

ÁGUA - DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Método de Ensaio

CONTEC

Comissão de Normas
Técnicas

SC - 20

Técnicas Analíticas
de Laboratório

Cabe à CONTEC - Subcomissão Autora, a orientação quanto à interpretação do texto desta Norma. O Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma é o responsável pela adoção e aplicação dos itens da mesma.

Requisito Mandatório: Prescrição estabelecida como a mais adequada e que deve ser utilizada estritamente em conformidade com esta Norma. Uma eventual resolução de não segui-la ("não-conformidade" com esta Norma) deve ter fundamentos técnico-gerenciais e deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "dever", "ser", "exigir", "determinar" e outros verbos de caráter impositivo.

Prática Recomendada (não-mandatária): Prescrição que pode ser utilizada nas condições previstas por esta Norma, mas que admite (e adverte sobre) a possibilidade de alternativa (não escrita nesta Norma) mais adequada à aplicação específica. A alternativa adotada deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "recomendar", "poder", "sugerir" e "aconselhar" (verbos de caráter não-impositivo). É indicada pela expressão: **[Prática Recomendada]**.

Cópias dos registros das "não-conformidades" com esta Norma, que possam contribuir para o aprimoramento da mesma, devem ser enviadas para a CONTEC - Subcomissão Autora.

As propostas para revisão desta Norma devem ser enviadas à CONTEC - Subcomissão Autora, indicando a sua identificação alfanumérica e revisão, o item a ser revisado, a proposta de redação e a justificativa técnico-econômica. As propostas são apreciadas durante os trabalhos para alteração desta Norma.

"A presente Norma é titularidade exclusiva da PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS, de uso interno na Companhia, e qualquer reprodução para utilização ou divulgação externa, sem a prévia e expressa autorização da titular, importa em ato ilícito nos termos da legislação pertinente, através da qual serão imputadas as responsabilidades cabíveis. A circulação externa será regulada mediante cláusula própria de Sigilo e Confidencialidade, nos termos do direito intelectual e propriedade industrial."

Apresentação

As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas por Grupos de Trabalho – GTs (formados por especialistas da Companhia e das suas Subsidiárias), são comentadas pelos Representantes Locais (representantes das Unidades Industriais, Empreendimentos de Engenharia, Divisões Técnicas e Subsidiárias), são aprovadas pelas Subcomissões Autoras – SCs (formadas por técnicos de uma mesma especialidade, representando os Órgãos da Companhia e as Subsidiárias) e aprovadas pelo Plenário da CONTEC (formado pelos representantes das Superintendências dos Órgãos da Companhia e das suas Subsidiárias, usuários das normas). Uma norma técnica PETROBRAS está sujeita a revisão em qualquer tempo pela sua Subcomissão Autora e deve ser reanalisada a cada 5 (cinco) anos para ser revalidada, revisada ou cancelada. As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas em conformidade com a norma PETROBRAS N-1. Para informações completas sobre as normas técnicas PETROBRAS, ver Catálogo de Normas Técnicas PETROBRAS.

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de refluxo aberto para determinação da demanda química de oxigênio em água.

1.2 A demanda química de oxigênio é usada como uma medida do equivalente de oxigênio contido na matéria orgânica presente na amostra que é suscetível à oxidação por um forte oxidante.

1.3 Os compostos orgânicos não são oxidados uniformemente.
(Ver TABELA DO ANEXO A).

2 CAMPO DE APLICAÇÃO

2.1 Este método é aplicável a resíduos domésticos, industriais e águas poluídas em geral. Não é aplicável às águas salinas.

2.2 É adequado à medida de valores de DQO na faixa de 50 a 800 mg/ℓ. Para concentrações superiores a 800 mg/ℓ, é necessária a diluição da amostra e, para baixas concentrações (50 mg/ℓ), reduzir e ajustar as concentrações das soluções oxidante e redutora.

3 RESUMO

A amostra é digerida, sob refluxo, com quantidade conhecida de dicromato de potássio em meio ácido, sendo o excesso de dicromato titulado com sulfato ferroso amoniacal. A maior parte das substâncias orgânicas é oxidada pela solução sulfocrômica em ebulição. Sulfato de prata é utilizado como catalisador da reação de oxi-redução e sulfato de mercúrio II é adicionado para anular a interferência de cloretos. O ANEXO B exemplifica a reação, usando ftalato ácido de potássio.

Origem: CONTEC - Subcomissão nº 20 - Técnicas Analíticas de Laboratório.

Substitui e cancela a N-1475a.

Foi baseada no ASTM D 1252-88 e Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 508 A - 85.

Linha vertical na margem da página assinala trecho desta Norma alterado da anterior para a presente revisão. A alteração pode ser: modificação, inserção ou supressão do trecho.

Toda Norma é dinâmica, estando sujeita a revisões. Comentários e sugestões, para seu aprimoramento, devem ser encaminhados à Comissão de Normas Técnicas da PETROBRAS - CONTEC.

Palavras-chave: demanda química - DQO - água.

4 INTERFERÊNCIAS

4.1 O íon cloreto, interferente mais comum, é quantitativamente oxidado pelo dicromato de potássio em meio ácido, sendo que, 1 mg de Cl^-/ℓ equivale a 0,226 mg de DQO/ ℓ . Sulfato de mercúrio II é utilizado para eliminação deste interferente, até uma concentração de 2000 mg de Cl^-/ℓ da amostra. (1)

4.2 Íons inorgânicos oxidáveis, tais como ferroso, manganoso, nitrito, sulfeto e sulfito são medidos como constituintes orgânicos. Pode-se corrigir o valor de DQO obtido, a partir do conhecimento da concentração inicial desses íons e admitindo a oxidação estequiométrica.

