentrações de íon férrico acima de 100 a 200 mg/l não causam interferência quando se usa uma solução de fluoreto de potássio, KF;
- presença de luz (produção de O₂ pelas algas);
- nutrientes na água de diluição;
- pH, devendo estar na faixa de 6,8 a 7,3;
- presença de microrganismos (semente);
- qualidade da semente.

IV - Amostra

Tipo de frasco:

- vidro, polietileno ou polipropileno

Volume necessário:

- 2000 ml

Preservação da amostra:

- sob refrigeração à 4°C

Prazo de análise:

24 horas

OBS: Para a determinação da DBO ao longo de vários dias, o volume necessário é de 5000 ml.

V - Materiais e equipamentos

a) Equipamentos:

- Bureta de 25 ou 50 ml, com divisões de 0,1 ml
- Frascos de DBO, com volume aproximado de 300 ml
- Erlenmeyer de 250 ml
- Pipetas volumétricas
- Balão volumétrico de 500 e 1000 ml
- Oxímetro
- Frasco de vidro para água de diluição
- Estufa incubadora de DBO, ou similar que mantenha uma temperatura controlada de 20°C

b) REAGENTES

Para a água de diluição:

- Solução tampão fosfato (1): dissolver 8,5g de fosfato monobásico de Potássio, KH_2PO_4 , 21,75g de fosfato dibásico de potássio, K_2HPO_4 , 33,4g de fosfato dibásico de sódio heptahidratado, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 1,7 g de cloreto de amônio, NH_4Cl , em 500 ml de água destilada e diluir para 1000 ml. O pH da solução deve ser 7,2 sem ajustes.

- Solução de sulfato de magnésio (2): dissolver 22,5g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, em água destilada e diluir para 1000 ml.

- Solução de cloreto de cálcio (3): dissolver 27,5g de CaCl_2 anidro, em água destilada e diluir a 1000 ml.

- Solução de cloreto férrico (4): dissolver 0,25g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em água destilada e diluir a 1000 ml.

Procedimento experimental

Preparação da água de diluição:

Em água saturada de oxigênio, obtida pelo borbulhamento de ar comprimido limpo (usando bomba de aquário) durante no mínimo 15 min, adicionar 1 ml das soluções 1 a 4 para cada litro de água destilada. Esta água de diluição não deve consumir mais de 0,2 mg/l de O_2 durante o período de incubação (branco).

PREPARO DA AMOSTRA E SUA INCUBAÇÃO

SEM “SEMENTE”:

1 - Calcular as três diluições necessárias de cada amostra em função da DQO, ver cálculo anterior;

2 - Cada diluição obtida, deve ser preparada em balão volumétrico de 1000 ml (ou 500 mL), seguindo exemplo abaixo:

$d_1 = 1\%$ ——— 10 mL da amostra diluídos a 1000 mL com água de diluição (ou 5 ml, no caso de diluídos a 500 ml) .

3 - Para cada diluição encher dois frascos de DBO, um para leitura da OD inicial, tempo 0, e o outro para ser encubado durante 5 dias à 20°C. Devem ser enchidos também dois frascos somente com água de diluição (brancos);

4 - O volume necessário de água de diluição é de 3 litros para cada amostra (1 litro para cada diluição) mais 600 ml para os brancos;

5 - A quantidade de OD, tanto inicial como após os 5 dias, é determinada através do método eletrométrico (oxímetro).

a) Determinação do Oxigênio Dissolvido (OD)

Método do oxímetro:

Calibração do equipamento:

1 - Prepara-se uma água saturada de O₂. Para tanto, utiliza-se 150 ml de água destilada colocada em um becker de 250 ml e uma bomba de aquário com pedra porosa para promover a saturação, que pode também ser feita por meio de agitação em agitador magnético. O tempo de aeração deve ser igual ou maior que 15 min. Ao mesmo tempo liga-se o oxímetro, e anote a pressão atmosférica do local;

2 - Coloque o eletrodo imerso na água saturada de O₂, medindo a sua temperatura. De posse dos valores da pressão e temperatura, determina-se o valor máximo de O₂ dissolvido a estas condições e assim podemos realizar a calibração do oxímetro, segundo o manual do fabricante;

3 - Esta calibração deve ser feita sempre que se utilizar o equipamento.

Medida da concentração de OD:

1 - Colocar um “peixinho” no interior do frasco ou usar Becker de 250 mL, para possibilitar a agitação da amostra através do agitador magnético durante a leitura. Introduza então o eletrodo no frasco de DBO ou no becker;

2 - A leitura da concentração de O₂ dissolvido é direta, onde o equipamento compensa as variações de temperatura.

VI - Cálculos

Valor da OD – Método do Oxímetro: Medido diretamente no equipamento em mgO₂/L

Cálculo da DBO:

$$DBO (mg O_2 / l) = \frac{(OD_i - OD_f)}{\% \text{ de diluição}} \times 100$$

onde: OD_i = conc. de O_2 dissolvido inicial

OD_f = conc. de O_2 dissolvido após 5 dias

% de diluição = diluição prévia da amostra (d1, d2 e d3)

Questões para serem respondidas no relatório

- 1) Explique o que significa DBO, explique a metodologia utilizada, quais as vantagens da DBO sobre a DQO. Explique como é feito o preparo da amostra e a sua incubação.
- 2) Quais os interferentes da determinação da DBO?

3ª. EXPERIÊNCIA: DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS

I - Introdução

Os óleos, gorduras e graxas são os lipídios mais comuns, sendo constituídos de triglicerídeos formados a partir de álcool glicérol e ácido esteárico.

Os lipídios são substâncias que podem ser extraídas de plantas ou matéria animal, através de solventes orgânicos apolares ou de baixa polaridade, tais como clorofórmio, éter etílico, hexano, ou tolueno. A Tabela 01 mostra as propriedades físicas dos solventes mais usados em extração.

Os óleos, gorduras e graxas são constituintes importantes das águas residuárias. Óleos e gorduras, geralmente provêm dos alimentos e constituem um grupo de compostos significativos, principalmente na composição dos esgotos municipais.

O termo óleo e graxa inclui óleos, gorduras, ceras, e outros constituintes solúveis em solventes orgânicos como, por exemplo, o n-hexano. Óleos, gorduras e graxas são insolúveis em água. Os óleos apresentam-se no estado líquido à temperatura ambiente e as gorduras são sólidas nas mesmas condições. Existem ainda, os lipídios complexos, constituídos pelos fosfolipídios, cerebrosídeos e outros que são lipídios combinados com certos grupos ou radicais químicos que lhes conferem funções específicas no metabolismo dos seres vivos.

Tabela 01. Propriedades físicas dos solventes mais usados em extração.

Solvente	Fórmula molecular	Massa Molecular(g/mol)	Ponto de Ebulição (°C)	Densidade, 20°C (g/cm ³)	Comentários
Éter etílico	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	74	35	0,714	Muito usado na extração.
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	86	68	0,659	Propriedades semelhantes ao éter de petróleo.

Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	85	41	1,335	Solvente mais denso que a água.
Acetato de etila	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	88	77	0,902	Está sendo popularizado seu uso no lugar de éter etílico.

Os óleos e graxas podem ser hidrolisados em meio alcalino, originando o glicerol e o sal de ácido graxo correspondente, normalmente denominados de sabões, sendo essa reação conhecida como saponificação.

O esgoto municipal contém óleos e gorduras provenientes de alimentos como a manteiga, banha, gorduras, óleos vegetais. A gordura pode ter sua origem em diversas fontes como carnes, sementes e frutas. São compostos orgânicos muito estáveis, não sendo facilmente decomposto por bactérias em geral, e por esse fato, podem causar sérios problemas ao tratamento das águas residuárias nas quais se encontram presentes.

Óleos e similares, derivados do petróleo, podem ser despejados nos esgotos através dos escoamentos provenientes de postos, garagens, lojas, passeios, causando problemas as unidades de tratamento e a manutenção das mesmas. Normalmente formam uma camada flutuante, interferindo na atividade biológica superficial. METCALF & EDDY citam que a quantidade limite de óleos e graxas em águas residuárias, despejadas em cursos d' água, deve estar compreendida entre 15 e 20 mg/L.

Em águas naturais, a presença de óleos e graxas pode ser resultado da decomposição do zooplâncton, das formas superiores de vida aquática, despejos industriais e sanitários ou como fração livre de petróleo em solução, onde pode formar uma película na interface da água ar causando danos a vegetação aquática e, em geral a todas as formas de vida aquática em função de dificultar a aeração superficial, podendo ocorrer acúmulo de óleos e graxas nas margens dos outros cursos d' água, afetando diretamente todo ecossistema envolvido.

Uma das principais características dos óleos e graxas é a sua alta resistência a degradação em meio anaeróbio. Quando presentes em altas concentrações podem causar problemas diversos tais como acúmulo de espuma em biodigestor, obstrução de poros em meio filtrante, além de impedir a utilização desse lodo como fertilizante agrícola.

Para sua determinação, podem ser utilizados três métodos: o método de partição gravimétrica usando funil de separação, o método da partição infravermelho e o método de extração Soxhlet (atualmente, bloco digestor). Nestes métodos óleos e graxas dissolvidos ou emulsionados são extraídos da amostra acidificada por contato com o solvente orgânico que é posteriormente separado.

O teor de óleos e graxas corresponde ao peso do resíduo remanescente após e evaporação do solvente. Compostos que se volatilizam a uma temperatura igual ou menor que 70°C, serão perdidos durante o procedimento analítico. Os óleos lubrificantes e querosene são de baixo ponto de ebulição e normalmente se perdem nesta análise.

Certos despejos industriais podem conter compostos sintéticos como os de cadeia longa, utilizados como lubrificantes ou como emulsificantes, que podem ser mais solúveis na água ou mais facilmente emulsionados que os produtos naturais. Quando presentes na amostra, há necessidade de modificação no método.

II -Interferentes

O método não é aplicável para medir hidrocarbonetos que volatilizem a temperatura inferior a 70°C. Certos óleos crus e combustíveis pesados contem uma porcentagem significativa de material tipo resíduo, que não é extraído pelo solvente.

III -Técnica de coleta e preservação

Tipo de frasco

- vidro de boca larga com tampa esmerilhada

Volume necessário

- 1000 ml

Preservação da amostra

- ácido clorídrico concentrado até pH < 2,0

- refrigerar a 4°C no escuro

Prazo para análise

IV -Materiais e equipamentos

- 1) Bloco digestor para determinação de óleos e graxas;
- 2) Bomba à vácuo;
- 3) Balança analítica;
- 4) Estufa a 105°C;
- 5) Dessecador;
- 6) Kitassato de 2 litros;
- 7) Kitassato 500 mL;
- 8) Pinça metálica;
- 9) Funil de Buckner;
- 10) Papel de filtro de 11 cm de diâmetro (tipo Whatman 40);
- 11) Tecido de Musseline;
- 12) Proveta de 100 mL;
- 13) Balão volumétrico de 1 litro;
- 14) Lã de vidro;
- 15) Cartucho de celulose;
- 16) Becker de 100 mL;
- 17) Becker para amostra;
- 18) Bastão de vidro (bagueta);
- 19) Pisseta;
- Copos de vidro.

V –Reagentes

- 20) Ácido clorídrico concentrado (usar 1 mL do ácido para cada 80 mL da amostra).
- 21) Suspensão de sílica ou Terra de Diatomácea (concentração 10 g/L em água destilada), utilizada como auxiliar de filtração.
- 22) n-Hexano.

