

F₃ – Valores de referência

A título de exemplo fornecem-se alguns valores para CBO e CQO.

Quadro 9 – Valores de CBO e CQO de águas.

Tipo de águas	CBO (ppm de O ₂)	CQO (ppm de O ₂)
Subterrâneas	<1	—
Superficiais	variável	—
Não contaminadas	—	1 a 5
Residuais domésticas	100-350	250-600
Residuais industriais	até milhares	variável com o processo de fabrico

A relação CBO/CQO pode dar uma ideia se a contaminação é proveniente de resíduos de origem inorgânica ou orgânica e da capacidade de biodegradação da matéria contaminante.

Exemplos:

Se $\frac{\text{CBO}}{\text{CQO}} < 0,2$ diz-se que a contaminação é de origem inorgânica.

Se $\frac{\text{CBO}}{\text{CQO}} > 0,6$ diz-se que a contaminação é de origem orgânica.

Aplicação

8 Determinação de CBO₅ (Carência Bioquímica de Oxigénio) a partir da determinação do Oxigénio Dissolvido (DO)

INTRODUÇÃO

Para a determinação do oxigénio dissolvido numa água poluída pode usar-se o método de Winkler.

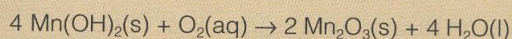
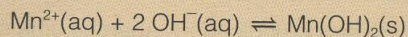
1. Determina-se inicialmente o teor de oxigénio dissolvido na amostra de água a analisar (efluente doméstico). Se a amostra não contiver qualquer microrganismo, deve adicionar-se alguns.

Em seguida, a amostra é guardada ao abrigo da luz, a 20 °C, durante cinco dias, ao fim dos quais se volta a determinar o teor de oxigénio dissolvido.

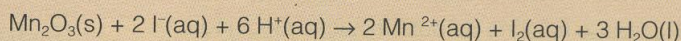
A diferença entre os dois valores encontrados corresponde ao CBO₅.

2. O reagente de Winkler é essencialmente uma mistura de soluções concentradas de sulfato de manganés(II) e iodeto de potássio alcalino.

Em meio alcalino, os íons Mn^{2+} reagem com o íon OH^- , originando um precipitado branco de $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Este precipitado reage com o oxigênio dissolvido na água e forma um precipitado castanho de Mn_2O_3 .



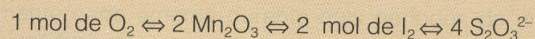
Em meio fortemente ácido (adição de H_2SO_4 conc.), os íons Mn^{3+} são reduzidos pelo íon I^- segundo a equação:



O iodo libertado é então titulado com uma solução-padrão de tiosulfato de sódio, usando amido como indicador (titulação iodométrica):



A partir das equações anteriores pode verificar-se a seguinte estequiometria:



SEGURANÇA



MATERIAL

Bureta
Copos de 250 mL
Erlenmeyer de 500 cm³ com rolha
Pipetas de 2 cm³ (2), 5 cm³ (1), 100 cm³ (1)
Pompete

REAGENTES (produtos)

Amostra de água a analisar (500 cm³)
Amido (solução)
 H_2SO_4 concentrado
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (aq) 0,02 mol dm⁻³
 MnSO_4 (aq) *
Solução alcalina de KI**

PROCEDIMENTO

1. Lavar bem o Erlenmeyer, primeiro com água desionizada e em seguida com a amostra de água a analisar.
2. Encher, completamente, o Erlenmeyer com a amostra de água. Verificar que não existem quaisquer bolhas de ar. Tapar com a rolha.
3. Com pipeta, transferir, para o Erlenmeyer, 2 cm³ de solução MnSO_4 e 2 cm³ de solução alcalina de KI.
4. Tapar e agitar com inversão do balão, até se formar um precipitado castanho de Mn_2O_3 .
5. Adicionar, **cuidadosamente**, 4 cm³ de ácido sulfúrico concentrado junto do gargalo do balão.
6. Tapar o Erlenmeyer e misturar bem com agitação até o sólido se dissolver. Deve aparecer a cor amarelo-acastanhada característica do iodo. Esta é a solução a titular.

