

# Eclética Química

*Print version* ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.23 São Paulo 1998

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46701998000100003>

**Determinação da demanda química de oxigênio em águas por espectrofotometria simultânea dos íons crômio(III) e dicromato**

Celso Augusto Fessel GRANER\*

Maria Lúcia ZUCCARI\*\*

Sheila Zambello de PINHO\*\*\*

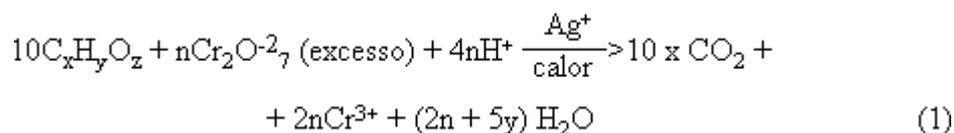
**RESUMO:** Propõe-se metodologia analítica para a determinação da demanda química de oxigênio(DQO) em águas e efluentes pouco poluídos, pela espectrofotometria simultânea dos íons crômio(III) e dicromato, após a clássica oxidação sulfocrômica das amostras, à quente e catalisada por íons  $\text{Ag}^+$ . Demonstra-se que a inter-relação entre as concentrações de DQO, de crômio(III) formado e de dicromato residual permite simplificar a resolução numérica do sistema - de multicomponente, envolvendo as concentrações desses dois íons, e medidas de absorvância em pelo menos dois comprimentos de onda para monocomponente, envolvendo diretamente a concentração em DQO, e medida de absorvância num único comprimento de onda.  
**PALAVRAS-CHAVE:** DQO; análise de águas; espectrofotometria simultânea.

## **Introdução**

Demanda química de oxigênio, DQO, é uma grandeza que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por materiais e por substâncias orgânicas e minerais que se oxidam sob condições experimentais definidas. No caso de águas, a grandeza caracteriza-se como um parâmetro particularmente importante por estimar o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos.<sup>3,11,19</sup>

Como a medida direta desse oxigênio é uma impossibilidade prática, o mesmo é convencionalmente substituído por substâncias químicas oxidantes que, tendo sua quantidade medida antes e depois do contato com as amostras, permite avaliar o poder redutor ou consumidor de oxigênio das mesmas.<sup>8,10</sup> Dessas substâncias, o dicromato tem sido o oxidante mais empregado na determinação

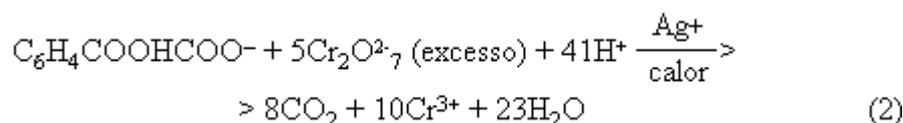
da DQO em águas e efluentes, com cujos redutores reage, na presença de íons  $\text{Ag}^+$  como catalisador e em meio fortemente acidificado com ácido sulfúrico, conforme a Equação (convencional)<sup>18</sup> 1:



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

Os métodos titulométricos oficiais de determinação da DQO fundamentam-se na medida do dicromato residual com solução padronizada de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , para subtração da quantidade inicial(perfeitamente conhecida e, evidentemente, em excesso) do oxidante: é o caso dos métodos das American Public Health Association, APHA, American Water Works Association, AWWA, e da Water Environment Federation (WEF<sup>7</sup>), endossados ainda pela Association of Official Analytical Chemists Internationaln (AOAC International<sup>5</sup>).

A Equação 1 mostra também que o crômio(III), como produto da reação do dicromato com redutores(demandadores) de oxigênio das amostras, forma-se proporcionalmente à DQO, e daí caracterizando a espectrofotometria desse cátion como uma possibilidade de medida indireta do parâmetro em questão.<sup>9</sup> O hidrogenoftalato de potássio é a substância de referência oficializada pelas APHA-AWWA-WEF<sup>7</sup> para reação com dicromato para a espectrofotometria do crômio(III) na determinação da DQO em elevadas concentrações, tendo em vista a reação representada pela Equação 2:



Por executar a espectrofotometria isolada do crômio(III), no comprimento de onda de 600 nm, o método espectrofotométrico das APHA-AWWA-WEF<sup>7</sup> é de baixa sensibilidade devido ao pequeno valor da absorvidade molar do íon crômio(III) e, conseqüentemente, impreciso e inexato para a determinação da DQO quando em baixas concentrações.<sup>7,19</sup> Estudou-se, então, a espectrofotometria simultânea dos íons crômio(III) formado e dicromato residual, para proposta de metodologia analítica muito mais sensível que a oficial<sup>5,7</sup> de espectrofotometria isolada do crômio(III) a 600 nm, para a determinação da DQO em águas e efluentes pouco poluídos.