VI - Procedimento experimental

- 1) Os copinhos de vidro deverão permanecer na estufa à 105°C durante 2 horas para secagem. Em seguida colocá-los no dessecador até atingir a temperatura ambiente. Pesá-los em balança analítica.
- 2) Conectar o funil de Buckner no Kitassato de 2 litros e este à linha de vácuo, usando o Kitassato de 500mL como sistema de segurança (intermediário);
- 3) Preparação do filtro de papel/tecido de musseline: em um funil de Buckner colocar o tecido de musseline, e sobre este o papel de filtro. Umedece-los com água destilada, usando uma pisseta;
- 4) No sistema a vácuo montado, passar pelo funil de Buckner 100 mL de suspensão auxiliar de filtração e em seguida lavar o filtro com 1 litro de água destilada. Aplicar o vácuo até esgotar a água pelo filtro;
- 5) Colocar um volume de amostra representativa no Becker e acidificá-la na proporção 1 mL/80 mL, em seguida filtre a amostra aplicando o vácuo;
- 6) Com a pinça enrolar o filtro + tecido e transferi-los para o cartucho de celulose. Limpar o Becker que continha a amostra acidificada e o funil, usando pedaços de papel de filtro umedecidos com solvente (n-hexano), tomando cuidado para remover todo o filme formado pelos óleos e graxas presentes, coletando todo o material sólido existente. Colocar todos os pedaços de papel no cartucho de celulose;
- 7) Tampar o cartucho usando lã de vidro, e coloca-lo em um Becker de 100 mL;
- 8) Secar o conjunto a 105 °C por 30 minutos (tempo recomendado para a análise, porém, em aula o tempo será de 15 min.);**
- 9) Encaixar o cartucho no circuito do bloco digestor;
- 10) Ligar a água para alimentar os condensadores;
- 11) Com uma proveta medir 120 mL de n-hexano e colocar no copinho;
- 12) Encaixar os copinhos no bloco digestor, fechando o sistema. O bloco digestor deverá ser programado para atingir a temperatura de 110 °C;
- 13) Mergulhar lentamente o cartucho no n-hexano quando o solvente estiver em ebulição (~ 110 °C);

- 14) Deixar o cartucho imerso durante 30 minutos (**tempo recomendado para a análise, porém, em aula o tempo será de 15 min.**) a temperatura de 110° C;
 - 15) Suspender o cartucho, mantendo o sistema aberto por 1 hora e 30 minutos (**tempo recomendado para a análise, porém, em aula o tempo será de 30 min.**);
 - 16) Fechar o sistema para recuperação de n-hexano, programando a temperatura para 135 °C;
 - 17) Retirar os copinhos do circuito e leva-los para estufa à 105°C, por 30 minutos;
 - 18) Colocar os copinhos no dessecador até atingir a temperatura ambiente, pesá-los em balança analítica.
- O solvente recuperado deve ser retirado do sistema com auxílio de um béquer de 500 mL, usando luvas para proteção a alta temperatura.
- Armazenar o solvente recuperado em frasco de vidro rotulado com a informação de “Solvente recuperado”.

VII - Cálculos

$$\text{mg de óleo e graxas/L} = \frac{(A - B) \times 1.000}{V}$$

onde: A = peso do copinho após a destilação da amostra, em gramas,
 B = peso do balão vazio (mais pérola de vidro), em gramas,
 V = volume da amostra, em litros.

Questões para serem respondidas no relatório

- 1) Explique o que são “Óleos e graxas”, qual a origem destes em águas naturais? Qual a consequência da presença destas substâncias em corpos d’água?
- 2) Quais são os principais métodos para a determinação de “Óleos e graxas”? Explique.
- 3) Quais os interferentes da Determinação de Óleos e graxas?

4ª. EXPERIÊNCIA: DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS OU SÓLIDOS: SÉRIE COMPLETA

Introdução

Todos os contaminantes presentes na água, com exceção dos gases dissolvidos, contribuem para a carga de sólidos. Por esta razão, os sólidos são analisados separadamente antes de se apresentar os diversos parâmetros de qualidade da água.

De modo simplificado, os sólidos podem ser classificados de acordo com:

- suas características físicas (tamanho e estado):
 - Suspensos ($1 \mu\text{m} \leq \text{tamanho} \leq 10^3 \mu\text{m}$);
 - Coloidais ($10^{-3} \mu\text{m} \leq \text{tamanho} < 1 \mu\text{m}$);
 - Dissolvidos ($10^{-6} \mu\text{m} \leq \text{tamanho} < 10^{-3} \mu\text{m}$).

A divisão dos sólidos por tamanho é sobretudo uma divisão prática. Por convenção, diz-se que as partículas de menores dimensões, capazes de passar por um papel de filtro de tamanho especificado correspondem aos *sólidos dissolvidos*, enquanto que as de maiores dimensões, retidas pelo filtro são consideradas *sólidos em suspensão*. A rigor os termos *filtráveis* e *não-filtráveis* são mais adequados.

Na faixa intermediária situam-se os *sólidos coloidais*, de grande importância no tratamento de água, mas de difícil identificação pelos métodos simplificados de filtração em papel. Assim, nos resultados das análises de água, a maior parte dos sólidos coloidais acabam sendo considerados como sólidos dissolvidos e o restante, como sólidos em suspensão.

- suas características químicas: - voláteis;
 - fixos ou não voláteis.

Ao submeter os sólidos à uma temperatura elevada (550°C), a fração orgânica é volatilizada, permanecendo após combustão apenas a fração inorgânica. Os *sólidos voláteis* representam portanto uma estimativa da matéria orgânica nos sólidos, ao passo que os *sólidos não voláteis* (fixos) representam a matéria inorgânica ou mineral.

- sua decantabilidade: - em suspensão sedimentáveis;

- em suspensão não-sedimentáveis.

De uma maneira simplificada, consideram-se como sólidos sedimentáveis aqueles de densidade maior que a da água, que sejam capazes de sedimentar por ação da força da gravidade em um determinado período de tempo, quando o sistema está em repouso. Os valores podem ser determinados e quantificados em relação ao seu volume (mL/L) através do cone Imhoff ou peso (mg/L), sendo o primeiro denominado de teste volumétrico e o segundo de gravimétrico. A fração que não se sedimenta representa os sólidos não-sedimentáveis (usualmente não expressos nos resultados da análise).

A quantidade e a natureza dos sólidos nas águas variam muito. Águas com alto teor de sólidos suspensos podem prejudicar as características físicas tornando-a imprópria para usos como o de recreação. Como já exposto, em águas de abastecimento, os sólidos ocorrem, em geral, na forma dissolvida constituindo-se na sua maior parte por sais inorgânicos, como carbonatos, bicarbonatos, cloretos, sulfatos, pequenas quantidades de ferro, magnésio e outros. Esses sólidos podem afetar a qualidade da água adversamente de várias maneiras, conferindo características químicas e físicas como cor, turbidez, sabor, odor, dureza, toxicidade. Águas com alto teor de sólidos dissolvidos geralmente afetam a potabilidade podendo induzir reações fisiológicas desfavoráveis no consumidor mesmo em baixas concentrações. Além disso, águas altamente mineralizadas são também impróprias, para diversas aplicações industriais. Por estas e tantas outras razões, a concentração de sólidos bem como outros parâmetros são controlados pelos padrões de qualidade que regulamentam de uma forma generalizada e conceitual a qualidade desejada para a água em função do uso previsto para a mesma.

Em termos práticos, há três tipos de padrões de interesse direto para a Engenharia Ambiental no que se refere à qualidade da água:

- Padrões de lançamento no corpo receptor;
- Padrões de qualidade do corpo receptor;
- Padrões de qualidade para determinado uso imediato como padrões de potabilidade, irrigação.

A Resolução CONAMA nº 357 de 2005 tem como principal objetivo preservar a qualidade no corpo d'água e apresenta para isso os padrões de qualidade dos corpos receptores e os padrões para o lançamento de efluentes nos corpos d'água. Segundo os padrões de qualidade dos corpos receptores a concentração limite de sólidos dissolvidos é de 500 mg/L para as classes 1, 2 e 3, águas passíveis de uso para abastecimento.

O padrões de potabilidade estão diretamente associados à qualidade da água fornecida ao consumo humano e foram estabelecidas pela Portaria nº 518 de 2004, pelo Ministério da Saúde. A concentração máxima desejável de sólidos totais é de 500 mg/L sendo a concentração permissível de 1500 mg/L. O valor máximo permissível para a concentração de sólidos totais dissolvidos é de 1000 mg/L.

Dentre as várias características das águas residuais, os sólidos constituem um dos principais elementos, uma vez que sua determinação possibilita o dimensionamento de várias etapas de uma estação de tratamento de águas residuárias (ETE). O conhecimento das concentrações de partículas de tamanho acima da faixa de 0,1 a 0,4 mm é ponto fundamental para o dimensionamento da caixa de areia logo na entrada da ETE, onde se remove o material constituído basicamente de areia proveniente da lixiviação do solo, lavagem de pisos, infiltração, etc. Da mesma forma, o dimensionamento das câmaras de decantação e dos decantadores secundários está diretamente relacionado à concentração de sólidos sedimentáveis e voláteis, respectivamente.

Uma vez estabelecida a ETE, a determinação de sólidos permite o controle da qualidade das operações e processos durante o tratamento. Assim, o conhecimento da fração de sólidos voláteis apresenta particular interesse nos processos de lodos ativados e oxidação total para se estimar a quantidade de matéria orgânica tomando parte no processo e nos exames do lodo de esgoto para se estimar sua estabilidade biológica.

Definições

“Sólidos Totais” é o termo aplicado ao resíduo de material permanecido no recipiente após a evaporação de uma amostra e subsequente secagem em estufa à temperatura de 103 a 105°C, até peso constante. Sólidos totais incluem “ sólidos suspensos totais”, a porção total de sólidos retida por um filtro e “ sólidos dissolvidos totais”, a porção que passa através de filtro.

O tipo de filtro a ser utilizado, o tamanho do poro, porosidade, área, espessura do filtro e natureza física, tamanho de partícula e volume da amostra a ser depositado no filtro são os principais fatores que afetam a separação dos sólidos suspensos dos dissolvidos. “Sólidos dissolvidos” é a porção de sólidos que passa através do filtro com tamanho nominal dos poros igual a 2,0 µm (ou menor) sob condições específicas. “Sólidos suspensos” é a porção retida no filtro.

“Sólidos fixos” é o termo aplicado ao resíduo total, suspenso, ou dissolvido dos sólidos, após aquecimento para secagem por um tempo e temperatura específicas (550°C por uma hora). O peso perdido por ignição (combustão) é chamada de “sólidos voláteis”. A rigor, determinações de sólidos fixos e voláteis não se distinguem entre matéria inorgânica e orgânica pois a perda na ignição não é limitada à matéria orgânica. Ela

inclui perdas devido a decomposição ou volatilização de alguns sais minerais. Melhor caracterização de matéria orgânica pode ser feita por testes como carbono orgânico total.

“Sólidos sedimentáveis” é o termo aplicado ao material em suspensão de densidade maior que a da água, que por ação da força da gravidade sedimenta dentro de um período definido quando o sistema está em repouso. Pode incluir material flutuante ou instável dependendo da técnica.

As faixas de variação e os valores típicos das concentrações e contribuição per capita de sólidos de um esgoto doméstico bruto de composição média podem ser encontradas na literatura.

II - Técnica de coleta e preservação

a) Resíduos sedimentáveis

Tipo de frasco:

- vidro, polietileno, polipropileno.

Volume necessário:

- 1000 ml

Preservação da amostra:

- 24 horas

b) Resíduos Totais, Filtráveis, Não Filtráveis, Fixos e Voláteis

Tipo de frasco:

- vidro, polietileno, polipropileno

Volume necessário para análise:

- 1000 ml

Preservação da amostra:

- refrigerar à 4°C

Prazo para análise:

- 7 dias

III - Materiais e equipamentos

- Cone de IMHOFF
- Cápsula de porcelana
- Forno Mufla para ignição em temperatura à $550 \pm 50^\circ\text{C}$
- Provetta 100 ml
- Banho Maria
- Dessecador
- Estufa para temperaturas de 103 à 105°C
- Pisseta
- Balança de precisão 0,1mg
- Bomba de vácuo
- Kitassato de 1000 ml
- Kitassato de 500 ml
- Sistema de filtração tipo Milipore
- Filtro de fibra de vidro (tipo WHATMAN GF/C)

IV - Interferentes

- volátil
- Durante o processo de evaporação pode ocorrer perda de material
 - Há decomposição de compostos orgânicos
 - Presença de óleos e graxas
 - Imprecisão na pesagem, devido ao material não estar bem seco
 - Perda de material devido à ignição

V - Método de ensaio

1.a. - Determinação de sólidos totais à 103 - 105°C

1 - Secar uma cápsula de porcelana, em forno mufla à 550°C, por uma hora, esperar que a cápsula esfrie e colocá-la no dessecador até atingir e a temperatura ambiente e pesá-la em balança analítica.

2 - Transferir para a cápsula 100 ml (medida em proveta) de uma porção homogênea da amostra. Lave a proveta com um pouco de água destilada, afim de retirar todo o material que fica aderido a parede da proveta, e despeje esse conteúdo na cápsula.

3 - Levar a cápsula ao banho-maria até que a amostra seque.

4 - Levar a cápsula à estufa a 103° - 105°C, durante uma hora.

5 - Esfriar a cápsula mais resíduo, no dessecador e pesar o conjunto em balança analítica.