7. Preparar a bureta e enchê-la com a solução-padrão de tiosulfato de sódio.
8. Pipetar, para um copo, 100 cm³ da solução (obtida em 6). Adicionar o titulante até a solução ficar amarelo-pálida.
9. Adicionar 5 mL da solução de amido (indicador). Aparece uma cor azul intensa.
10. Continuar a adição de titulante até a solução ficar incolor.
11. Repetir o ensaio até obter três resultados concordantes.
12. Calcular o teor de oxigénio dissolvido na amostra de água, expresso em ppm.
13. Realizar o relatório da determinação efectuada.

NOTA * 120 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 250 cm³ de solução
 **125 g de NaOH e 37,5 g de KI em 250 cm³ de solução

Aplicação

9 Determinação de detergentes aniónicos em águas

INTRODUÇÃO

Os detergentes são compostos que, em solução aquosa, podem dissociar-se. Os mais utilizados são aniónicos (alquilsulfonatos ou alquilarilsulfonatos) e possuem uma resistência à biodegradação (oxidação bioquímica por acção de bactérias ou microrganismos), que depende das respectivas estruturas. Os detergentes de cadeia ramificada são dificilmente biodegradáveis, ocasionando problemas de poluição, enquanto que os de cadeia linear são mais facilmente biodegradáveis. Por esta razão, na composição actual dos detergentes surgem alquilsulfonatos de cadeia linear (LAS) que são biodegradáveis em condições aeróbias. A determinação do teor em detergentes aniónicos em águas é feita por um processo colorimétrico:

– provoca-se a formação, em solução aquosa, de um complexo azul entre a parte activa da molécula do detergente e o azul-de-metileno. Este complexo, após extracção com clorofórmio, é doseado colorimetricamente a 654 nm.

MATERIAL

Ampolas de decantação de 250 mL
 Balão volumétrico de 50 mL e 1 L
 Espectrofotómetro VIS
 Funil e suporte
 Pipeta volumétrica de 50 mL
 Proveta de 10 mL
 Suporte universal com argolas

REAGENTES

H_2SO_4 concentrado
 H_2O_2 a 20 volumes
 Clorofórmio
 Sol.-padrão de larilsulfato de sódio
 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa}$) 0,1000 g dm⁻³
 NaOH 3 mol dm⁻³
 Sol.-tampão pH = 10 ($\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
 Sol. neutra de azul-de-metileno 0,350 g dm⁻³
 Sol. ácida de azul-de-metileno 0,350 g dm⁻³

PROCEDIMENTO

1. Preparar uma solução, por diluição rigorosa a 1:20 da solução-padrão de larilsulfato de sódio.
2. Preparar um branco e quatro padrões, pipetando, para cinco ampolas de decantação (bem desengorduradas com clorofórmio e secas), os volumes (mL) das soluções indicadas no quadro:

Solução	Branco	1	2	3	4
Solução-padrão (1:20)	0	5	10	15	20
Água desionizada	100	95	90	85	80
Solução-tampão	10	10	10	10	10
Azul-de-metileno (solução neutra)	5	5	5	5	5
Clorofórmio	15	15	15	15	15

3. Agitar suavemente cada ampola durante dois períodos de um minuto (para evitar emulsão) e deixar repousar uns instantes.
4. Decantar a fase orgânica de uma das ampolas (1) para outra (1') contendo 100 mL de água desionizada e 5 mL da solução ácida de azul-de-metileno.
5. Repetir a extracção, na primeira ampola, com 5 mL de clorofórmio e juntar o extracto de clorofórmio à ampola (1').
6. Agitar esta ampola suavemente e filtrar o extracto orgânico, através de um funil (com um pedaço de algodão embebido em clorofórmio), para um balão volumétrico de 50 mL. Lavar a ampola com 10 mL de clorofórmio e recolher a fase orgânica no balão. Completar o volume do balão com clorofórmio.
7. Repetir as operações de 4 a 6 para as outras ampolas de decantação.
8. Retirar uma toma de 50,0 mL (pipeta volumétrica) da amostra de água que lhe foi fornecida para uma ampola de decantação.
Para prevenir a existência de anião sulfureto na amostra (nota 3), adicionar à toma na ampola 10 mL de tampão de pH = 10 e 2 mL de solução de água-oxigenada a 20 volumes.
Deixar em repouso 5 min e adicionar 48 mL de água desionizada, 5 mL de azul-de-metileno e 15 mL de clorofórmio; em seguida, proceder de modo análogo ao usado para os padrões de 3 a 6.
9. Ler as transmitâncias de cada uma das quatro soluções-padrão e da solução-problema, para o comprimento de onda de 645 nm.