## Parte experimental

### Espectros de absorção

Soluções de sulfato(duplo) de potássio e crômio(III)  $25 \text{ mmolL}^{-1}$ , de dicromato de potássio  $1,25 \text{ mmolL}^{-1}$ , e da mistura desses sais nessas mesmas concentrações finais, todas em meio  $9 \text{ molL}^{-1}$  em ácido sulfúrico, foram submetidas a varreduras espectrofotométricas na região de 380 nm a 700 nm de comprimento de onda do espectro de absorção, contra solução  $9 \text{ molL}^{-1}$  como prova em branco. Os resultados encontram-se na [Figura 1](#), tendo sido obtidos com o espectrofotômetro Micronal

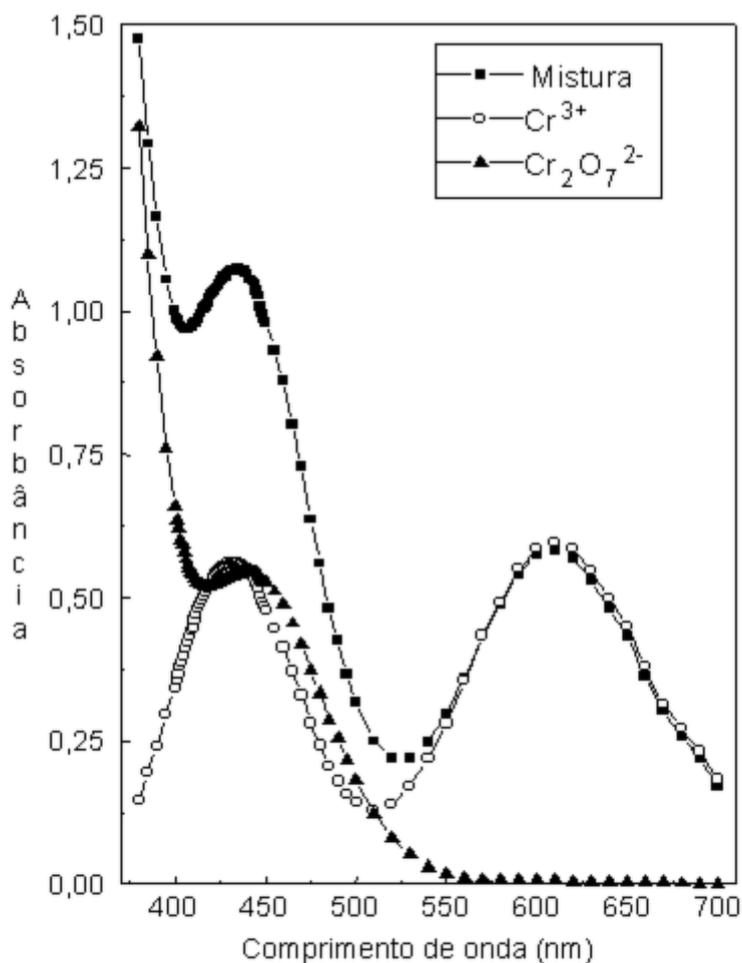


FIGURA 1 - Espectros de absorção do crômio (III) ( $25 \text{ mmol l}^{-1}$ ), do dicromato ( $1,25 \text{ mmol l}^{-1}$ ) e da mistura desses íons nessas mesmas concentrações na solução final. Meio  $9 \text{ mmol l}^{-1}$  em ácido sulfúrico, espectrofotômetro Micronal B382, cubetas de 1 cm de caminho óptico.