1.b. - Determinação de Sólidos totais fixos

Após a pesagem da cápsula (item a-5), levá-la ao forno mufla à 550 ± 50°C, durante uma hora. Esfriar a cápsula no dessecador e pesá-la.

1.c. - Determinação de sólidos totais voláteis

É a porção de resíduo (matéria orgânica) que se perde na ignição da amostra à 550 ± 50°C (item b).

2.a. - Determinação de sólidos suspensos totais

1 - Calcinar o filtro de fibra de vidro (WHATMAN GF/C), em forno mufla, durante uma hora à 550 ± 50°C, esfriar no dessecador e pesá-lo em balança analítica 0,1 mg.

2 - Colocar o filtro no suporte apropriado (Milipore), e conectá-lo ao kitassato e ao sistema de vácuo.

3 - Filtrar uma quantidade de amostra conhecida, homogênea, aplicando o vácuo, considerando encerrada a operação quando ocorre o entupimento do filtro. Anotar o volume filtrado. Lavar o filtro três vezes com 10 ml de água destilada.

4 - Secar o filtro em estufa por uma hora à 103 - 105°C, esfriar no dessecador e pesá-lo em balança analítica 0,1 mg.

2.b. - Determinação de sólidos suspensos fixos

Após a secagem em estufa e a pesagem do filtro (item 2 a 4), levar o filtro ao forno mufla para ignição à 550 ± 50°C, por uma hora. Esfriar o conjunto no dessecador e pesá-lo em balança analítica 0,1 mg.

2.c. - Determinação de sólidos suspensos voláteis

É a porção do resíduo (matéria orgânica) que se perde após a ignição, à 550 ± 50°C.

3 - Determinação de sólidos sedimentáveis

1 - Agitar bem a amostra e despejá-la no cone de IMHOFF, até a marca de 1000 ml.

2 - Deixar sedimentar por 45 minutos. Após passar o bastão de vidro, cuidadosamente, pelas paredes do cone, deixando-o em repouso por mais 15 minutos. Após os 15 minutos, fazer a leitura, que dá diretamente a quantidade de sólidos sedimentáveis em ml/l.

VI - Cálculos

1.a. - Sólidos Totais (ST)

$$ST = \frac{(A - B) \times 1000}{Vol} (mg / l)$$

onde: A = peso da cápsula mais resíduo seco à 103°C, em g.

B = peso da cápsula vazia, em g.

Vol = volume da amostra, em litros.

1.b. - Sólidos Totais Fixos (STF)

$$STF = \frac{(C - B) \times 1000}{Vol} (mg / l)$$

onde: C = peso da cápsula mais sólidos, após ignição à 550 °C, em g.

B = peso da cápsula, seca e limpa, em g.

Vol = volume da amostra, em litros.

1.c. - Sólidos Totais Voláteis (STV)

$$STV = ST - STF (mg / l)$$

2.a. - Sólidos Suspensos Totais (SST)

$$SST = \frac{(D - F) \times 1000}{Vol} (mg / l)$$

onde: D = peso do filtro mais sólidos, em g.

F = peso do filtro seco e limpo, em g.

Vol = volume da amostra em litros.

2.b. Sólidos Suspensos Fixos (SSF)

$$SSF = \frac{(E - F) \times 1000}{Vol} (mg / l)$$

onde: E = peso do filtro mais sólidos após ignição à 550 °C, em g.

F = peso do filtro seco e limpo, em g.

Vol = Volume da amostra, em litros.

2.c. - Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

$$SSV = SST - SSF (mg / l)$$

3.a. - Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)

$$SDT = ST - SST (mg / l)$$

3.b. - Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF)

$$SDF = STF - SSF (mg / l)$$

3.c. - Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV)

$$SDV = STV - SSV (mg / l)$$

Questões para serem respondidas no relatório

- 1) Explique o que são sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis, sólidos sedimentáveis, classifique os sólidos de acordo com:
 - a. Suas características físicas;
 - b. Suas características químicas;
 - c. Sua decantabilidade.
- 2) Quais são as conseqüências de um efluente industrial com alto teor de sólidos?
- 3) Quais são os interferentes da análise de resíduos sólidos?
- 4) Explique como se determina o teor de sólidos orgânicos e inorgânicos numa amostra de efluente coletada?

5ª. EXPERIÊNCIA: DETERMINAÇÃO DA SÉRIE DO NITROGÊNIO

I – Introdução

O nitrogênio é constituinte natural de proteínas, clorofila e vários outros compostos biológicos, podendo também ser encontrado em despejos domésticos, despejos industriais, excrementos de animais e em fertilizantes. O nitrogênio altera-se entre várias formas e estados de oxidação, sendo as de maior interesse, em ordem decrescente do estado de oxidação, nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amônia (NH_3 ou NH_4^+) e nitrogênio orgânico (dissolvido ou em suspensão).

O *nitrogênio orgânico* e a *amônia* podem ser determinados juntos e são referidos como “Nitrogênio de Kjeldahl”, o termo que reflete a técnica usada para suas determinações. Nitrogênio orgânico inclui matéria natural (proteínas, peptídios, ácidos nucleicos, uréia) e numerosos compostos orgânicos sintéticos. A *amônia* está naturalmente presente em águas superficiais e águas residuárias. Ela é produzida largamente pela amonificação de nitrogênio orgânico e pela hidrólise da uréia. Em algumas estações de tratamento de água, a amônia é acrescentada para reagir com o cloro formando cloro residual combinado, as cloraminas. *Nitrato* geralmente ocorre em pequenas quantidades em águas superficiais, mas podem alcançar altos níveis em algumas águas subterrâneas. Em excesso, ele contribui para a formação de uma doença conhecida como *metahemoglobinemia* (síndrome do bebe azul). *Nitrito* é um estado de oxidação intermediário do nitrogênio, obtido tanto da oxidação da amônia a nitrato como da redução do nitrato. Sua oxidação ou redução pode ocorrer tanto em estações de tratamento de esgoto, em sistemas de distribuição de água e em águas naturais. Ele é usado como inibidor corrosivo em processos industriais de água.

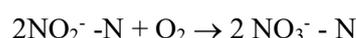
A fonte de nitrogênio orgânico é o material produzido após a hidrólise química: aminoácidos, açúcares aminados, aminas e peptídios, como também o material proveniente da endogenia dos microrganismos. O processo de *amonificação* consiste na transformação de nitrogênio orgânico em amônia, na forma de íon (NH_4^+) ou livre (NH_3), por intermédio de bactérias heterotróficas. Tanto o processo de hidrólise como de amonificação tem início no sistema de coleta e interceptação fazendo com que a amônia já se encontre presente no esgoto afluente à estação de tratamento.

Em seguida, a amônia é transformada em nitritos e estes em nitratos, fenômeno denominado de *nitrificação*. Neste processo, os microrganismos envolvidos são *autótrofos quimiossintetizantes*, isto é, utilizam o gás carbônico como fonte de carbono e como fonte de energia química a amônia. Estes microrganismos autotróficos são encontrados com freqüência nos processos de tratamento biológico aeróbio.

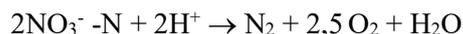
A transformação da amônia em nitritos é realizada por bactérias do gênero *Nitrosomonas*, de acordo com a seguinte reação:



Já a oxidação dos nitritos a nitratos dá-se principalmente pela atuação de bactérias do gênero *Nitrobacter*, segundo a seguinte reação:



Em condições anóxicas (ausência de oxigênio, mas presença de nitrato), os nitratos são utilizados por microrganismos heterotróficos como o aceptor de elétron, em substituição ao oxigênio. Este processo é chamado de *desnitrificação*, onde o nitrato é reduzido a nitrogênio gasoso, segundo a seguinte reação:



Na nitrificação ocorre o consumo de oxigênio livre, demanda nitrogenada, e a liberação de H^+ , consumo de alcalinidade do meio com possível redução de pH. Já no processo de desnitrificação ocorre economia de oxigênio e consumo de H^+ , ou seja, aumento da capacidade tampão do meio.

Do ponto de vista de análises, pode-se definir as formas de nitrogênio como:

- ✓ **Nitrogênio Total: nitrogênio orgânico + amônia + nitrito + nitrato;**
- ✓ **Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK): nitrogênio orgânico + amônia;**
- ✓ **Nitrogênio orgânico: proteínas, aminoácidos e uréia;**
- ✓ **Nitrogênio amoniacal: $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$;**
- ✓ **Nitrito NO_2^- ;**
- ✓ **Nitrato NO_3^- .**

Observação: Em laboratório, determina-se o Nitrogênio Total Kjeldahl, o Nitrogênio Amoniacal, o Nitrito e o Nitrato.

Segundo a Resolução CONAMA nº 357 de 2005, os padrões de qualidade para os corpos d'água das diversas classes encontram-se definidos em concentrações máximas permitidas para cada espécie nitrogenada.

OBJETIVO DAS ANÁLISES:

O objetivo em se determinar amônia, nitrogênio orgânico, nitrato e nitrito é que o nitrogênio é um componente de grande importância em termos de geração e controle de poluição das águas, devido aos seguintes aspectos:

- ✓ o nitrogênio é um elemento indispensável para o crescimento de algas podendo levar ao fenômeno de eutrofização de lagos e represas;
- ✓ a conversão de amônia a nitrito e este a nitrato implica no consumo de oxigênio livre do curso d'água (o que pode afetar a vida aquática);
- ✓ amônia livre é tóxica aos peixes;
- ✓ associa-se o nitrato à doença conhecida como metahemoglobinemia (síndrome do bebe azul);
- ✓ O nitrogênio é uma fonte para o crescimento dos microrganismos responsáveis pelo "Tratamento de Esgotos";
- ✓ Em um corpo d'água, a determinação da forma predominante do nitrogênio pode fornecer informações sobre o estágio de poluição, Tabela 01.

TABELA 01 – Distribuição relativa das formas de nitrogênio segundo distintas condições (FONTE: Von Sperling, 1996).

Condição	Forma predominante de nitrogênio
Esgoto Bruto	Nitrogênio orgânico, amônia
Poluição recente em curso d'água	<i>Nitrogênio orgânico, amônia</i>
Poluição média em curso d'água	<i>Orgânico, amônia, nitrito e nitrato</i>
Poluição remota em curso d'água	<i>Nitrato</i>
Efluente de tratamento sem nitrificação	<i>Amônia</i>
Efluente de tratamento com nitrificação	<i>Nitrato</i>
Efluente nitrificado e desnitrificado	<i>Concentração mais reduzida de todas as formas de nitrogênio</i>

**5^A. EXPERIÊNCIA: DETERMINAÇÃO DE NITRITO EM ÁGUAS
MÉTODO DA SULFANILAMIDA E
N- (1-NAFTIL) ETILENODIAMINA (Parte 1) – Método No. 965 – DR2000**

I . Introdução

Das formas bioquimicamente interconvertíveis do ciclo do nitrogênio, as que tem maior interesse no estudo da água e de águas residuárias são o nitrato, o nitrito, a amônia e o nitrogênio orgânico.

Nitrito é uma forma intermediária do nitrogênio, que pode resultar tanto da oxidação da amônia pelos Nitrosomonas em condições aeróbias, como da redução de nitratos em condições anaeróbias. Dificilmente a concentração de nitritos em águas naturais ou em águas residuárias passa de 1 mg/L, e em geral as águas naturais tem menos de 0,1 mg/L. Sendo o nitrito um redutor muito empregado no abastecimento industrial, como inibidor, pode vir a contaminar cursos d'água.

II - Técnica de coleta e preservação

Tipo de frasco

- vidro, polietileno, polipropileno

Volume necessário para análise

- 200 mL

Preservação da amostra

- refrigerar a 4°C

Prazo para análise

- 24 horas

III - Materiais, equipamentos e reagentes

- Proveta de 50 mL com tampa de p.p;
- Becker 300 mL;
- Balões volumétricos;
- Pipetas volumétricas ;
- Funil de vidro;
- Bagueta;
- Espectrofotômetro, para uso a 540 nm.
- Membrana filtrante, 0,45 µm.
- Papel de filtro, Whatman 41.

Reagentes

Suspensão de Hidróxido de Alumínio: dissolver 125g de sulfato de alumínio e potássio, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ p.a., ou sulfato de alumínio e amônio, $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, p.a., em um litro de água destilada isenta de nitritos. Aquecer a 60°C e adicionar 55 mL NH_4OH conc., lentamente e com agitação. Deixar a mistura em repouso por 1 hora, transferir para um becker de 2 litros, e lavar o precipitado várias vezes por adição de água destilada isenta de nitritos, misturar e deixar decantar. Remover o máximo de sobrenadante possível, restando a solução concentrada.

