

## DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA COM DIFENILCARBAZIDA DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO EM ÁGUAS E EFLUENTES

Jairo BRUNINI\*

Dilza A. NALIN\*

Dejanira de Franceschi de ANGELIS\*

Eurípedes Alves da SILVA-FILHO\*\*

Marcos José CORREIA\*\*\*

**RESUMO:** Um método para determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) é proposto, utilizando-se difenilcarbazona, a qual reage com o excesso de dicromato remanescente após a digestão produzindo uma coloração vermelho púrpura. Tal reação, além da alta sensibilidade, que pode quantificar até 0,1 ppm. de  $\text{CrO}_7^{2-}$ , é versátil e evita os erros provocados pela titulação. A reação é rápida e de alta reprodutibilidade, podendo a absorvância ser lida a  $\lambda = 480 \text{ nm}$ .

**UNITERMOS:** Análise de águas e de efluentes; colorimetria para determinação de DQO; Demanda Química de Oxigênio; determinação de dicromato; difenilcarbazona; efluentes.

### INTRODUÇÃO

O método padrão para determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) em águas e efluentes consiste na digestão, em refluxo, por duas horas de determinado volume de amostra na presença de excesso de dicromato de potássio, ácido sulfúrico concentrado, sais de prata e mercúrio. A seguir, após resfriamento, processa-se a titulação com tiosulfato ou sulfato ferroso amoniacal<sup>1,3</sup>. A precisão deste método depende de fatores tais como: temperatura, concentração do ácido, exatidão na titulação e na elaboração das soluções tituladoras que, por sua vez, são instáveis, solicitando constante fatoração com padrões primários. Além destes inconvenientes, a amostra é sempre titulada de uma só vez, sem a possibilidade de se repetir a quantificação no caso de acidente neste procedimento.

\* Departamento de Bioquímica e Microbiologia — Instituto de Biociências — UNESP — 13500 — Rio Claro — SP.

\*\* Laboratório de Microbiologia — Usina Pumaty — Palmares — CP 52 — CEP 55545 — PE.

\*\*\* Departamento de Biologia — UF — Rural — Recife — PE.

Face a estas limitações, propõe-se uma metodologia colorimétrica para se quantificar o dicromato remanescente através da reação deste com o reagente difenilcarbazida, que produz uma coloração vermelho-púrpura mensurável a  $\lambda = 480 \text{ nm}$ .

Os métodos colorimétricos para DCO já conhecidos, nos quais as amostras são digeridas por duas horas<sup>1</sup> e por uma hora<sup>3</sup>, apresentam a desvantagem de se utilizarem dois comprimentos de onda, uma vez que, para se proceder a quantificação utiliza-se a própria variação de cor do dicromato, mutável do amarelo ao azul, passando pelo verde, durante o processo de digestão, dependendo do teor de matéria orgânica presente na amostra.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Dicromato de potássio 0,25N e 0,0025N; ácido sulfúrico conc. P.A.; difenilcarbazida 0,25% (p/v) em acetona a 50% (v/v); sulfato de prata P.A.; sulfato de mercúrio P.A.; sulfato ferroso amoniacal 0,25N; ferroína (solução indicadora); soluções de D-glicose com 187,5; 375; 750; 9950; 19900; 29850 e 39800 ppm; amostras de efluentes: vinhaça, soro de queijo, água de lavagem de cana-de-açúcar, provenientes da indústria agroquímica e da indústria de organoclorados.

Balões volumétricos de 250 e 1.000 ml; balões de fundo chato de boca esmerilhada de 250ml; buretas de 10 e 50 ml; tubos de ensaio de 10 x 100 mm, placas de aquecimento múltiplo; condensadores de refluxo; espectrofotômetro "CARL ZEISS" modelo M4Q II.

### Métodos

#### Método Padrão

Para comparação e acompanhamento do método proposto, foi utilizado o método padrão como referência para determinação de DCO<sup>1,3</sup>. Em balões de fundo chato de boca esmerilhada foram acrescentados 20 ml de efluente ou de solução padrão diluídos, contendo não mais que 5 mg de DCO. Os balões foram mantidos em refluxo a 125°C por duas horas, com 10 ml de dicromato de potássio 0,25N; 0,04 g de sulfato de prata; 0,4 g de sulfato de mercúrio (quando a concentração de Cl<sup>-</sup> na amostra ultrapassou 200 ppm) e 30 ml de ácido sulfúrico concentrado P.A. Após o refluxo, a mistura foi resfriada e titulada com sulfato ferroso amoniacal, adicionando-se, previamente, 2 ou 3 gotas do indicador ferroína. Uma prova em branco foi submetida simultaneamente às mesmas condições, utilizando-se 20 ml de água destilada em lugar da amostra ou do padrão.