### Planos padrões de regressão

*Reativos.* a) *Solução de referência*, contendo o equivalente a  $3\ 000 \text{ mgL}^{-1}$  de DQO. Dissolver  $2,5529 \text{ g}$  de hidrogenoftalato de potássio (substância de referência com pureza entre 99,95% e 100,05%, seca a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por duas horas)<sup>15</sup> por litro de solução, acidulada com  $2 \text{ mL}$  de solução concentrada de ácido sulfúrico p.a. b) *Solução digestora*,  $7,000 \text{ mmolL}^{-1}$  em dicromato,  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  em sulfato de mercúrio(II), e  $1,5 \text{ molL}^{-1}$  em ácido sulfúrico. Diluir  $85 \text{ mL}$  de solução concentrada de ácido sulfúrico p.a. em cerca de  $800 \text{ mL}$  de água recém destilada e, nessa solução, dissolver  $2,0593 \text{ g}$  de dicromato de potássio (substância de referência, com pureza entre 99,95% e 100,05%, seca a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  por uma hora)<sup>15</sup> e  $11,866 \text{ g}$  de sulfato de mercúrio(II) p.a.; na temperatura ambiente, diluir a um litro com água recém destilada, e armazenar em frasco de vidro ambar com tampa esmerilhada de vidro. c) *Solução catalítica*,  $0,02 \text{ molL}^{-1}$  em sulfato de prata, e  $18 \text{ molL}^{-1}$  em ácido sulfúrico. Dissolver  $6,236 \text{ g}$  de sulfato de prata p.a. em um litro de solução concentrada de ácido

sulfúrico p.a.; armazenar em frasco de vidro ambar com tampa de vidro (esmerilhada).

*Método.* a) Transferir 1,00 mL-2,00 mL-4,00 mL-6,00 mL-8,00 mL e 10,00 mL da *solução de referência* de DQO para uma série de balões volumétricos de 100 mL, e diluir até as marcas com água recém destilada; b) transferir alíquotas de 5 mL das soluções agora diluídas de DQO(30 mgL<sup>-1</sup>-60 mgL<sup>-1</sup>-120 mgL<sup>-1</sup>-180 mgL<sup>-1</sup>-240 mgL<sup>-1</sup> e 300 mgL<sup>-1</sup>, respectivamente) para uma coleção de seis tubos de vidro de 25 mm de diâmetro por 250 mm de comprimento(de paredes grossas, usados em digestões ácidas a quente); c) com os devidos cuidados, devido ao intenso calor de diluição desenvolvido, misturar alíquotas de 5 mL da *solução digestora*, e 10 mL da *solução catalítica* às soluções de referência, e homogeneizar; d) recobrir os tubos com pequenos funis de haste curta e recurvada(para contato com a parede do tubo),<sup>10</sup> e aquecer a 140°C- 150°C por duas horas em bloco digestor de alumínio(utilizou-se do bloco digestor Tecnal TE 008/25); e) após resfriamento até a temperatura ambiente, ler as absorvâncias a 415 nm, 430 nm e 445 nm, em cubetas de 1 cm de caminho óptico, contra água destilada. Os resultados encontram-se na [Tabela 1](#), e foram obtidos no espectrofotômetro Micronal B382.

Tabela 1 - Absorbâncias em três comprimentos de onda de soluções de referência com concentrações em equivalentes de DQO(mgL<sup>-1</sup>)\*, crômio(III) formado(mmolL<sup>-1</sup>)\*\*, e dicromato residual(mmolL<sup>-1</sup>)\*\*.

DQO (mgL <sup>-1</sup> )	Cr <sup>3+</sup> (mmolL <sup>-1</sup> )	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (mmolL <sup>-1</sup> )	Absorbância		
			415 nm	430 nm	445 nm
0	0,000	1,750	0,783	0,745	0,688
30	0,313	1,594	0,733	0,688	0,629
60	0,625	1,437	0,648	0,620	0,570
120	1,250	1,125	0,536	0,507	0,465
180	1,875	0,812	0,398	0,378	0,346
240	2,500	0,500	0,257	0,248	0,228
270	2,813	0,344	0,185	0,180	0,164
300	3,125	0,187	0,120	0,121	0,108

\*Nos 5 mL de solução de amostra; \*\*nos 20mL da solução colorida final.

## Determinações e ensaios de recuperação em amostras de água e de efluentes

### *Amostras de água e de efluentes.*

Foram coletadas em efluentes, ribeirões e rios da região de Botucatu-SP, e eventualmente congeladas a -18°C para preservação de suas características quando as determinações não podiam ser feitas no mesmo dia. Para os ensaios de recuperação, 250 mL das amostras foram misturadas com volumes de solução de referência contendo o equivalente a 5 000 mgL<sup>-1</sup> de DQO(4,2548 gL<sup>-1</sup> do padrão primário hidrogenoftalato de potássio), para fornecer as concentrações caracterizadas na [Tabela 2](#).