Reagente Sulfanilamida: dissolver 5g de $4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$, p.a., em uma mistura de 50 mL de HCl conc. e 300 mL de água destilada. Diluir a 500 mL com água destilada. Estável por alguns meses.

Solução de Dicloreto de N-(1-naftil) Etilenodiamina: dissolver 500 mg de $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{HN} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot 2 \text{HCl}$, p.a., em água destilada. Guardar em frasco ambar, descartar se aparecer coloração marrom intensa. Solução estável por 1 mês.

Solução de Permanganato de Potássio 0,05N, padronizada: dissolver 1,6 g de KMnO_4 , p.a., em 1000 mL de água destilada. Aquecer até a fervura e manter à temperatura pouco inferior à da ebulição por 1 hora. Filtrar por lã de vidro. Transferir o filtrado para o frasco ambar de tampa esmerilhada, lavado com solução sulfocrômica. Refiltrar e padronizar novamente se aparecer depósito de MnO_2 .

Padronização:

Pesar 3 porções de 100 a 200 mg de oxalato de sódio anidro, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, p.a., e colocar em beckers de 400 mL;

Adicionar a cada becker 100 ml de água destilada, e mexer para dissolver o oxalato;

Adicionar a cada becker 10 mL de solução H_2SO_4 1+1 e aquecer imediatamente a $90 - 95^\circ\text{C}$;

Titular cada becker com a solução de permanganato, com agitação, até que se forme a cor rosa clara do ponto final, que persista por pelo menos 1 minuto. Ter o cuidado de não deixar a temperatura baixar a menos de 85°C .

Efetuar prova em branco com água destilada.

Para cada solução de oxalato.

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{g\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{(A - B) \cdot 0,06701}$$

onde:

A = mL da solução de KMnO_4 gastos na titulação

B = mL da solução de KMnO_4 gastos na titulação da prova em branco

A normalidade da solução será a média aritmética dos valores obtidos.

Solução Oxalato de Sódio 0,05N, padrão primário: dissolver 3,350 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, p.a., padrão primário, em água destilada. Completar para 1000 mL em balão volumétrico.

Solução estoque de Nitrito, padronizada: dissolver 1,232 g de NaNO_2 , p.a., (que permaneceu em dessecador por 24 horas) em água destilada. Diluir a 1000 mL em balão volumétrico. manter o frasco bem fechado.

Padronização:

Pipetar 50 mL de solução de Permanganato de Potássio 0,05 N, 5 mL de Ácido Sulfúrico conc. e 50 mL de solução-estoque de nitrito em um erlenmeyer de 250 mL, tendo o cuidado de imergir a pipeta contendo nitrito no líquido.

Misturar e aquecer a $70 - 80^\circ\text{C}$ em chapa elétrica.

Adicionar solução de oxalato de sódio 0,05 N padrão em porções de 10 ml, até desaparecer a cor do permanganato de potássio.

Titular o excesso de oxalato de sódio com solução de permanganato de potássio até o ponto final rosa claro.

Efetuar prova em branco com água destilada.

$$\text{mg / L NO}_2 \text{ em N} = \frac{[(B \times C) - (D \times E)]}{V}$$

onde:

B = volume total da solução de permanganato de potássio 0,05N
padrão empregada;

C = volume da solução de permanganato de potássio empregada;

D = volume total da solução de oxalato empregado;

E = normalidade da solução de oxalato empregada;

V = volume de solução-estoque de nitrito.

Solução intermediária de Nitrito: diluir um volume

$$V \text{ (mL)} = \frac{12,5}{\text{mg / L NO}_2 \text{ em N da solução - estoque}}$$

de solução-estoque padronizada a 250 mL em balão volumétrico, com água destilada isenta de nitritos. 1,00 mL = 50 µg NO₂ em N. Preparar diariamente e guardar em geladeira.

Solução Padrão de Nitrito: diluir 10,00 mL da solução intermediária de nitrito a 1000 mL em balão volumétrico, com água destilada. Preparar 2 litros 1,00 mL = 0,500 µg NO₂ em N. Preparar diariamente.

IV - Interferentes

- Material em suspensão interfere, e é removido por filtração através de membrana de 0,45 µm.

- A cor interfere, e é removida por tratamento com hidróxido de alumínio.

- A alcalinidade interfere quando superior a 600 mg/L (600ppm). A interferência é eliminada através do ajuste de pH.

- Oxidantes e redutores, em geral interferem.

V - Método de Ensaio

- Se a amostra apresentar material em suspensão, filtrar 200 mL através de filtro de 0,45 µm, e utilizar 50 mL do filtrado ou um volume diluído a 50 mL;

- Se a amostra apresentar cor e turbidez clarificar pela adição de 2 mL de hidróxido de alumínio a 100 mL de amostra, e filtrar por papel filtro. Desprezar a primeira porção do filtrado;

- Numa proveta com tampa colocar 50 ml de amostra (ou amostra filtrada, ou clarificada), ou volume menor diluído a 50 mL;

- Adicionar 1 mL de reagente de sulfanilamida;

- Esperar 2 a 8 minutos, **adotar 5 min.**;

- Adicionar 1 mL de dicloreto de N - (1-naftil) etilenodiamina;

- Entre 10 minutos e 2 horas após a adição, fazer a leitura no espectrofotômetro a 540 nm. **Adotar 10 min.**

- fazer o **Branco**, utilizando água destilada e repetindo o procedimento executado para a amostra. O **Branco** será utilizado para “zerar” o espectrofotômetro.

VI - Construção da Curva de Calibração

- Preparar soluções-padrão de várias concentrações de nitrito, fazendo diluições da solução padrão em balão volumétrico conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Soluções-padrão para a curva de calibração do nitrito.

Concentração de NO ₂ em N , mg/L	Volume de solução -padrão a elevar a 1000 mL com água destilada isenta de nitritos, mL
0 (branco)	0
0,01	20
0,03	60
0,05	100
0,07	140
0,09	180
0,10	200

- Tratar cada uma destas soluções-padrão conforme tratamento da amostra, empregando a solução padrão de concentração 0 mgN/L em NO₂ para ajustar o espectrofotômetro em absorbância zero.

- Construir uma curva: Absorbância x mgN/L em NO₂, utilizando papel milimetrado. A partir da curva-padrão elaborar uma tabela (Absorbância x mgN/L em NO₂).

- A curva de calibração vale para um determinado aparelho, e deve ser feita nova curva cada vez que forem preparados ou utilizados novos reagentes ou for feita alguma alteração no aparelho.

VII - Cálculos

Leitura direta em mgN/L em NO₂.

5^A. EXPERIÊNCIA: DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS
MÉTODO DO ÁCIDO FENOLDISSULFÔNICO (Parte 2)
Curva Padrão Inserida: DR 2000; Método no. 952.

I - Introdução

O nitrato ocorre em quantidades pequenas em águas superficiais, e pode atingir níveis elevados em águas subterrâneas. Nas águas residuárias em geral é encontrado pouco nitrato, exceção feita aos efluentes do tratamento biológico, em que se encontra até 50 mg/L de nitrato. Águas de abastecimento contendo quantidades excessivas de nitrato podem ser causadoras de metahemoglobinemia nas crianças, por isso o limite estabelecido para nitratos neste tipo de água é de 45 mg/L sob forma de NO_3^- , ou 10 mg/L sob forma de nitrogênio.

Antes do desenvolvimento das análises bacteriológicas, as determinações das várias formas de nitrogênio eram feitas para verificar a qualidade sanitária das águas, em conjunto com a determinação de cloretos. Concentrações elevadas de nitrogênio orgânico e de amônia são indicativas de poluição recente, enquanto que concentração elevada de nitrato considera-se devida a poluição mais antiga.

O conhecimento da concentração de nitratos, bem como das outras formas de nitrogênio, é empregado na verificação do grau de oxidação em rios e estuários e na avaliação dos níveis de purificação obtidos em processos biológicos de tratamento.

II Técnica de coleta e preservação

Tipo de frasco:

- Vidro, polietileno e polipropileno;

Volume necessário:

- 300 mL;

Preservação da amostra:

- adicionar ácido sulfúrico concentrado até $\text{pH} < 2$;
- usar pipeta;
- usar papel indicador de pH;
- refrigerar a 4°C .

Prazo para análise:

- 24 horas.

III - Materiais, equipamentos e reagentes

- Baguetas de vidro;
- Cápsulas de porcelana de 100 mL;
- Provetas de 100 mL com tampa de p.p. ou balões volumétricos de 100 mL;
- Pipetas graduadas de 5 e 10 mL;
- Papel de filtro, Whatman ou similar, diâmetro de 11 cm;
- Espectrofotômetro, para uso a 410 e a 480 nm.

Reagentes

Hidróxido de amônio, NH₄OH, conc., p.a.

Suspensão de hidróxido de alumínio:

- Dissolver 125g de sulfato de alumínio e potássio, AlK(SO₄)₂ . 12 H₂O, p.a., ou sulfato de alumínio e amônio, AlNH₄(SO₄)₂ . 12 H₂O p.a., em 1 litro de água destilada.

- Aquecer a 60°C e adicionar 55 ml de hidróxido de amônio conc., lentamente e com agitação. Deixar a mistura em repouso por 1 hora, transferi-la para um becker de 2 litros, e lavar o precipitado várias vezes por adição de água destilada e decantação, até que os testes indiquem ausência de amônia, cloreto, nitrito e nitrato. Remover o máximo de sobrenadante possível, restando a solução concentrada.

Solução de hidróxido de sódio 1N: dissolver 40g de NaOH, p.a., em água destilada e diluir a 1 litro em balão volumétrico.

Solução de ácido sulfúrico 1N: diluir 30 mL H₂SO₄, conc., p.a., densidade 1,84, a 1 litro com água destilada.

Solução padrão de sulfato de prata: dissolver 4,40g Ag₂SO₄, p.a., em água destilada e diluir a 1000 mL em balão volumétrico.

Reagente ácido fenoldissulfônico: dissolver 25g de fenol branco, C₆H₅OH, p.a., em 150 mL de ácido sulfúrico conc.. Adicionar cuidadosamente 75 mL de ácido sulfúrico fumegante (15% de SO₃ livre), misturar bem com uma bagueta de vidro e aquecer em banho-maria durante 2 horas.

Solução-estoque de nitrato: dissolver 721,8 mg nitrato de potássio anidro, KNO₃, p.a., em água destilada e diluir a 1000 mL em balão volumétrico. A solução assim preparada contém 100 mg/L em N.

Solução-padrão de nitrato: diluir 20 mL da solução-estoque de nitrato a 1000 mL com água destilada, em balão volumétrico.

Solução de permanganato de potássio 0,1N: dissolver 316 mg KMnO₄, p.a., em água destilada e diluir a 100 mL.

Solução peróxido de hidrogênio : elevar 10 mL de H₂O₂, 30% , p.a., a 100 mL com água destilada.

IV - Interferentes

- A cor interfere quando superior a 10, e é eliminada tratando a amostra com suspensão de hidróxido de alumínio;

- Os nitritos interferem quando em concentração superior a 0,2 mg/L, são eliminados por oxidação por permanganato de potássio;

- Cloretos interferem quando em concentração superior a 10 mg/L, sua interferência é minimizada através da precipitação com sulfato de prata.

V – Procedimento experimental

- Medir o volume de 100 mL de amostra em uma proveta,.
- Adicionar 5 gotas de H₂SO₄ 1N;
- Juntar 1 mL de água oxigenada;
- Neutralizar com 5 gotas de NaOH 1N;
- Transferir todo o volume para uma cápsula de porcelana, e evaporar até secar em banho-maria;
- Adicionar sobre o resíduo 2 mL de ácido fenoldissulfônico tritar com a bagueta, para misturar bem o resíduo com o reagente e dissolver todo o resíduo;
- Adicionar então 10-20 mL de água destilada e, com agitação e lentamente, 6-7 mL de hidróxido de amônio
- Transferir todo o volume frio para uma proveta com tampa de p.p de 100 mL, filtrando se necessário, diluir até a marca com água destilada, tampar e misturar bem;
- Transferir a solução para a cubeta e fazer a leitura no espectrofotômetro a 410 nm (para concentrações de até 2 mg/L) ou a 480 nm (para concentrações de até 12 mg/L);
- Preparar prova em **Branco**, utilizando água estilada em lugar da amostra e utilizá-la para ajustar o aparelho em absorvância zero.