CÁLCULOS

1. Determinar a concentração, em larilsulfato de sódio, de cada uma das soluções-padrão.
2. Usando o espectrofotómetro, medir as transmitâncias de cada solução.

3. Calcular as absorvâncias das soluções-padrão e da solução-problema e traçar a recta de calibração absorvância = f (concentração dos padrões).
4. A partir da recta de calibração e da absorvância da solução-problema, determinar a concentração do detergente aniónico na água analisada.
5. Elaborar um relatório, comparando os valores obtidos com os valores máximos admissíveis para águas de consumo humano e de descarga de águas residuais.

NOTA

- 1 – Se ao adicionar a solução-tampão à solução de detergente esta turvar, junte algumas gotas de ácido clorídrico concentrado.
- 2 – O aparecimento de uma coloração rósea, na primeira fase das extracções, não tem importância, porque é eliminada pela solução ácida de azul-de-metileno.
- 3 – O anião sulfureto pode reduzir o azul-de-metileno, pelo que deve ser oxidado com água-oxigenada.
- 4 – Absorvância = $-\log$ (Transmitância).

Actividade

10 Determinação do CQO em águas

INTRODUÇÃO

A determinação da carência química de oxigénio (CQO) permite obter uma informação global sobre a capacidade poluente dos esgotos domésticos e industriais, principalmente devida a alguns resíduos orgânicos.

Oxidantes fortes oxidam, estequiometricamente, os compostos orgânicos a dióxido de carbono e água (em meio ácido).

O CQO mede a quantidade total de oxigénio necessária para esta oxidação química da matéria orgânica.

Este método não distingue a matéria orgânica bio-oxidável da que o não é.

Na determinação do CQO usa-se como oxidante uma solução de dicromato de potássio, em meio ácido e a temperatura elevada. O excesso de oxidante é determinado por volumetria directa, com uma solução-padrão de ferro(II) (titulada na altura), usando sulfato de o-fenantrolinaferro(II) como indicador.

MATERIAL

Balões de fundo redondo com colo esmerilado
Condensadores com juntas esmeriladas
Esferas de vidro
Gobelé
Mantas de aquecimento
Matraz de 500 mL (2)
Pipetas volumétrica de 25 e 50 mL
Pompete
Tina de arrefecimento (banho de gelo)

REAGENTES

Sol.-padrão de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 0,025 mol dm⁻³
Sol.-padrão de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 0,25 mol dm⁻³
Sol.-padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,042 mol dm⁻³
Sulfato de o-fenantrolinaferro(II) (s)
 Ag_2SO_4 em H_2SO_4 concentrado
 HgSO_4 (s)
 H_2SO_4 concentrado
Água a analisar

PROCEDIMENTO

1. A amostra de água a analisar deve ser conservada a 4 °C (se as determinações se realizarem dentro de 24 horas após a amostragem) ou conservada à mesma temperatura mas a $\text{pH} < 2$, durante um período máximo de 7 dias (adição de 2 mL de H_2SO_4 concentrado por litro, na altura da recolha da amostra).
2. Pipetar 50,0 mL da amostra para um balão de fundo redondo.
3. Pipetar 50,0 mL de água desionizada, para outro balão de fundo redondo, para a obtenção de um branco.
4. Introduzir os dois balões num banho de gelo e adicionar, a cada um deles, 1 g de HgSO_4 , 5,0 mL de H_2SO_4 concentrado (adicionar pequenas esferas de vidro para regular a ebulição). Agitar para completar a dissolução.
5. Mantendo os balões no gelo, adicionar a cada um deles (pipeta volumétrica), lentamente e com agitação, 25,0 mL de solução de dicromato de potássio $0,042 \text{ mol dm}^{-3}$.
6. Adaptar os balões aos condensadores e ligar o fluxo de água.
7. Adicionar, lentamente, 70 mL de solução de sulfato de prata(I) em ácido sulfúrico, através da extremidade superior de cada um dos condensadores; continuar a agitar os balões enquanto se adiciona a mistura ácida. **Esta operação é potencialmente perigosa!**

A temperatura não deve exceder 50 °C. Os balões devem ser bem agitados, devido ao perigo de superaquecimento e consequente expulsão da mistura através do condensador.