4.3 Em casos de concentrações significativas de nitrito (NO_2^-) em relação ao DQO da amostra, sua interferência pode ser eliminada pelo tratamento com ácido sulfâmico, sendo que 1 mg de nitrogênio (sob forma de nitrito) por litro de amostra equivale a 1,14 mg de DQO/ ℓ .

5 NORMAS E/OU DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

N-1351	- Água Reagente;
N-1372	- Amostragem de Despejos Hídricos de Refinarias;
N-1439	- Terminologia de Análises de Água;
ASTM D 3223	- Appendix X1 - Test Method for Total Mercury in Water;
ACS	- American Chemical Society Specification - COMMITTEE ON ANALYTICAL REAGENTS.

6 DEFINIÇÕES

As definições de termos utilizados nesta Norma obedecem à norma PETROBRAS N-1439.

7 PRECAUÇÕES DE SEGURANÇA

7.1 Antes de iniciar qualquer manuseio com reagentes, materiais e equipamentos, consultar e aplicar os procedimentos apropriados de segurança e de operação do equipamento.

(1) Técnicas apropriadas para determinação de DQO em águas salinas são descritas em:

- a) Burns, E.R & C. Marshall, 1965. "Correction for chloride interference in the chemical oxygen demand test". J. Water Pollut. Control Fed. 37: 1716.
- b) Baumann, F. I. 1974. "Dichromate Reflux Chemical Oxygen demand": A proposed method for chloride correction in highly saline waters". Anal. Chem. 46:1336.

7.2 A ANEXO C contém algumas informações de segurança referentes aos reagentes a serem utilizados pelo método.

7.3 Proceder ao descarte das soluções de mercúrio, conforme indicado no ANEXO D.

8 APARELHAGEM E MATERIAIS

8.1 Sistema de refluxo

8.1.1 Erlenmeyer de 500 ml ou balão de fundo redondo de 300 ml, de vidro temperado e junta 24/40.

8.1.2 Condensador tipo ALLIHN de 300 mm e junta 24/40.

8.2 Sistema de aquecimento

Manta ou chapa de aquecimento com controle que permita manter uma taxa de refluxo constante ou que forneça, no mínimo, 1,4 W/cm² de superfície aquecida.

9 REAGENTES E RESULTADOS

Todos os reagentes devem ser de grau p.a., equivalente à especificação ACS. Qualquer referência à água deve ser entendida como água reagente tipo II, conforme a norma PETROBRAS [N-1351a](#).

9.1 Solução-padrão de dicromato de potássio, 0,25N

Tomar a massa de 12,2590g de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), com precisão de 0,0001g, previamente seco a 103°C por 2h, dissolver em água e avolumar a 1ℓ.

9.2 Solução de dicromato de potássio, 0,025N (Nota 1)

Diluir a 1ℓ com água, em balão volumétrico, 100 ml da solução de dicromato de potássio 0,25N (item 9.1).

9.3 Solução-padrão de sulfato ferroso amoniacal, 0,25N

9.3.1 Dissolver 98 g de sulfato ferroso amoniacal (FeSO₄(NH₄)₂SO₄.6H₂O) em água. Adicionar 20 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado, esfriar e diluir a 1ℓ.

9.3.2 Esta solução deve ser padronizada diariamente antes do uso, conforme descrito no ANEXO E, contra solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) de igual concentração.

9.4 Solução-padrão de sulfato ferroso amoniacal 0,025N (Nota 1)

9.4.1 Diluir, com água, 100 ml da solução de sulfato ferroso amoniacal 0,25N para 1ℓ.

9.4.2 Esta solução deve ser padronizada diariamente antes do uso, conforme descrito no ANEXO E, contra solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) de igual concentração.

9.5 Sulfato de mercúrio II ($HgSO_4$), cristal ou pó

9.6 Solução indicadora de ferroína

Dissolver 1,485 g de 1,10 o-fenantrolina monohidratada e 0,695 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em 100 ml de água.

9.7 Sulfato de prata (Ag_2SO_4), cristal ou pó.

9.8 Ácido sulfúrico concentrado ($d = 1,84$)

9.9 Reagente ácido sulfúrico - sulfato de prata

Dissolver 15 d de Ag_2SO_4 em 300 ml de ácido sulfúrico concentrado e diluir a 1 ℓ com o mesmo ácido. Aguardar 1 a 2 dias para dissolução total.

9.10 Solução-padrão de ftalato ácido de potássio ($HOOCC_6H_4COOK$) (1 ml = 1 mg DQO)

Tomar a massa de 0,8510g de ftalato ácido de potássio, com precisão de 0,0001g, previamente seco a 120°C dissolver em água e avolumar a 1 ℓ. Manter a 4°C.

9.11 Ácido sulfâmico (NH_2SO_3H), cristal ou pó

Nota 1: Esta solução deve, somente, ser preparada ao se analisar amostras com DQO na faixa de 10 a 50 mg/ℓ.

10 PROCEDIMENTO

10.1 Amostragem

10.1.1 Coletar a amostra de acordo com a norma PETROBRAS [N-1372](#).

10.1.2 Amostras instáveis devem ser analisadas imediatamente e as contendo sólidos devem ser homogeneizadas por meio de um agitador.