VI - Construção da curva-padrão

- Preparar soluções-padrão de várias concentrações de nitratos, fazendo diluições da solução-padrão em balão volumétrico, conforme a Tabela 01.

Tabela 01 - Soluções-padrão de várias concentrações de nitratos.

Concentração de N em NO ₃ (mg/L)	Volume de solução padrão a elevar a 100 ml com água destilada (ml)
0 (branco)	0
0,02	1,0
0,05	2,5
0,10	5,0
0,14	7,0
0,20	10,0
0,30	15,0
0,40	20,0
0,50	25,0
0,60	30,0
0,80	40,0
1,00	50,0

- Tratar os padrões da mesma forma que a amostra, ajustando o aparelho para absorvância zero com a prova em branco.
- Construir uma curva Absorvância x mgN/L em NO₃, utilizando papel milimetrado. A partir da curva-padrão, elaborar uma tabela (Absorvância x mg N /L em NO₃).

VII - Cálculos

Leitura direta em (mg N /L em NO₃⁻).

5^A. EXPERIÊNCIA: NITROGÊNIO AMONIACAL adaptado 4500 – NH₃. B (Standard Methods) – Parte 3

Curva Inserida DR-2000; Método nº 953

1 - Introdução:

A amostra é tamponada em pH 9,5 com tampão de borato para reduzir a hidrólise de cianatos e de compostos orgânicos de nitrogênio, e permitir a evolução total de amônia durante a destilação. Em seguida é destilada e recolhida em ácido bórico. A concentração de amônia no destilado é determinada por análise espectrofotométrica, após nesslerização.

2 – Coleta de Amostras

- tipo de frasco: plástico ou vidro
- volume necessário: 1000ml; e,
- preservação: ácido sulfúrico até pH<2,0 até 7 dias sob refrigeração a 4°C.

3 – Matérias Necessárias para o Ensaio

a) equipamento:

- medidor de pH;
- espectrofotômetro (420nm); e,
- conjunto para destilação de nitrogênio para tubo micro/macro.

b) vidrarias

- tubo micro/macro;
- balão volumétrico de 100ml;
- balão volumétrico de 250ml;
- micropipetas de 0,1; 0,5; 1,0ml;
- pipeta graduada de 10ml;
- proveta de 50ml;
- erlenmeyer de 250ml;
- pérolas de vidro,
- funil,
- pisseta.

c) reagentes

• tampão de borato: adicionar 88ml de solução de NaOH 0,1N a 500ml da solução de borato de sódio 0,025M (5g de Na₂B₄O₇ ou 9,5g de Na₂B₄O₇. 10H₂O a 1000ml de água destilada) e diluir a 1000ml de água destilada;

• Reagente de cloro residual: dissolver 3,5 g de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃·5H₂O) em água destilada e diluir a 1000 mL. Preparar semanalmente. Utilizar 1 mL do reagente para remover 1 mg/L de cloro residual em 500 mL da amostra;

• hidróxido de sódio 0,1N: dissolver 0,4 g de NaOH em água destilada e completar a 1000ml;

• hidróxido de sódio 1N: dissolver 4 g de NaOH em água destilada e completar a 1000ml;

• hidróxido de sódio 6N: dissolver 240 g de NaOH em água destilada e completar a 1000ml;

• ácido sulfúrico 0,1N: diluir 3,0 ml de H₂SO₄ em água destilada e completar a 1000ml;

• ácido bórico (H₃BO₃): dissolver 20 g de H₃BO₃ em 1000ml de água destilada;

• reagente nessler (solução desenvolvida de cor):

I – iodeto de potássio (KI): dissolver 61,75 g em 200 ml de água destilada;

II – hidróxido de potássio (KOH): dissolver 180 g em 250 ml de água destilada;

III – solução saturada de cloreto de mercúrio (HgCl₂): ≅ 30 g para 400 ml de água destilada;

IV – iodeto de potássio: pesar separado 0,75 g;

Adicionar (III) em (I) vagarosamente e com agitação até a precipitação do HgCl₂ vermelho intenso. Dissolver o precipitado com (IV). Adicionar (II) quando frio e completar para 1000 ml com água. Guardar em frasco âmbar.;

• Solução estoque de amônia: cloreto de amônio (NH₄Cl): depois de seco a 100 °C por 2 h, dissolver 3,819 g e completar para 1000 ml de água destilada; 1mL= 1g de amônia em N.

• solução padrão de amônia: diluir 10 ml da solução estoque e completar para 1000 ml de água destilada, 1 mL= 10 µg de amônia em N.

Preparar as soluções padrões para a obtenção da curva de calibração, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Exemplo de obtenção de curva padrão (nitrogênio amoniacal).

Concentração (mg/L)	Volume da solução padrão a completar para 100 ml de água destilada	*Absorbância
0,0	0,0	
0,3	3,0	
0,5	5,0	
1,0	10,0	
5,0	50,0	
8,0	80,0	
10,0	100,0	

* a obter no equipamento

Obs: se a concentração amônia na amostra a ser analisada for maior do que 10 mg/L, deverá haver diluição prévia.

4 – Procedimento Experimental

- colocar 100 ml da amostra no tubo macro contendo 3 pérolas de vidro;
- ajustar o pH da amostra em 7,0, utilizando soluções básica (NaOH) ou ácida (H₂SO₄), conforme o pH inicial da amostra;
- remover o cloro se necessário;
- adicionar 5 ml de tampão de borato e ajustar o pH para 9,5;
- acoplar o tubo macro ao conjunto de destilação de nitrogênio, fazer a destilação recebendo o destilado num erlenmeyer de 250 ml, contendo 50 ml da solução de ácido bórico. *A temperatura do condensador, do conjunto, não deverá ultrapassar 29 °C. A ponta do condensador deverá estar imersa na solução de ácido bórico para evitar a perda de amônia;*
- interromper a destilação quando faltarem aproximadamente 10 ml para completar o volume de 250 ml;
- transferir o destilado para um balão volumétrico de 250 ml e completar o volume com água destilada;
- agitar o balão, tomar 50 ml, neutralizar o pH e adicionar 10 ml do reagente nessler;
- aguardar 30 minutos e fazer a leitura no espectrofotômetro em 420 nm;

VII - Cálculos

Leitura direta em (mg N /L em NH₃).

QUESTÕES PARA SEREM RESPONDIDAS NO RELATÓRIO

- 1) Explique qual a importância da análise da Série de Nitrogênio para o “Tratamento de Esgotos”.
- 2) Explique o fenômeno de nitrificação e desnitrificação.
- 3) Faça o esquema do ciclo do nitrogênio, enfocando as variações dos estados de oxidações das espécies químicas.
- 4) Quais são os principais objetivos da análise de nitrogênio? Quais são os interferentes de cada análise?
- 5) Explique quais são as formas de nitrogênio, enfocando as análises efetuadas nesta experiência.
- 6) Explique como se determina o nitrogênio total Kjeldahl.
- 7) Escreva as equações químicas das diversas formas de nitrogênio, variando os seus estados de oxidação.

6ª. EXPERIÊNCIA: DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL Método: Ácido Ascórbico

1 – Introdução

Fosfatos são compostos que possuem o fósforo (P) em sua estrutura molecular. O fósforo ocorre em águas naturais e em efluentes domésticos e industriais, quase exclusivamente na forma de

fosfatos. Estes são classificados como ortofosfatos, fosfatos condensados (piro-, meta- e outros polifosfatos) e fosfatos orgânicos. As formas podem estar solubilizadas, em partículas, ou em corpos de organismos aquáticos.

O fósforo, na água, apresenta-se principalmente na forma de ortofosfatos, que estão diretamente disponíveis para o metabolismo biológico sem necessidade de conversões a formas mais simples. Dentre os principais ortofosfatos tem-se: PO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e H_3PO_4 .

Os polifosfatos são moléculas mais complexas, com dois ou mais átomos de fósforo. Os polifosfatos se transformam em ortofosfatos pelo mecanismo de hidrólise, mas tal transformação é usualmente lenta. Os polifosfatos estão sempre presentes em despejos contendo detergentes sintéticos.

O fósforo orgânico é normalmente de menor importância nos esgotos domésticos típicos, mas pode ser importante em águas residuárias industriais e lodos provenientes do tratamento de esgotos. No tratamento de esgotos e nos corpos d'água receptores, o fósforo orgânico é convertido em ortofosfatos.

Quanto à origem, os fosfatos presentes nas águas podem ser divididos em:

- Origem natural: devido à dissolução de compostos do solo, carregados pela chuva (lixiviação) e pela decomposição de matéria orgânica;
- Origem antropogênica: devido aos despejos industriais e domésticos, aos detergentes, fertilizantes e excrementos animais.

De acordo com o STANDARD METHODS (1995), pequenas quantidades de certos fosfatos condensados são adicionadas a algumas águas de abastecimento durante seu tratamento. Grandes quantidades desses compostos podem ser adicionadas quando a água é utilizada em lavanderias e outros tipos de limpeza, porque esses materiais são os principais constituintes dos produtos comerciais de limpeza. Os ortofosfatos são largamente empregados como fertilizantes comuns, e são carregados pelas enxurradas até os curso d'água. Fosfatos orgânicos são formados primariamente nos processos biológicos

Os esgotos domésticos são naturalmente ricos em fósforo, e a concentração de fosfatos ultimamente vem aumentando, dado o uso sempre crescente de detergentes sintéticos, que contem fosfatos. Os organismos envolvidos nos processos biológicos de tratamento de despejos industriais e domésticos requerem fósforo para reprodução e síntese. Esgotos domésticos contem fósforo em quantidade suficiente para a mineralização da matéria orgânica, tanto que aparece em quantidades razoáveis em efluentes de estações de tratamento de esgotos; já quando se trata de efluentes industriais, pode ser necessário adicionar fosfato ao efluente a ser biologicamente tratado. Alguns dos compostos utilizados para a adição de fósforo a efluentes industriais são:

Produtos	Teor (Kg de P utilizável por 100 Kg do produto bruto)
Superfosfatos simples	18
Superfosfato enriquecido	30
Superfosfato triplo	46
Fosfato de amônia	46

Outra possibilidade seria o ácido fosfórico;

Fosfitos de Hipofosfitos são, em geral, tóxicos.

No tratamento biológico, o fósforo e o nitrogênio têm importante papel em relação à matéria orgânica que se pretende remover. Assim, a relação DBO/N/P é considerada muitas vezes como indicadora da velocidade do tratamento biológico. Tem sido adotada a relação 100/5/1 como sendo necessária para manter um balanço adequado de matéria orgânica e nutrientes para o tratamento biológico (100 mg/L de DBO, para 5 mg/L de nitrogênio, para 1 mg/L de fósforo).

O fósforo é essencial ao crescimento dos organismos das águas superficiais, como por exemplo os microrganismos do plâncton, especialmente algas. Ele pode ser o nutriente que limita a produtividade destas águas e, neste caso, o lançamento de despejos tratados ou não, ou o carreamento de fertilizantes para as águas superficiais, pode estimular o desenvolvimento excessivo desses organismos.

Fosfatos acumulam-se ainda em sedimentos de fundo de águas e em lodos biológicos, ambos como formas inorgânicas precipitadas e incorporadas em compostos orgânicos.

O fósforo, na natureza, apesar de existir sempre com o mesmo estado de oxidação (+5), apresenta grande diversidade de formas químicas. É um elemento imprescindível para a vida. A matéria viva contém aproximadamente 2% de fósforo em peso seco. É um fator limitante para o crescimento de algas em lagos, reservatórios, etc. Age como nutriente, em tratamento biológico de efluentes, precisando estar presente em quantidade necessária para permitir o desenvolvimento de microrganismos responsáveis pelo tratamento. É utilizado para o abrandamento de águas em indústrias, visto que os sais de fosfato de cálcio e de ferro são muito insolúveis.

Os tripolifosfatos são usados na formulação de detergentes porque estabilizam as partículas de sujeira e complexam o Ca e o Fe. Alguns detergentes contém até 13% de P.

A maior contribuição de fósforo para o meio ambiente ocorre através de esgoto doméstico, que contém em média, de 3 a 15mg/L de P, geralmente distribuído da seguinte maneira:

Ortofosfato: 50%

Tripolifosfato: 30%

Pirofosfato: 10%

P orgânico: < 10%

Outra fonte importante é o escoamento agrícola, com 0,05 a 1,0 mg/L de P. Em geral as águas de lagos e reservatórios apresentam concentrações de 0,01 a 0,04mg/L de P.