### *Método*

Misturar alíquota de 5 mL da *amostra*(ou menor, diluída a 5 mL com água recém destilada) com alíquotas de 5 mL da *solução digestora* e de 10 mL da *solução catalítica*; prosseguir como já descrito na obtenção dos planos padrões de regressão, mas fazendo as medidas de absorvância

somente a 430 nm. Os resultados de DQO obtidos nas amostras (assim como dos ensaios de recuperação) encontram-se na [Tabela 2](#); nessa tabela estão também os resultados das determinações de DQO usando-se o método oficial<sup>7</sup>, para comparações.

Tabela 2 - Resultados de determinações e de ensaios de recuperação da DQO em amostras de efluentes, ribeirões e rios da região de Botucatu-SP. Médias de três repetições, expressas como intervalos de confiança ( $\alpha=0,05$ ).

Amostra	DQO adicionado (mgL <sup>-1</sup> )	DQO determinado (mgL <sup>-1</sup> )		% de Recuperação*
		Método proposto	Método oficial	
1	-	128 ± 7	123 ± 9	-
1	50	177 ± 14	-	99
1	100	224 ± 10	-	97
2	-	73 ± 7	77 ± 7	-
2	50	123 ± 6	-	100
2	100	178 ± 10	-	105
3	-	253 ± 6	255 ± 12	-
3	75	327 ± 7	-	99
3	100	355 ± 12	-	102
4	-	93 ± 7	99 ± 8	-
4	25	121 ± 11	-	112
4	50	141 ± 9	-	96

\*Em relação aos resultados do método proposto

## Resultados e discussões

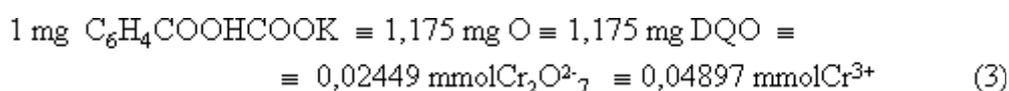
A [Figura 1](#) mostra a diferença entre as absorvidades dos íons crômio(III) e dicromato nas condições experimentais utilizadas. Considerando as concentrações respectivas de 25 mmolL<sup>-1</sup> e 1,25 mmolL<sup>-1</sup>, os resultados experimentais numéricos que geraram a [Figura 1](#) caracterizam absorvidades molares de 22,4 Lcm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> para o crômio(III) e 432 Lcm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> para o dicromato. Verifica-se também que, a 600 nm, essa grandeza pouco se altera para o crômio(III) e praticamente se anula para o dicromato. Essa absorvidade praticamente nula para o dicromato a 600 nm é que permite que a espectrofotometria da DQO baseada no sistema crômio(III)/dicromato, em efluentes com elevada concentração do parâmetro, possa ser conduzida nesse único comprimento de onda: o dicromato residual não absorve significativamente, e a baixa absorvidade do crômio(III) é compensada pela elevada concentração do cátion na solução colorida final.<sup>18</sup>

Os espectros de absorção da [Figura 1](#) sugerem que a propriedade de aditividade das absorbâncias de espécies químicas distintas em mistura, absorventes em determinados comprimentos de onda, possa aplicar-se quando o dicromato é o oxidante empregado em excesso na determinação da DQO, já que o crômio(III) formado como produto da redução do dicromato permanece com o excesso deste ânion na solução colorida final. Sendo assim, a baixa absorvidade do crômio(III) em qualquer comprimento de onda dentro da faixa estudada, e onde ocorra absorção simultânea do dicromato (380 nm a 580 nm), poderia ser associada à relativamente alta absorvidade do dicromato (abaixo de 450 nm, por exemplo) para a determinação da DQO em baixas concentrações, através da espectrofotometria simultânea dos íons crômio(III) formado e dicromato residual.