#### Método Proposto

Simultaneamente, cada padrão e/ou amostra foram submetidos aos mesmos tratamentos, utilizando-se, desta vez, 5 ml de amostra diluída, 2,5 ml de dicromato de potássio 0,25N (adicionados com o auxílio de uma bureta de 10 ml); 7,5 ml de ácido sulfúrico concentrado P.A., contendo 1,3 mg/ml de sulfato de prata e 0,1 g de sulfato de mercúrio

se necessário. Cada reagente foi adicionado nesta seqüência a um balão de fundo chato de 250 ml e levado a refluxo tal como no método convencional. Decorrida a digestão, as misturas foram resfriadas e transferidas quantitativamente com o auxílio de água destilada para balões volumétricos de 250 ml e os volumes elevados à aferição. Uma prova em branco, utilizando água destilada ao invés de padrão ou amostra, foi conduzida da mesma forma. A seguir, alíquotas de 0,5 ml da mistura diluída, correspondendo entre 12 a 70  $\mu\text{g}$  de dicromato (1,96 a 11,42  $\mu\text{g}$  de oxigênio), foram transferidas para tubos de ensaio (10 x 100 mm). A estes tubos adicionou-se 0,2 ml de difenilcarbazida 0,25% e completou-se o volume para 5,0 ml com água destilada.

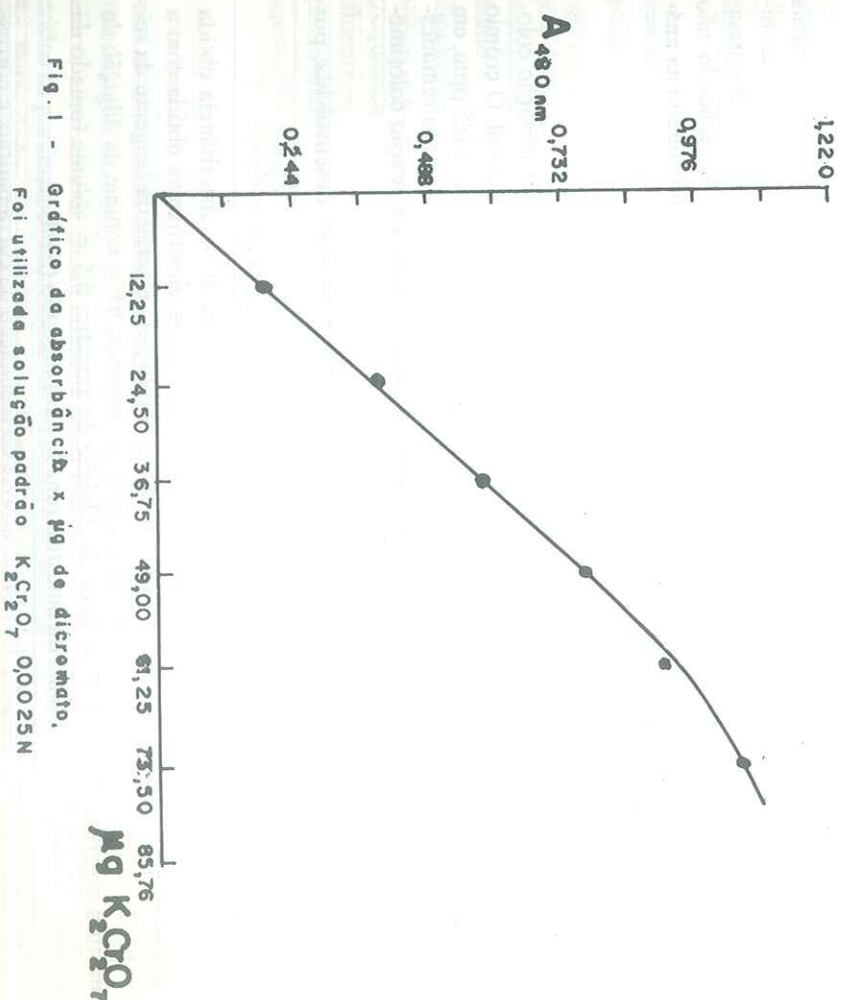


Fig. 1 - Gráfico de absorvância x  $\mu\text{g}$  de dicromato. Foi utilizada solução padrão  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,0025N

Procedeu-se às leituras a  $\lambda = 480$  nm, utilizando-se água destilada como referência. Recomendou-se a utilização do reagente no mesmo dia de sua elaboração, porém, sob refrigeração, este permanece estável por 5 dias.