– Definição de termos

A separação do fósforo dissolvido das formas suspensas é feita através da filtração em membrana de 0,45µm. Deve-se desconsiderar o fato de que a filtração feita através da membrana de 0,45 µm não representa a separação real das formas suspensas e dissolvidas de fósforo; ela é meramente uma técnica analítica conveniente e de fácil repetição, utilizada para proporcionar uma separação grosseira.

Os fosfatos que respondem aos testes colorimétricos sem necessidade de hidrólise ou digestão oxidativa preliminar da amostra são classificados como “fósforo reativo”. Enquanto o fósforo reativo é, em grande extensão, uma medida do ortofosfato, uma pequena porção do fosfato condensado usualmente presente é inevitavelmente hidrolisada durante o procedimento. O fósforo reativo ocorre tanto na forma dissolvida quanto na suspensão.

A hidrólise ácida, feita à temperatura de água fervente, converte os fosfatos condensados dissolvidos e particulados em ortofosfato dissolvido. Essa hidrólise inevitavelmente libera algum fosfato a partir de compostos orgânicos, mas isso pode ser minimizado através da seleção correta da força do ácido, do tempo de hidrólise e da temperatura. Esses fosfatos são classificados como “fósforo ácido-hidrolisável”.

As frações de fosfato que são convertidas a ortofosfatos apenas através da destruição por oxidação da matéria orgânica presente são consideradas “fósforo orgânico”. Assim como o fósforo reativo e o fósforo ácido-hidrolisável, o fósforo orgânico ocorre nas frações dissolvidas e suspensa.

– Objetivos

A necessidade da determinação de fosfatos é justificada pelos seguintes fatores:

- 1) A importância do fósforo nos sistemas ecológicos deve-se à participação deste elemento em processos fundamentais do metabolismo dos seres vivos, tais como: armazenamento de energia (forma uma fração essencial da molécula de ATP) e estruturação da membrana celular (através dos fosfolípidos);
- 2) O fósforo é um nutriente essencial para o crescimento dos microrganismos responsáveis pela estabilização da matéria orgânica. É, portanto, essencial para o tratamento biológico de despejos. É necessário um balanço adequado de DBO:N:P (100:5:1) no esgoto para o desenvolvimento dos microrganismos. Usualmente os esgotos domésticos possuem um teor suficiente de fósforo, mas este pode estar deficiente em certos despejos industriais.
- 3) O fósforo é um elemento indispensável para o crescimento de algas e, quando em elevadas concentrações em lagos e represas, pode conduzir a um crescimento exagerado desses organismos (eutrofização). Assim sendo, o fósforo é um dos mais importantes fatores limitantes à vida dos organismos aquáticos e sua economia, em uma massa d'água, é de importância fundamental no controle das algas.

II - Interferentes

- cor e turbidez elevada, embora minimizada com o uso de prova em branco.

- cromo hexavalente e nitrito levam a resultados 3% mais baixos quando presente em concentrações da ordem de 1mg/L e 10-15% mais baixos quando em concentrações de 10mg/L.

- arsenatos devido a produção de cor azul, semelhante a produzida pelo fósforo.

III - Técnicas de Coleta

- tipo de frasco: vidro

lavar o frasco de coleta com ácido nítrico 1:1

- volume necessário: 1000mL

- preservação da amostra: refrigerar a 4°C.

- prazo para análise: 48 horas

IV - Materiais e Reagentes

a) equipamentos

- bloco digestor;
- espectrofotômetro, comprimento de onda igual a 880 nm ou 700 nm;
- micropipetadores (0,1; 0,5 e 1,0 mL).

b) vidraria

- erlenmeyer;
- bequer;
- provetas;
- balões volumétricos;
- pipetas volumétricas;
- pipeta graduada;
- funil;
- pérolas de vidro;
- tubo macro;
- pisseta.

c) reagentes

- ácido sulfúrico 5 N (sol. A);
- tartarato misto de antimônio e potássio hemihidratado: 1,3715 g de $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$ p/ 500 mL (sol. B);
- mobilidato de amônio: 20 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4.H_2O$ p/ 500ml (Sol. C);
- ácido ascórbico 0,01M, 1,76 g p/ 100 mL (Sol. D);
- solução desenvolvedora de cor: misturar 50 mL sol. A + 5mL sol. B + 15mL sol. C + 30mL sol. D. Esta solução é estável por 4 horas;
- persulfato de amônio;
- hidróxido de sódio, NaOH, 1N,
- solução fenolftaleína,
- solução estoque de fósforo: pesar 219,5 mg de KH_2PO_4 anidro e diluir para 1 L com água destilada em balão volumétrico.

V - Procedimento Experimental

*** LAVAR TODA VIDRARIA A SER USADA PARA DETERMINAÇÃO DE P COM ÁCIDO CLORÍDRICO 1:1.**

a) Digestão da amostra

- pipetar 50 mL da amostra e transferir para um tubo macro;
- adicionar 1 mL de H_2SO_4 conc.;
- adicionar 5 mL de HNO_3 ;
- **levar ao bloco digestor por 1 hora a 105 °C (tempo recomendado para a análise, porém, na aula de laboratório será utilizado 30 min.);**
- esfriar a temperatura ambiente;
- adicionar 3 gotas de fenolftaleína e neutralizar com NaOH 1N;
- passar para um balão de 100 mL;
- medir 25 ml de amostra com uma pipeta, adicionar 8 mL da solução desenvolvedora de cor e fazer a leitura em espectrofotômetro a 880 nm ou em espectrocolorímetro a 700 nm num período compreendido entre 10 e 30 minutos (**em aula adotar 10 min.**)
- deverá ser efetuada uma prova em branco, com água destilada deionizada para diminuir erros e para zerar o equipamento.

b) preparação dos padrões

Os dados obtidos da curva padrão deverão ser utilizados para fazer o gráfico na forma de concentração *versus* absorvância, conforme a Tabela 1.

Solução estoque – 50 mg/L (pesar 219,5mg de KH_2PO_4 anidro para 1000mL).

Tabela 1 – Exemplo de curva de calibração de soluções-padrão de fósforo.

Solução Estoque	Concentração	Aliquota (mL)	Volume do Balão	Absorvância
-----------------	--------------	---------------	-----------------	-------------

(mg/L)	Desejada (mg/L)		(mL)	
50	0,10	0,20	100	a obter
50	0,40	0,80	100	“
50	0,70	1,40	100	“
50	0,90	1,80	100	“
50	1,20	2,40	100	“
50	1,50	3,00	100	“

*** Fazer cálculo estatístico para verificar concordância entre concentração versus absorvância.**

Construir uma curva de calibração (absorvância versus mg/L de P em PO_4^{3-} , utilizando-se papel milimetrado.

VI a – Cálculos

No Laboratório de Saneamento, foi inserida a curva padrão no espectrofotômetro, portanto, o resultado da análise já está diretamente em mgP/L em PO_4^{3-} .

VI b – Cálculos

$$\text{mg/L de P} = \text{mgPO}_4^{3-} \text{ em P} \times V / V_{\text{am}} \times 1000$$

onde:

mgPO_4^{3-} em P é obtido da curva-padrão

V = volume usual de amostra, em mL

V_{am} = volume de amostra empregado, em mL.

O resultado é expresso com 3 casas decimais.

QUESTÕES PARA SEREM RESPONDIDAS NO RELATÓRIO

- 1) Explique qual a importância da análise de Fósforo para o “Tratamento de Esgotos”.
- 2) Explique quais são os interferentes desta análise.
- 3) O que são fosfatos? Como o fósforo se apresenta na água?
- 4) Explique qual a importância do fósforo para o tratamento biológico, qual a relação tem sido adotada entre DBO/N/P para o tratamento biológico?
- 5) Quais são os principais objetivos da análise de fosfatos em efluentes ou esgotos?

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Apostila de Química Sanitária e Laboratório de Saneamento II, CESET/UNICAMP, Profa.Dra. Maria Aparecida C. de Medeiros e colaboradores, 2002.

CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental - Normalização Técnica, NT 07 - “Análise Físico-Química da Água”, 1a. ed. São Paulo, 1978.

CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental - “Guia de Técnico de Coleta e Preservação de Amostras”, São Paulo, 1977.

AWWA - APHS - “Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater”, 20a. ed., New York, 1998.

AZEVEDO NETO, J. M. - “Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água”, CETESB/ASCETESB, vol. 1 e 2, 1987.

BRANCO, S. M. - “Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária”, 2a. ed. CETESB, São Paulo, 1978.

IMHOFF, K e IMHOFF, K. R. - “Manual de Tratamento de Águas Residuárias”, 2a. ed. Editora Edgard Blucher Ltda., 1986.

NOUR, E. A. A., “Procedimentos de Análises Físico-Químicas e Exames Microbiológicos para Águas de Abastecimento e Residuárias”, Apostila elaborada para a disciplina EC-817 Laboratório de Saneamento da FEC - UNICAMP, Campinas, 1995.

BRITO, I. R. C., ESCOLERA, O. A. N. e NASCIMENTO, R. A. “Análises Físico-Químicas”, Relatório Final apresentado na disciplina de Pós-Graduação da FEC-UNICAMP, 2o. semestre 1993.

VON SPERLING, M. (1996a). “Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos”. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 243p.

VON SPERLING, M. (1996b). “Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos”. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 243p.

ANEXOS (não serão realizados nas aulas de laboratório)

ANEXO A - 1ª. EXPERIÊNCIA: DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DO OXIGÊNIO (DQO)

**- Método do Refluxo com Dicromato em balão de fundo chato, titulando a amostra com SFA na presença do indicador ferroin (Standard Methods 5220B)
(Este método não será utilizado na aula de laboratório)**

I – Introdução

Idem Ao - Método Colorimétrico: DR2000 – Curva Padrão Inserida no. 955

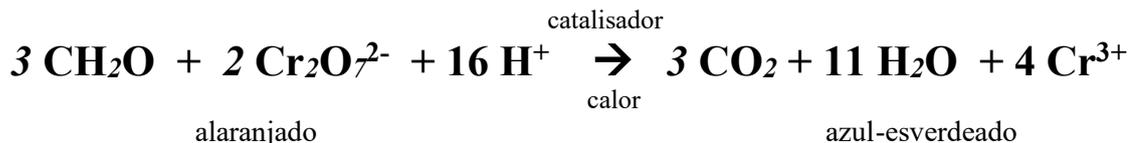
II - Metodologia

O método de refluxo do dicromato, trata-se de uma reação de oxidação da matéria orgânica e inorgânica da amostra por uma quantidade conhecida de dicromato de potássio em meio fortemente ácido e elevada temperatura na presença de um catalisador (o sulfato de prata) e sulfato de mercúrio como inibidor de cloretos. É usado o dicromato de potássio (cromo na forma de Cr⁶⁺) devido a sua forte capacidade oxidante, facilidade de manipulação e aplicabilidade, além de ser um padrão primário. A utilização de um catalisador, como o sulfato de prata, é necessária para tornar possível a oxidação de compostos alifáticos de cadeia reta.

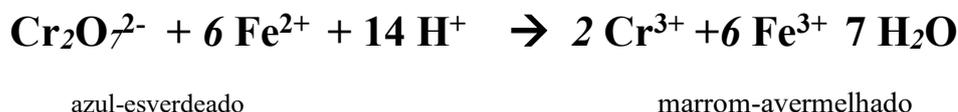
Após a oxidação da matéria orgânica presente, o excesso de dicromato é titulado com sulfato ferroso amoniacal. A quantidade de matéria orgânica oxidada é medida como equivalente de oxigênio, proporcional a quantidade de dicromato de potássio consumida.

As reações envolvidas são:

oxidação da matéria orgânica:



Titulação do excesso de dicromato:



Existem variações do método de acordo com a DQO, assim para amostras com DQO maior que 50 mg/l utiliza-se oxidação por dicromato de potássio, aplicando-se em geral, para águas poluídas, efluentes industriais e domésticos. Para DQO baixas, utiliza-se também o procedimento da oxidação por dicromato de potássio com duas exceções: usa-se o padrão K₂Cr₂O₇ 0,025 N. Este procedimento é aplicado para águas brutas, de rios, represas e mananciais com baixos valores de concentração de poluição, e a efluentes cuja DQO é da ordem de 5 - 50 mg/l.