A espectrofotometria simultânea de dois componentes em mistura exige medidas em pelo menos

dois comprimentos de onda nos quais tais componentes absorvam, para resolver o sistema inerente de duas equações e duas incógnitas (as concentrações dos componentes na mistura).<sup>4,6,12-13,17</sup> Um desses comprimentos de onda deve ser, neste caso, o de 430 nm, para maximizar a contribuição do íon crômio(III) à absorvância da mistura, e no qual o dicromato absorve fortemente. O outro comprimento de onda pode ser o de 415 nm ou o de 445 nm, qualquer um deles, selecionados porque o crômio(III) continua absorvendo próximo da sua máxima absorção(430 nm), e porque o dicromato absorve fortemente mas sem destoar muito mais significativamente da absorção do crômio(III), como por exemplo, abaixo de 400 nm.

Conforme a estequiometria entre reagentes e produtos representada pela Equação 2, e considerando que a demanda química de oxigênio é definida<sup>3,5,7</sup> em função do dicromato como oxidante (fornecedor de oxigênio) dos redutores(consumidores ou demandadores de oxigênio) das amostras, existem as seguintes equivalências entre as quantidades de substâncias envolvidas no processo em questão:



Essas relações entre massas e quantidades de substâncias em mol refletem-se na [Tabela 1](#), que mostra os resultados de absorvâncias nos três comprimentos de onda, 415 nm, 430 nm, e 445 nm, obtidos após a redução do dicromato (em excesso) por diferentes quantidades de hidrogenoftalato de potássio. Nessa tabela, as concentrações de DQO(mgL<sup>-1</sup>) reportam-se aos volumes de 5 mL das soluções de referência(ou de amostra), enquanto que as concentrações dos íons crômio(III) formado e dicromato residual(ambas em mmolL<sup>-1</sup>) reportam-se aos volumes de 20 mL da solução colorida final.

É evidente que entre a concentração de DQO(mgL<sup>-1</sup>) e as concentrações ou do íon crômio(III) formado(mmolL<sup>-1</sup>), ou do íon dicromato residual(mmolL<sup>-1</sup>) existem correlações lineares(simples) dadas pela Equação 4:

$$C_{\text{ion}}(\text{mmolL}^{-1}) = K_0 + K_1 C_{\text{DQO}}(\text{mgL}^{-1}) \quad (4)$$

Feitos os cálculos com os dados de concentrações constantes da [Tabela 1](#), e simbolizando  $C_1$  como a concentração de crômio(III) formado(mmolL<sup>-1</sup>), e  $C_2$  como a concentração de dicromato residual(mmolL<sup>-1</sup>):

$$C_1(\text{mmolL}^{-1}) = 1,250 \cdot 10^{-4} + 1,042 \cdot 10^{-2} C_{\text{DQO}}(\text{mgL}^{-1}) \quad (5)$$

$$C_2(\text{mmolL}^{-1}) = 1,750 - 5,209 \cdot 10^{-3} C_{\text{DQO}}(\text{mgL}^{-1}) \quad (6)$$

Da mesma forma, as correlações lineares múltiplas entre as concentrações desses mesmos íons, e as absorvâncias(A) para cada comprimento de onda (l) considerado podem ser expressas pela Equação 7:

$$A_l = K_0 + K_1 C_1 + K_2 C_2 \quad (7)$$

Feitos os cálculos com os dados de concentrações e absorvâncias(estas para cada comprimento de

onda considerado) constantes da [Tabela 1](#):

$$A_{415 \text{ nm}} = -2,903 \cdot 10^{-7} + 1,233 \cdot 10^{-2} C_1 + 4,524 \cdot 10^{-1} C_2 \quad (8)$$

$$A_{430 \text{ nm}} = 3,959 \cdot 10^{-9} + 1,347 \cdot 10^{-2} C_1 + 4,283 \cdot 10^{-1} C_2 \quad (9)$$

$$A_{445 \text{ nm}} = 2,022 \cdot 10^{-7} + 1,169 \cdot 10^{-2} C_1 + 3,938 \cdot 10^{-1} C_2 \quad (10)$$

Os coeficientes  $K_0$  e  $K_1$  inerentes à regressão linear dada pela expressão 4, e os coeficientes  $K_0$ ,  $K_1$  e  $K_2$  inerentes à regressão linear múltipla dada pela expressão 7 podem ser obtidos através do clássico método estatístico dos mínimos quadrados, inclusive por computador, dispondo-se do *software*<sup>1,2,14</sup> necessário.