8. Aquecer os balões, em refluxo, durante duas horas, mantendo um pequeno gobelé invertido sobre a extremidade superior do condensador para impedir a entrada de substâncias estranhas.
9. Durante o tempo de refluxo, realizar a titulação da solução-padrão de sulfato de amónio e ferro(II) $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$, como se indica:
 - pipetar 25,0 mL de solução-padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,042 \text{ mol dm}^{-3}$ para um matraz de 500 mL e diluir com água até cerca de 250 mL. Adicionar 20 mL de H_2SO_4 concentrado e deixar arrefecer a solução. Juntar 8 a 10 gotas de solução indicadora de sulfato de o-fenantrolinaferro(II);
 - de uma bureta, adicionar, com agitação, a solução de sulfato de amónio e ferro(II) a titular, até que a coloração mude de verde-azulada para um tom avermelhado;
 - repetir as operações até obter resultados concordantes.
10. Após o refluxo, deixar arrefecer os balões e lavar cada um dos condensadores com cerca de 25 mL de água. Transferir as misturas para dois matrizes de 500 mL, lavando três ou quatro vezes os balões com água, recolhendo, para os matrizes, as águas de lavagem.

11. Diluir cada uma das soluções ácidas a cerca de 300 mL com água e deixar arrefecer até à temperatura ambiente.
12. Adicionar 8 a 10 gotas de solução de sulfato de o-fenantrolinaferro(II) e titular o excesso de dicromato com solução de sulfato de amónio e ferro(II) $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$.
13. Calcular o CQO expresso em ppm de O_2 .
14. Elaborar relatório.

NOTA As soluções que contêm mercúrio devem ser guardadas num frasco existente para esse fim e nunca lançadas no esgoto.

Todas as análises dos parâmetros citados no quadro 3 (pág. 72) e outros devem ser realizadas em laboratórios credenciados, com a **Requisição de Análise**, elaborada pelo cliente, sendo o **Boletim de Análises** preenchido pelo técnico responsável do laboratório.

Qualquer destes boletins deve estar de acordo com as normas: NP-773 (Requisição de Análises) e NP-775 (Boletim de Análises Físico-Químicas).

Boletim de análise de água

Requerente

Reservado ao Laboratório

Nome

Data de recepção

Morada

Data de expedição

Código Postal

Número

Água destinada a

Embalagem

Amostra n.º Requisição n.º

Colhida em ____/____/____ Recebida em ____/____/____ Analisada em ____/____/____

Local da colheita Concelho Distrito

Tipo de captação ou emergência

Natureza da formação aquífera

Designação da amostra

Grupos de parâmetros	Expressão dos resultados	Norma	A	B	C	VMR*	VMA**
Cor	mg/L (Pt-Co)						
Cheiro	Taxa de diluição						
Temperatura	°C						
Sólidos susp. totais	mg/L						
pH	Escala Sorensen						
Condutividade	µS/cm (20 °C)						
Cloretos	mg/L Cl ⁻						
Fosfatos	mg/L P ₂ O ₅						
Nitratos	mg/L NO ₃ ⁻						
Azoto amoniacal	mg/L NH ₄ ⁺						
Oxidabilidade	mg/L O ₂ ⁺						
CBO ₅	mg/L O ₂						
CQO	mg/L O ₂						
Cobre	mg/L Cu						
Ferro total	mg/L Fe						
Manganés	mg/L Mn						
Zinco	mg/L Zn						
Detergentes	mg/L laurilsulfato						
Fenóis	mg/L C ₆ H ₅ O						
Sulfatos	mg/L SO ₄ ²⁻						
Azoto Kjeldhal	mg/L de N						

* VMR - Valor Máximo Recomendável ** VMA - Valor Máximo Admissível

1 PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES

1.1. Solução de EDTA $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

1. "Pesar" 4,0 g de sal dissódico de EDTA e dissolver num litro de água desionizada.
2. Transferir a solução para um frasco de polietileno, previamente lavado e passado por água desionizada e convenientemente rotulado.