III - Interferentes

As principais interferências no método são:

- traços de matéria orgânica existentes na vidraria, os quais são eliminados efetuando-se prova em branco;
- o sulfato de prata, utilizado como catalisador, pode reagir com cloretos, brometos, e iodetos produzindo precipitados diminuindo a sua ação catalítica. Para evitar a interferência principalmente de cloretos utiliza-se sulfato de mercúrio. A presença de cloretos só começa a ser prejudicial acima de 2000 mg/l.

IV - Amostragem

As amostras para esta análise devem estar bem homogêneas, principalmente aquelas que contenham muito sólidos sedimentáveis, como o caso dos esgotos, tornando necessário uma cuidadosa homogeneização antes de se tomar a alíquota adequada para análise. Desta forma devem ser observados os seguintes itens:

- Tipo de frasco: polietileno, polipropileno ou vidro
- Volume necessário: 200 ml
- Preservação da amostra: adiciona-se ácido sulfúrico concentrado até pH ≤ 2, e refrigeração à 4°C
- Prazo de análise: 7 dias

V - Materiais e equipamentos

a) equipamentos:

- Condensador tipo Friedrich, 24/40
- Balão de fundo chato de 250 ou 500 ml, 24/40
- Chapa aquecedora
- Balões volumétricos
- Pipetas volumétricas
- Bureta de 25 ml, com divisões de 0,1 ml
- Pérolas de vidro

b) reagentes

- ácido sulfúrico concentrado - sulfato de prata: dissolver 10,13 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4) em 1 litro de ácido sulfúrico concentrado. A dissolução completa do sulfato de prata demora cerca de 24 horas, por isso se deve estar sempre atento à necessidade de se fazer nova solução.

- solução de dicromato de potássio 0,25 N: dissolver 12,259 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), previamente seco em estufa a 103°C por 2 horas, em 500 ml de água destilada e completar o volume em balão volumétrico de 1 litro.

- indicador de ferroin: dissolver 1,485 g de 1,10 - fenantrolina monohidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), juntamente com 0,695g de sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em 50 ml de água destilada e diluir para 100 ml em balão volumétrico.

- solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) 0,25 N: dissolver 98 g de sulfato ferroso amoniacal, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em água destilada. Adicionar 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, deixar esfriar e completar o volume para 1 litro em balão volumétrico. Esta solução deve ser padronizada sempre que for utilizada.

Padronização do SFA: pipetar, com pipeta volumétrica, 5 ml de solução de dicromato de potássio 0,25 N em 100 ml de água destilada, acrescentando, com agitação, 15 ml de ácido sulfúrico concentrado. Deixar esfriar e titular com a solução de SFA preparada, utilizando o indicador de ferroin. A mudança para a cor castanha indica o final da titulação. A normalidade correta da solução de SFA é calculada por:

- solução padrão de Bifalato de potássio: de uma quantidade de Bifalato de potássio, $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$, seca a 120°C por 2 horas, pesar 425,0 mg e dissolver em aproximadamente 500 ml de água destilada e então completar o volume para 1000 ml em balão volumétrico. Cada ml desta solução corresponde a 500 mg O_2/L . Esta solução é estável por até 3 meses quando guardada sob refrigeração.

- sulfato de mercúrio: (HgSO_4)

- ácido sulfúrico concentrado

VI - Procedimento experimental

a) Determinação da DQO de uma amostra:

1 - No balão de fundo chato, coloca-se 20 ml da amostra, ou uma porção diluída, aproximadamente 0,4g de sulfato de mercúrio e 10 ml de solução de dicromato de potássio. Ambos os volumes devem ser transferidos utilizando-se pipetas volumétricas;

2 - Cuidadosamente, acrescentar 30 ml de ácido sulfúrico-sulfato de prata, sempre agitando o balão. Colocar algumas pérolas de vidro. Fazer um branco, utilizando ao invés da amostra, 20 ml de água destilada;

3 - Colocar os balões nas chapas aquecedoras, conectando-os aos condensadores. Deixar em refluxo por 2 horas, contadas a partir do início da fervura;

4 - Após completada as 2 horas, desligue as chapas. Aproximadamente 15 min, após cessada a ebulição, lavar os condensadores com água destilada. Colocar os balões em banho de gelo até que atinjam a temperatura ambiente;

5 - Retire os balões dos condensadores e adicione em cada um 100 ml de água destilada;

6 - Com SFA já padronizado, realiza-se a titulação da amostra e do branco. O indicador de ferroin só deve ser colocado momentos antes da titulação. O ponto final é uma mudança de cor de azul-esverdeado para marrom-avermelhado, apesar de que o azul-esverdeado possa reaparecer dentro de minutos.

b) Padronização do Método:

Em algumas ocasiões a calibração de um método se faz necessário, principalmente quando se coloca em dúvida a confiabilidade dos reagentes, equipamentos envolvidos e até mesmo dos executores da análise. Assim para a análise de DQO utiliza-se uma solução de biftalato de potássio como composto padrão, a qual possui um valor de DQO igual a 500 mg O₂ /l. Para tanto utiliza-se o mesmo procedimento descrito no ítem A.

VII - Cálculos

O valor da DQO para amostra analisada é calculado da seguinte forma:

$$DQO(mg\ O_2 / l) = \frac{(A - B) \times C \times 8000}{20} \times F$$

onde:

A = volume da solução de SFA utilizada na titulação do branco, em ml

B = volume da solução de SFA utilizada na titulação da amostra, em ml

C = normalidade da solução de SFA (padronizada)

F = fator de diluição da amostra

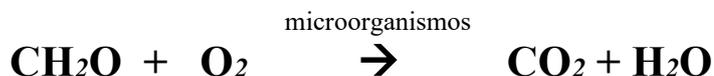
ANEXO B - 2ª. EXPERIÊNCIA: DETERMINAÇÃO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO E DA DBO₅ OXIGÊNIO DISSOLVIDO MÉTODO DE WINKLER

(Este método não será utilizado na aula de laboratório)

I - Introdução

O oxigênio é uma espécie química de importância vital na água, assim como no ar atmosférico (20,95 %, em volume de ar seco). As reações químicas e fotoquímicas do oxigênio na atmosfera são essenciais para o equilíbrio e preservação das espécies na Terra.

Na água o oxigênio é consumido rapidamente pela oxidação da matéria orgânica (CH₂O):



As solubilidades dos gases na água são calculadas com a **lei de Henry**, a qual estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás em contato com o líquido. Matematicamente, a lei de Henry é expressa como:

$$[X(aq)] = K P_X$$

onde $[X(aq)]$ é a concentração do gás (“X”), P_X é a pressão parcial do gás, e K é a **constante de Henry** aplicável para um gás particular na temperatura especificada. Para concentrações de gases em moles por litro e pressão do gás em atmosferas, as unidades de K são $\text{mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{atm}^{-1}$. A constante K para o oxigênio dissolvido em água, a 25 °C é ($K_{O_2} = 1,28 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{atm}^{-1}$).

A solubilidade do oxigênio na água depende da temperatura da água, da pressão parcial do oxigênio, na atmosfera é o conteúdo de sais da água. Através da lei de Henry, tem-se que o cálculo da concentração de oxigênio dissolvido em água a 25 °C em equilíbrio com o ar na pressão atmosférica é apenas 8,32 mg/L. Portanto, se processos que consomem oxigênio na água estão ocorrendo (por exemplo, oxidação de poluentes orgânicos), o nível de oxigênio dissolvido na água se aproximará de zero a menos que algum mecanismo eficiente de aeração da água seja operado, tal como um fluxo de ar turbulento, através de bombeamento. Este fenômeno de depleção da concentração de oxigênio na água tem causado a morte de peixes e outras espécies aquáticas.

A aeração é um processo de tratamento de água. O oxigênio é introduzido no interior da água como o primeiro passo para remover o ferro ou manganês, antes da filtração. A aeração também diminui os gases dissolvidos, como dióxido de carbono e gás sulfídrico, a níveis tratáveis, em certas águas de reservatórios. A aeração também é usada como tratamento secundário de esgotos no processo de lodos ativados.

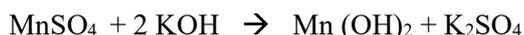
O gosto e o odor da água de alguns reservatórios melhoram também com a aeração.

A água em contato com o ar fica geralmente saturada com o oxigênio, a temperatura ambiente, por outro lado a água que foi isolada do contato com o ar (águas profundas) como as de poço ou de lagoas estratificadas contém pouco ou nenhum oxigênio dissolvido (OD). O conteúdo OD pode ser acrescido pelo oxigênio produzido por plantas aquáticas durante a fotossíntese. Um decréscimo no OD da água superficial pode ocorrer quando a temperatura das águas se eleva, de acordo com a equação de Clausius-Clapeyron, ou quando a concentração de poluentes aumenta.

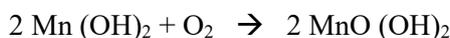
II) Metodologia de determinação do oxigênio dissolvido

a) Método iodométrico ou de Winkler

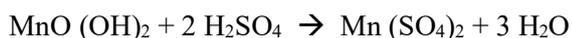
Este método, conhecido também como método de Winkler modificado pela azida sódica, é um preciso e seguro procedimento titulométrico para análise de OD. O método consiste da adição inicial de sulfato manganoso e, em seguida iodeto de potássio em meio fortemente alcalino de hidróxido de potássio. O sulfato manganoso reage com hidróxido de sódio para produzir um precipitado floculento branco de hidróxido manganoso, de acordo com a reação:



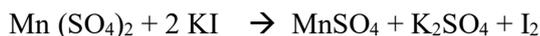
O precipitado de hidróxido manganoso é disperso uniformemente na amostra por agitação do frasco fechado, e o oxigênio dissolvido oxida rapidamente uma quantidade de hidróxido de manganês bivalente para outro hidróxido onde o estado de valência do manganês é +2, de coloração marrom:



Em seguida adiciona-se H_2SO_4 , que solubiliza o precipitado, formando sulfato manganoso:



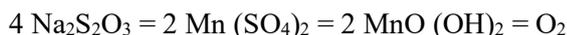
O sulfato mangânico formado, libera iodo, I₂, na reação com o iodeto presente no reativo azida alcalino de iodeto de potássio:



O iodo formado é titulado com tiosulfato de sódio padrão, empregando-se uma solução de amido como indicador:



O iodo é estequiometricamente equivalente ao oxigênio dissolvido na amostra:



III - Interferentes

As principais fontes de interferências na determinação do valor do OD são as seguintes:

- concentrações de nitrito acima de 50 mg/l não causam interferência quando se usa o método modificado da azida sódica;
- concentrações de íon férrico acima de 100 a 200 mg/l não causam interferência quando se usa uma solução de fluoreto de potássio, KF;
- presença de luz (produção de O₂ pelas algas);
- pH, devendo estar na faixa de 6,8 a 7,3;

IV - Técnica de coleta e preservação

Tipo de frasco:

- vidro neutro, boca estreita, tampa esmerilhada, volume aproximado 300 ml, com selo d'água, sem "head space".

Volume necessário para análise:

- o do frasco cheio

Preparação da amostra:

- adicionar à amostra coletada 2 ml de solução de sulfato manganoso e 2 ml de reagente alcali-iodeto azida, tendo o cuidado de imergir a ponta da pipeta no líquido do frasco.

- fechar bem, sem deixar bolhas de ar no interior e agitar.
- deixar o precipitado decantar até aproximadamente a metade do volume e agitar novamente.

Prazo para análise:

- 4 - 8 horas, após a coleta e preservação.

V - Materiais, equipamentos e reagentes

- Bureta de 25 ml
- Balão volumétrico
- Pipetas graduadas e volumétricas
- Erlenmeyer
- Frasco de DBO de 300 ml

REAGENTES:

Solução de Sulfato Manganoso

Dissolver 480 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou 364 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em água destilada, filtrar e diluir para 1000 mL.

Solução de Alkali-Iodeto Azida

Dissolver 500 g de NaOH (ou 700 g de KOH) e 135 g de NaI (ou 150 g de KI) em água destilada e diluir para 1000 mL.

Na solução adicionar 10g de Azida sódica (NaN_3), dissolvidos em 40 ml de água destilada. Sais de Potássio e Sódio podem ser indiferentemente usados. Estes reagentes não devem dar coloração com a solução de amido, quando diluído e acidificado. **Esta solução deve ser preparada em banho de gelo.**

Ácido Sulfúrico concentrado p.a.

A concentração do ácido é de 36. Por esta razão 1 ml é equivalente a cerca de 3 ml de reagente alcali-iodeto azida.