Substituindo-se nas expressões 8, 9 e 10 os valores das concentrações de crômio(III) formado( $C_1$ ) e de dicromato residual( $C_2$ ) pelos seus correspondentes em DQO( $C_{\text{DQO}}$ ) dados pelas expressões 5 e 6, respectivamente, obtém-se:

$$A_{415 \text{ nm}} = 0,792 - 2,228 \cdot 10^{-3} C_{\text{DQO}} \quad (11)$$

$$A_{430 \text{ nm}} = 0,749 - 2,091 \cdot 10^{-3} C_{\text{DQO}} \quad (12)$$

$$A_{445 \text{ nm}} = 0,689 - 1,930 \cdot 10^{-3} C_{\text{DQO}} \quad (13)$$

Demonstra-se que as expressões 8, 9 e 10, típicas do que seria necessário para a resolução das duas da espectrofotometria simultânea dos íons crômio(III) formado e dicromato residual, transformam-se em equações com uma única incógnita, a concentração de DQO( $C_{\text{DQO}}$ ) das expressões 11, 12 e 13 e que, evidentemente, só exigem medidas num único comprimento de onda para resolução. Verifica-se ainda que os valores dos coeficientes vistos nas expressões 11, 12 e 13, calculados envolvendo as regressões múltiplas 8, 9 e 10 (e as substituições em função das expressões 5 e 6) podem ser obtidos usando-se simplesmente os pares de dados da [Tabela 1](#), concentração de DQO e absorbância (num dado comprimento de onda), ou seja, pela clássica regressão linear da espectrofotometria de um único analito:

$$A = K_0 + K_1 C_{\text{DQO}} \quad (14)$$

É evidente que, das três expressões obtidas, 11, 12 e 13, a de escolha deve ser a que envolve medidas a 430 nm, comprimento de onda no qual a contribuição da absorbância devida ao crômio(III) formado é maximizada em relação à absorbância total da mistura com o dicromato residual. Entretanto, não se estranhe que as absorbâncias medidas a 415 nm sejam maiores que aquelas medidas a 430 nm, máxime nas menores concentrações de DQO: nestas, o excesso de dicromato residual é maior que nas maiores concentrações de DQO, e a maior absorvidade do ânion contribui mais significativamente para a absorbância total, tendo em vista a concentração diminuta do crômio(III) formado e a menor absorvidade deste cátion em relação à absorvidade do dicromato.

Portanto, resolvida a expressão 14 como uma regressão linear simples envolvendo as concentrações

de DQO e as absorvâncias(em qualquer dos comprimentos de onda de medida), obtém-se os coeficientes linear,  $K_0$ , e angular,  $K_1$ , idênticos àqueles das expressões 11, 12 e 13; os coeficientes angulares,  $K_1$ , são sempre negativos, refletindo a variação inversa entre concentração de DQO e absorvância. O mesmo método estatístico de ajuste<sup>14</sup> fornece as estimativas dos coeficientes de correlação linear,  $r$ , nos três comprimentos de onda das medidas como sendo iguais a -0,9995(a 415 nm), -0,9998(a 430 nm), e -0,9998(a 445 nm), ou as estimativas dos coeficientes de determinação,  $r^2$ , como iguais a 0,9990, 0,9996 e 0,9997, respectivamente: são ajustes excelentes em quaisquer dos comprimentos de onda considerados.

Registre-se ainda que a solução de referência isenta de hidrogenofalato de potássio (e conseqüentemente com concentração nula de DQO) não é uma solução de "prova em branco"(com a qual normalmente se ajustam os espectrofotômetros para as leituras posteriores), mas sim, um ponto experimental que exige medida de absorvância. O valor desta absorvância reflete a máxima concentração possível de dicromato introduzido pela solução digestora nas condições experimentais propostas concentração teoricamente nula de crômio(III).

Na [Tabela 2](#) encontram-se os resultados das determinações de DQO em efluentes, ribeirões e rios da região de Botucatu-SP. Referem-se a médias de dados obtidos com três repetições, através do uso da metodologia em proposição, e através do uso da metodologia oficial das AWWA-APHA-WEF<sup>7</sup>. Comparadas entre si pelo teste  $t$ ,<sup>14,16</sup> as médias obtidas com o uso de uma ou de outra metodologia analítica não apresentaram diferença estatística a 5% de significância. Na mesma tabela estão os resultados de ensaios de recuperação de DQO(médias de três repetições),conduzidos simultâneamente às determinações, também pela metodologia ora proposta: são resultados excelentes(principalmente considerando as baixas concentrações de DQO envolvidas), variando de 96% a 112% ou, em média ( $102 \pm 4$ )% de recuperação)