#### Reia Padrão

A oito tubos de ensaio (10 x 100 mm) com duplicatas, foram transferidas alíquotas de 0,0 a 0,7 ml de dicromato de potássio 0,0025N, equivalentes a 12,2 a 85,4  $\mu\text{g}$  de dicromato (1,96 a 11,42  $\mu\text{g}$  de oxigênio); 1,0 ml de ácido sulfúrico 0,1N e 0,2 ml de difenilcarbazida 0,25%. Os volumes dos tubos foram ajustados para 5,0 ml, procedendo-se às leituras de transmissão a  $\lambda = 480$  nm. Zerou-se o aparelho com o ponto 0,0. Com este procedimento, obteve-se uma curva bastante linear (Fig. 1).

#### Interferências

A difenilcarbazida sofre interferência de  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}$  e  $\text{MnO}_4^-$ , os quais podem, no entanto, ser removidos facilmente<sup>2</sup>. Por outro lado, se a concentração de bicromato não exceder à razão de 10:1, não haverá interferências e o resultado será preciso<sup>2</sup>. Até o presente momento, os efluentes aos quais este método foi aplicado não apresentaram problemas de interferentes, nem o sulfato de mercúrio adicionado na análise manifestou alguma alteração.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A difenilcarbazida é um reagente oxirredutimétrico utilizado na determinação colorimétrica de Cr em ligas de aço, após digestão nitro-perclórica deste material. O crômio é oxidado a  $\text{CrO}_4^{2-}$  e detectado pelo reagente às concentrações de 0,1 a 0,5 ppm, em  $\lambda = 480$  nm.<sup>2</sup> De forma semelhante, na determinação da DOO, o dicromato remanescente à digestão pôde ser quantificado através da diluição e posterior reação colorimétrica.

A D.O.O., obtida em ppm, foi calculada pela seguinte expressão, desenvolvida, por sua vez, a partir da reta padrão:

$$\text{DOO} = [(B - A) \cdot \epsilon^{-1} \cdot 163,2 \cdot V_f \cdot F] / (0,5 \cdot V_a)$$

onde: DOO = Demanda Química de Oxigênio em ppm; B = absorvância obtida com o branco, isto é, da mistura digerida sem amostra; A = absorvância obtida com a amostra;  $\epsilon^{-1}$  = coeficiente de extinção (inverso), obtido pelo inverso da tangente da reta padrão; 163,2 = fator de conversão em ppm de oxigênio;  $V_f$  = volume de diluição da mistura digerida (250 ml); F = fator de diluição da amostra; 0,5 = volume tomado da mistura diluída;  $V_a$  = volume da amostra tomada para digestão (5 ml).

O coeficiente de extinção  $\epsilon$  foi obtido através da inclinação da curva padrão, e corresponde ao quociente da diferença dos valores de duas absorvâncias da faixa linear da curva pela diferença dos valores de concentração obtidos pela projeção das absorvâncias na reta.

O fator de conversão em ppm de oxigênio foi obtido pelo quociente entre a massa de oxigênio (8 mg) produzido por cada miliequivalente de dicromato (49,03 mg), que resul-

tuou em 0,1632. Multiplicando-se por 1.000, para se expressar em ppm, resultou no valor 163,2.

Caso se necessite tomar mais de 0,5 ml, a expressão tomará a seguinte forma:

$$\text{DOO} = [(V_1 \cdot B - 0,5 \cdot A) \cdot \epsilon^{-1} \cdot 163,2 \cdot V_f \cdot F] / (0,5 \cdot V_1 \cdot V_a)$$

onde:  $V_1$  = volume tomado da amostra para leitura (0,5 a 4,8 ml); 0,5 = volume tomado do branco.

TABELA 1 — Quantificação da DOO em mg/ml de alguns efluentes tratados com eletrolise, antes e após o tratamento, obtidos pelo método convencional e por colorimetria com difenilcarbazida

Tipo de efluente	Método	
	convencional	colorimétrico
vinhaça	N 78,049 T 19,512	78,800 23,500
soro de queijo	N 78,049 T —	82,550 —
água de lavagem de cana (sistema fechado)	N 7,638 T 2,182	5,964 2,422
efluente de indústria agroquímica	N 38,400 T 5,960	38,600 5,800
efluente orgânico	N 16,080 T 3,380	17,200 2,950

Legenda: N — amostra não tratada

T — amostra tratada com eletrolise

Na Tabela 1, os resultados da determinação de DOO de alguns efluentes industriais pelos dois métodos apresentaram valores aproximados. Para confirmar a precisão das metodologias em confronto, foram realizadas determinações em padrões de glicose com valores esperados de DOO, como se pode observar na Tabela 2. Na Tabela 3, estão inseridos os parâmetros estatísticos de estimativa de erro padrão e coeficiente de correlação. Estes dados demonstram que o método colorimétrico apresentou-se mais preciso, com erro padrão de 353,6 ppm e coeficiente de correlação 0,99936, enquanto para o método convencional os valores foram respectivamente de 1747,7 e 0,98624.