Solução de Amido:

Preparar uma emulsão de 6 g de amido de batata, ou 5 g de amido solúvel, num almofariz ou num becker com uma pequena quantidade de água destilada. Colocar essa emulsão em 1 litro de água fervente, deixar por alguns minutos ferver e deixar em repouso por toda a noite, coberto. Usar o sobrenadante da solução. Esta solução deve ser conservada com 1,25 g de Ácido Salicílico para cada 1000 ml, ou pela adição de algumas gotas de Tolueno. Conservar em geladeira.

Solução estoque de Tiosulfato de Sódio 0,1 N:

Dissolver 24,82 g de Tiosulfato de Sódio penta Hidratado em água destilada fervida e resfriada e diluir para 1000 mL. Esta solução é conservada pela adição de 5 ml de clorofórmio ou 1,0g de NaOH por litro.

Solução Padrão de Tiosulfato de Sódio 0,025 N:

Esta solução pode ser preparada das seguintes maneiras:

a) diluindo 250 ml da solução estoque de tiosulfato 0,1 N a 1000 ml de água destilada.

b) dissolvendo 6,205 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em água destilada recentemente fervida e resfriada e diluir para 1000 ml. Esta solução padrão pode ser conservada pela adição de 5 ml de Clorofórmio ou 0,4 g de NaOH por litro. Esta solução contém exatamente 0,02 mg de OD por ml.

Solução Padrão de Dicromato de Potássio 0,025 N:

Dissolver 1,226 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, previamente seco em estufa à 103°C por duas horas, em 1000 ml de água destilada.

Padronização do Tiosulfato de Sódio 0,025 N:

- Diluir 2 g de NaI em 100 ml de água destilada, em um Erlenmeyer.
- Adicionar 10 ml de Ácido Sulfúrico 1:9 ou 1 ml de Ácido Sulfúrico concentrado.

- Adicionar 5 ml da Solução Padrão de Dicromato de Potássio 0,025 N.
- Tampar o frasco e deixá-lo em local escuro por 5 minutos.
- Adicionar 1 ml da Solução de Amido.
- Titular com solução de Tiosulfato de Sódio 0,025 N.
- Preservar com 0,4 g de NaOH p.a. por litro, guardar em frasco escuro.

$$N \text{ Tiosulfato} = \frac{0,025 \times 5}{VT}$$

Procedimento para a determinação do OD

a) Método de Winkler

- 1 - Colocar a amostra em frasco de DBO, enchendo-o até a borda sempre com o cuidado de não formar bolhas. Tampe-o logo em seguida;
- 2- Adicionar 2 ml de solução de sulfato de manganês, com pipeta graduada imersa dentro do frasco;
- 3 - Com a mesma técnica, adicione 2 ml de solução de azida sódica;
- 4 - Tampe o frasco e agite por inversões sucessivas até a homogeneização total;
- 5 - Deixe precipitado formado, se existir O₂ presente será castanho, atingir a metade do frasco e em seguida adicione 2 ml de ácido sulfúrico concentrado. Tampar o frasco e agitá-lo até a completa dissolução do precipitado;
- 6 - Transferir 100 ml do conteúdo do frasco para um Erlenmeyer de 250 ml, através de uma pipeta volumétrica;
- 7 - Adicionar 1 a 2 ml de solução indicadora de amido e titular imediatamente com a solução de tiosulfato de sódio padronizada. O ponto final da titulação é dado pelo primeiro desaparecimento da cor azul característica.

V - Cálculos

$$mg / l \text{ de OD} = \frac{V_1 \times N \times 8000}{V_2}$$

onde: V₁ = ml da solução de Tiosulfato de Sódio usado na Titulação
 N = normalidade do Tiosulfato de Sódio
 V₂ = volume da amostra utilizada, em ml

ANEXO C - NITROGÊNIO TOTAL KJELDAHL; (Standard: adaptado 4500 – ORG.B) (Este método não será utilizado na aula de laboratório)

Introdução

O *nitrogênio orgânico* e a *amônia* podem ser determinados juntos e são referidos como “Nitrogênio de Kjeldahl”, o termo que reflete a técnica usada para suas determinações. Nitrogênio orgânico inclui matéria natural (proteínas, peptídios, ácidos nucleicos, uréia) e numerosos compostos orgânicos sintéticos.

A fonte de nitrogênio orgânico é o material produzido após a hidrólise química: aminoácidos, açúcares aminados, aminas e peptídios, como também o material proveniente da endogenia dos microrganismos.

Metodologia

O nitrogênio da amostra é convertido em sulfato de amônio, sem prévia remoção da amônia, por digestão (bloco digestor Kjeldahl) com ácido sulfúrico, sulfato de potássio e sulfato de mercúrio. O material é em seguida tratado com tiosulfato de sódio em meio alcalino e a amônia restante é destilada (conjunto de destilação de nitrogênio, tubo micro/macro) e recolhida em ácido bórico, tendo sua concentração determinada em espectrofotômetro através de curva-padrão.

Coleta da Amostra: Idem a metodologia convencional/amoniacal

Material Necessário p/ o Ensaio:

a) equipamentos:

- 1) medidor de pH;
- 2) espectrofotômetro (420nm);
- 3) balança analítica;
- 4) bloco digestor Kjeldahl com controlador de temperatura para tubo micro/macro; e,

- 5) conjunto para destilação de nitrogênio para tubo micro/macro.
- b) vidrarias:
- 6) tubo micro/macro;
 - 7) balões volumétricos de 100 e 250ml;
 - 8) micropipetas de 0,1 – 0,5 – 1,0ml;
 - 9) pipeta graduada de 10ml;
 - 10) proveta de 50ml;
 - 11) erlenmeyer de 250ml;
 - 12) pérolas de vidro
- c) reagentes:
- 13) ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4);
 - 14) sulfato de potássio (K_2SO_4);
 - 15) ácido sulfúrico 6N, diluir 167 mL de H_2SO_4 concentrado em 1000 mL de água destilada;
 - 16) sulfato mercúrio (solução): dissolver 2g de óxido de mercúrio vermelho (HgO) em 25ml de ácido sulfúrico 6N;
 - 17) fenolftaleína;
 - 18) hidróxido – tiosulfato (solução): dissolver 500g de hidróxido de sódio ($NaOH$) e 25g de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) em 100ml de água destilada. Geralmente usa-se 5ml para cada 1ml de ácido sulfúrico usado na digestão;
 - 19) ácido bórico (H_3BO_3): dissolver 20g em 1000ml de água destilada
 - 20) hidróxido de sódio 6N: dissolver 240g de $NaOH$ em água destilada e completar a 1000ml;
 - 21) reagente nessler (solução desenvolvedora de cor):
 - I – iodeto de potássio (KI): dissolver 61,75g em 200ml de água destilada;
 - II – hidróxido de potássio (KOH): dissolver 180g em 250ml de água destilada;
 - III – solução saturada de cloreto mercúrio ($HgCl_2$): \cong 30g p/ 400ml de água destilada;
 - IV – iodeto de potássio: pesar separado 0,75g;

Adicionar (III) em (I) vagarosamente e com agitação até a precipitação do $HgCl_2$ vermelho intenso. Dissolver o precipitado com (IV). Adicionar (II) quando frio e completar para 1000ml com água. Guardar em frasco âmbar;
 - 22) solução estoque de amônia; cloreto de amônia (NH_4Cl), depois de seco a 100 °C por duas horas, dissolver 3,1819g de NH_4Cl e completar p/ 1000ml de água destilada, 1 mL= 1 mg de NH_3 em N.
 - 23) solução padrão de amônia: diluir 10ml da solução estoque e completar para 1000ml de água destilada.
- Para preparar as soluções padrões para a obtenção da curva de calibração, ver a Tabela 1.

Tabela 1 - Exemplo de obtenção de curva padrão de nitrogênio total Kjeldahl.

Concentração (mg/L)	Volume da solução padrão a completar p/ 100ml de H_2O dest	* Absorbância
0,0	0,0	0,000
0,3	3,0	0,112
1,0	10,0	0,169
3,0	30,0	0,477
6,0	60,0	0,948

* a obter no espectrofotômetro. A cada troca de reagente ou qualquer mudança de procedimento, nova curva deverá ser inserida. Se a concentração de Nitrogênio total Kjeldahl da amostra a ser analisada for maior do que 6,0 mg/L, deverá haver diluição prévia.

Procedimento Experimental:

- 1) ajustar o pH da amostra p/ 7,0;
- 2) colocar 100ml da amostra no tubo macro contendo 3 pérolas de vidro;
- 3) adicionar 2ml de ácido sulfúrico concentrado, 1,34g de sulfato de potássio e 0,3ml de solução de sulfato de mercúrio;

- 4) misturar, colocar o tubo no bloco digestor Kjeldahl e aquecer, aumentando a temperatura do bloco gradativamente até a formação de fumos brancos (a amostra deve ficar incolor ou amarelada e a temperatura chega até 350°C). *A temperatura deverá ser aumentada vagarosamente para evitar espirros de amostra para fora do tubo ou a quebra do mesmo;*
- 5) digerir a amostra por mais 30 min. *Tomar cuidado p/ não deixar secar a amostra no tubo;*
- 6) deixar esfriar, transferir a amostra digerida para um balão volumétrico de 100ml e completar com água destilada;
- 7) adicionar 3 gotas de fenolftaleína e agitar o balão;
- 8) voltar a amostra ao tubo macro já contendo 10ml do reagente hidróxido – tiosulfato e se a solução não ficar rósea acrescentar mais hidróxido – tiosulfato;
- 9) acoplar o tubo macro ao conjunto de destilação de nitrogênio, fazer a destilação recebendo portanto, o destilado num erlenmeyer de 250ml, contendo 50ml da solução de ácido bórico. *A temperatura do condensador, do conjunto, não deverá ultrapassar 29°C. A ponta do condensador deverá estar imersa na solução de ácido bórico para evitar a perda de amônia;*
- 10) interromper a destilação quando faltarem aproximadamente 10ml p/ completar o volume de 250ml;
- 11) transferir o destilado p/ um balão volumétrico de 250ml e completar o volume com água destilada;
- 12) agitar o balão, tomar 50ml, neutralizar o pH e adicionar 2ml do reagente nessler;
- 13) aguardar 30' e fazer a leitura no espectrofotômetro em 420nm.

A Figura 1 apresenta o gráfico e a regressão linear para a determinação do Nitrogênio Total Kjeldahl

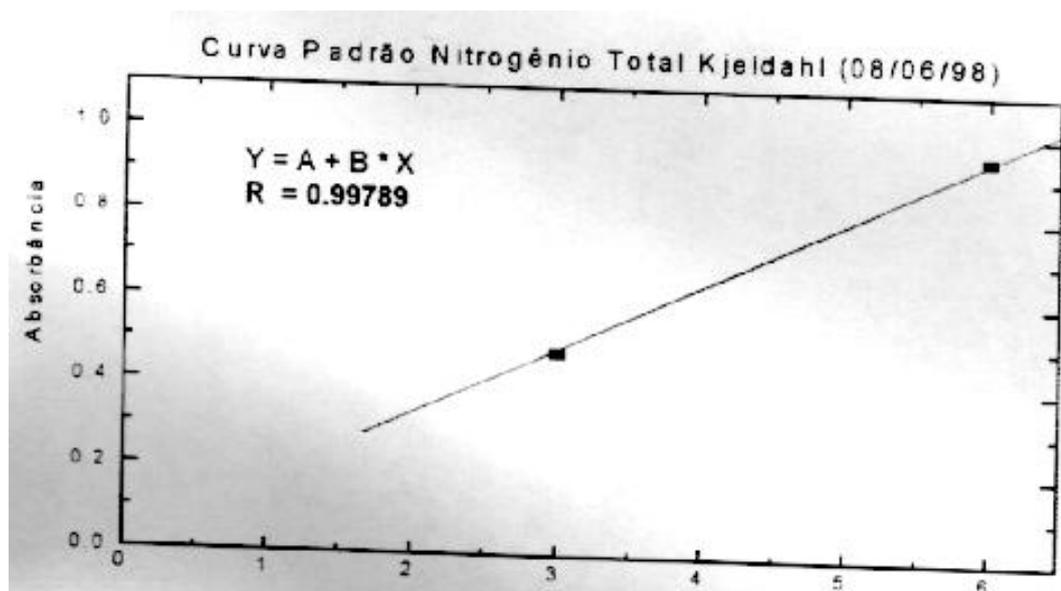


Figura 1 - Curva de Calibração de Nitrogênio Total Kjeldahl em N.