## Conclusões

A determinação da demanda química de oxigênio(DQO) em águas e efluentes com baixa concentração do parâmetro(ou pouco poluídos) pode ser conduzida por espectro-fotometria simultânea do crômio(III) formado e do dicromato residual, após a clássica oxidação das amostras pela mistura de dicromato e ácido sulfúrico. Entretanto, conseguiu-se demonstrar que, em função da inter-relação entre as concentrações de DQO, crômio(III) formado, e dicromato residual, a espectrofotometria simultânea que normalmente exige medidas em pelo menos dois comprimentos de onda por envolver regressões lineares múltiplas, pode ser resolvida pela espectrofotometria mais convencional usando-se regressão linear simples num único comprimento de onda, somente com a concentração em equivalente de DQO e a absorvância. O comprimento de onda para as medidas de absorvância deve ser de 430 nm, região do espectro de absorção no qual o crômio(III) formado apresenta maior absorvância (na região do visível do espectro eletromagnético), absorvendo juntamente com o dicromato residual.

O procedimento analítico para a determinação da DQO em águas(e efluentes pouco poluídos) é o seguinte: a) mistura de 5 mL de *amostra*(ou de *solução de referência*, de  $30 \text{ mgL}^{-1}$  a  $300 \text{ mgL}^{-1}$  de DQO, usando hidrogenofalato de potássio como substância de referência), com 5 mL de *solução*

*digestora* (dicromato  $7,000 \text{ mmolL}^{-1}$ , sulfato mercúrico  $0,04 \text{ molL}^{-1}$ , e ácido sulfúrico  $1,5 \text{ molL}^{-1}$ ), e com 10 mL de *solução catalítica* (sulfato de prata  $0,02 \text{ molL}^{-1}$  e ácido sulfúrico  $18 \text{ molL}^{-1}$ ), em tubos digestores de 25 mm de diâmetro por 250 mm de comprimento; b) aquecimento a  $140^{\circ}\text{C}$ - $150^{\circ}\text{C}$  por duas horas, em refluxo aberto; c) medidas de absorvância a 430 nm, em cubetas de 1 cm de caminho óptico, contra água destilada. Resultados de determinações em amostras de efluentes e de águas de ribeirões e rios (comparados com aqueles obtidos através do uso de metodologia oficial de determinação de DQO), assim como ensaios de recuperação de DQO nessas mesmas amostras caracterizam o procedimento proposto como preciso e exato

### Agradecimentos

À FUNDUNESP, pelo auxílio à pesquisa (Processo nº 196/92); ao Centro de Apoio Químico ao Ensino, à Pesquisa e de Prestação de Serviços (CEAQUIM) do IB-UNESP/Botucatu, pelas facilidades oferecidas.

GRANER, C.A.F.; ZUCCARI, M.L.; PINHO, S.Z. Chemical oxygen demand (COD) determination in waters by simultaneous spectrophotometry of chromium(III) and dichromate ions. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.23, p.31-44, 1998.

**ABSTRACTS:** The simultaneous colorimetry of chromium(III) and dichromate ions in a single wavelength is proposed for the determination of chemical oxygen demand(COD) in waters, after oxidation of the samples with dichromate and sulfuric acid. The interrelation among COD, chromium(III) and dichromate ions concentrations permits to simplify the numerical resolution of the system, as follow: from a multicomponent system involving chromium(III) and dichromate ions concentrations and absorbances, in at least two wavelengths, to a linear regression involving COD concentration measured in a single wavelength. The procedure is as follows: a) mix 5 mL of standard or sample solution( $30 \text{ mgL}^{-1}$  -  $300 \text{ mgL}^{-1}$  range, using potassium hydrogenphthalat as standard) with 5 mL of digestion solution( $7.000 \text{ mmolL}^{-1}$  dichromate -  $0.04 \text{ molL}^{-1}$  mercuric sulfate -  $1.5 \text{ molL}^{-1}$  sulfuric acid) and 10 mL of catalytic solution( $0.02 \text{ molL}^{-1}$  silver sulfate -  $18 \text{ molL}^{-1}$  sulfuric acid); b) heat for two hours at  $140^{\circ}\text{C}$ - $150^{\circ}\text{C}$ ; c) take absorbances against water, at 430 nm, using 1 cm length cuvettes.