A Tabela 4 demonstra que o método proposto avalia também valores extremos de DOO, comprovando-se através da utilização de soluções de glicose, com 187,5; 375 e 750 ppm, correspondendo a uma DOO de 200, 400 e 800 ppm, respectivamente. O erro

padrão e o coeficiente de correlação para este ensaio foram respectivamente de 22,993 e 0,9972.

**TABELA 2** — Quantificação da DQO de soluções padrão de D-glicose, com 9,95; 19,90; 9,85 e 39,80 mg/ml avaliadas pela equação teórica (esperada) e pelos métodos convencional e colorimétrico

teórico esperado	Valores Obtidos de DQO	
	convencional	colorimétrico
8.840	7.728	8.874
16.690	15.456	16.063
26.530	23.520	25.790
35.540	36.200	35.118

**TABELA 3** — Parâmetros de análise estatística de valores de DQO teóricos esperados e pelos métodos convencional e colorimétrico

Parâmetros	Método	
	convencional	colorimétrico
constante	- 2039,74	- 95,0226
erro padrão est. Y	1747,667	353,6566
R <sup>2</sup>	0,986240	0,999363
graus de liberdade	4	4
coeficiente X	1,039531	0,984304
erro padrão coefic.	0,086821	0,017569

A aplicação deste princípio oferece a vantagem da alta sensibilidade pelas seguintes razões:

- o dicromato, mesmo após a diluição é quantificado quando sua concentração no volume de leitura se encontra na faixa de 0,1 ppm;
- não ocorrem os inconvenientes dos interferentes das ligas de aço;
- o método proposto apresenta uma economia de reagentes necessários à sua execução, como mostra a Tabela 5.

**TABELA 4** — Quantificação da DQO determinada pelo método colorimétrico, verificando-se o desempenho para valores extremos de concentração de D-glicose

ppm de D-glicose	teórica esperada	DQO obtida
187,5	200	195
375,0	400	360
750,0	800	774

Observação: Erro padrão = 22,99295  
Coef. de correl. = 0,997167

**TABELA 5** — Demanda de reagentes na determinação da DQO pelos métodos convencional e colorimétrico, necessários para análise de uma amostra mais um branco

reagentes	Método Convencional		Método Colorimétrico	
	g*	US\$	g*	US\$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	265	7,6	26,5	0,76
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,613	0,31	0,0613	0,031
Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,55	0,57	—	—
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,8	30,56	0,01	0,17
HgSO <sub>4</sub>	1,0	2,21	0,1	0,22
Acetona	—	—	0,15	0,002
Difenilcarbazida	—	—	0,001	0,002
TOTAL		41,25		1,18

Observação: g\* = gramas de substância pura.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que a determinação colorimétrica da D.O.O. pela difenilcarbazida é um método preciso, e de alta sensibilidade. Apresenta-se econômico pois dispensa o uso do sulfato ferroso amoniacal e utiliza pequenas alíquotas da amostra problema. A sua versatilidade permite que, de uma mesma amostra possa se trabalhar com diferentes volumes, podendo-se tomar de 0,5 a 4,8 ml para reação com a difenilcarbazida.

CORREIA, M. J. et al. Colorimetric determination of the Chemical Demand of Oxygen in wastewater utilizing diphenylcarbazide. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 16, p. 1-8, 1991.

**ABSTRACT:** A colorimetric method for determination of Chemical Oxygen Demand (COD) is proposed utilizing diphenylcarbazide reagent, which reacts with remainder dichromate excess producing a red purple color. This reaction, besides his high sensibility (about 0.1 ppm.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  is detected), is versatile and avoids errors brought by titration. This method is very fast and has a high reproducibility, and can be read at 480 nm wavelength.

**KEYWORDS:** Wastewater; water and wastewater analysis; Chemical Oxygen Demand; colorimetry for the determination of the COD; dichromate determination; diphenylcarbazide.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTM. Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, 1988. Section 11, vol.2, p.52-9.
2. BASSET, J., DENNEY, R.C., JEFFERY, G.H., MENDHAN, J. VOGEL. ANÁLISE INORGÂNICA QUANTITATIVA, 4. ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981. Cap.18, p. 549-50.
3. KUMAR, S., SHUKLA, H., VISWANATHAN, L.A. A colorimetric method for the determination of chemical oxygen demand. *International Sugar Journal*, 88 (1.048), 76 (1986).

Recebido em 19.02.91

Aceito em 14.06.91