**KEYWORDS:** CO; water analysis; simultaneous colorimetry.

### Referências bibliográficas

- 1 AYRES, M.; AYRES JR., M. *Aplicações estatísticas em BASIC*. São Paulo: McGraw-Hill, 1987, 273 p.
- 2 BAKER, R.; CLARKE, M.R.B.; FRANCIS, B.; GREEN, M.; NELDER, J.A.; PAYNE, C.D.;

- REESE, R.A.; SWAN, A.V.; WEBB, J. *The GLIM system release 3.77 manual*. Oxford, Royal Statistical Society, 1986, 305 p.
- 3 BOYD, C.E. *Water quality in warmwater fishponds*. Auburn: Auburn University, 1984, 228 p.
- 4 BROWN, C.W.; LYNCH, P.F.; OBREMSKY, R.J.; LAVERY, D.S. Matrix representations and criteria for selecting analytical wavelengths for multicomponent spectroscopic analysis. *Anal Chem.*, v.54, p.1472-9, 1982.
- 5 CUNNIFF, P., ed. *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists International*. 16.ed. Arlington, AOAC International, 1995, p.11:6-7.
- 6 DITUSA, M.R.; SCHILT, A.A. Selection of wavelengths of optimum precision in simultaneous spectrophotometric determinations. *J. Chem. Educ.*, v 62, p.541-2, 1985.
- 7 GREENBERG, A.E.; CLESCERI, L.S.; EATON, A.D., ed. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18.ed. Washington, American Public Health Association, 1992, p.5:6-10.
- 8 HANSON, N.W. Standardised methods of analysis. In: HANSON, N.W., ed. *Official, standardised and recommended methods of analysis*. London: Society for Analytical Chemistry, 1983, 897 p.
- 9 JIRKA, A.M.; CARTER, M.I. Micro semi-automated analysis of surface water and wastewaters for chemical oxygen demand. *Anal.Chem.*, v.47, p.1397-402, 1975.
- 10 ROCHA, J.C.; BARBIERI, R.S.; CARDOSO, A.A.; GRANER, C.A.F. Agilização do processo de rotina analítica para a determinação da DQO. *Quím.Nova*, v.13, p.200-1, 1990.
- 11 RODIER, J. *Analysis of water*. New York: Halsted Press, 1975, 468 p.
- 12 SHIBATA, S.; FURUKAWA, M.; GOTO, K. Dual-wavelength spectrophotometry. Part I. General method. *Analytica chim. Acta*, v.46, p.271-9, 1969.
- 13 \_\_\_\_\_. Dual-wavelength spectrophotometry. Part II. The determination of mixtures. *Analytica chim. Acta*, v.53, p.369-77, 1971.
- 14 SPIEGEL, M.R. *Estatística*. São Paulo: McGraw-Hill, 1972, 446 p.
- 15 VOGEL, A.I. *A text-book of quantitative inorganic analysis*. 3.ed. London: Longman, 1971, 1216 p.
- 16 WERNIMONT, G.T. *Use of statistics to develop and evaluate analytical methods*. Arlington, Association of Official Analytical Chemists, 1987, 183 p.
- 17 WILLARD, H.; MERRIT JR., L.; DEAN, J. *Análise instrumental*. 2.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979, 986 p.
- 18 ZUCCARI, M.L. *A digestão pelo "calor de diluição" e a determinação da demanda química de oxigênio(DQO) em águas e efluentes*. Botucatu, 1996, 89p. Tese(Doutorado) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP.
- 19 ZUCCARI, M.L.; GRANER, C.A.F.; CONTE, M.L.; LEOPOLDO, P.R. Determinação colorimétrica da demanda química de oxigênio em águas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE

ENGENHARIA AGRÍCOLA, 20, 1991, Londrina, *Anais...*Londrina: Fundação Universidade Estadual de Londrina, 1991, p.249-59.

Recebido em 7.10.1997.

Aceito em 20.3.98

\* Departamento de Química - Instituto de Biociências - UNESP - 18618-000 - Botucatu-SP.

\*\* Curso de Pós-Graduação de Agronomia, Área de Concentração de Energia na Agricultura - Faculdade de Ciências Agrônômicas - UNESP- 18603-970 - Botucatu - SP.

\*\*\* Departamento de Bioestatística - Instituto de Biociências - UNESP - 18618-000 - Botucatu - SP.