1.2. Solução-padrão de cálcio

1. "Pesar", rigorosamente, cerca de 1,000 g de carbonato de cálcio (seco a 250 °C em estufa durante 4 h e arrefecido em exsiccador) e anotar o valor exacto da massa.
2. Adicionar ao sal anteriormente "pesado", e transferido para um copo de precipitação de 200 mL, 25 mL de solução 1 mol/dm^{-3} de HCl. Agitar até dissolução completa.
3. Transferir a solução preparada em 2 para um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água desionizada.
4. Rolhar o balão e agitar até homogeneização completa.
5. Transferir a solução para um frasco de vidro devidamente rotulado.
6. Calcular a concentração da solução de Ca^{2+} .

1.3. Preparação da solução-tampão de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de pH = 10

1. "Pesar" 12,8 g de cloreto de amónio; transferir o sólido para um copo de precipitação de 200 mL e adicionar 115 mL de solução concentrada de amoníaco, medidos com uma proveta; agitar até dissolução completa.
2. Transferir a solução para um balão volumétrico de 200 mL; completar o volume com água desionizada.
3. Rolhar o balão e agitar até homogeneização completa.
4. Guardar em frasco de plástico, devidamente rotulado.

1.4. Murexide

1. Misturar 0,2 g de murexide com 100 g de cloreto de sódio anidro.
Para cada ensaio pesar cerca 0,25 g desta mistura.

1.5. Preparação da solução de negro eriocrómio T

1. "Pesar" 0,5 g de negro eriocrómio T e 4,5 g de cloreto de hidroxilamina.
2. Misturar muito bem as duas substâncias num almofariz.
3. Adicionar 2,0 mL da solução-tampão, medidos com pipeta graduada, e 50 mL de álcool etílico; transferir para um balão volumétrico de 100 mL; completar o volume com álcool etílico.

4. Rolhar o balão e agitar até homogeneização completa.
5. Deixar a solução em repouso durante 24 horas, agitando de vez em quando.
6. Filtrar a solução, utilizando um filtro de papel e passar o líquido filtrado para um frasco conta-gotas.
7. Rotular o frasco convenientemente.

1.6. Solução de Mg-EDTA 0,005 mol dm⁻³

1. Adicionar quantidades estequiométricas de solução de EDTA 0,01 mol dm⁻³ e de solução de MgCl₂ 0,01 mol dm⁻³.

1.7. Solução-padrão de CaCO₃ para titulação da solução de HCl 0,1 mol dm⁻³

1. Secar na estufa 5,0 g de carbonato de cálcio puro a 250 °C durante 4 horas e arrefecer num exsicador.
2. Preparar uma solução-padrão de CaCO₃: “pesar” 2,5 g ± 0,2 g e dissolver em água desionizada; transferir, quantitativamente, para um balão volumétrico de 1 L; homogeneizar.
3. Rotular o balão, indicando a concentração obtida, e guardar, no máximo, uma semana.

1.8. Solução de HCl 0,1 mol dm⁻³

1. Preparar solução ácida de concentração aproximada e titular com a solução-padrão de carbonato de sódio.

1.9. Solução de HCl 0,01 mol dm⁻³

1. Diluir 100,0 mL do ácido 0,1 mol dm⁻³ em balão volumétrico de 1 L e titular com a solução-padrão de carbonato de sódio.

1.10. Solução de fenolftaleína

1. Dissolver 0,5 g de fenolftaleína em 50 mL de álcool etílico a 90%; adicionar 50 mL de água desionizada.

1.11. Solução de alaranjado-de-metilo 0,05%

1. Dissolver 0,5 g de alaranjado-de-metilo em água desionizada e adicionar água até 1 L de solução.

1.12. Solução de K_2CrO_4 a 10% (isenta de cloretos)

1. Dissolver 10 g de cromato de potássio em água (cerca de 80 mL).
2. Adicionar, gota a gota, solução de $AgNO_3$ até formação de um ligeiro precipitado vermelho.
3. Deixar em repouso 24 horas. Filtrar e diluir em água desionizada até 100 mL.

1.13. Suspensão de hidróxido de alumínio

1. Dissolver 12,5 g de alúmen de potássio ($Al_2K_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$) ou alúmen de amônio ($Al_2(NH_4)_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$) em 100 mL de água e aquecer a 60 °C.
2. Adicionar 5,5 mL de NH_3 concentrado.
3. Deixar em repouso 1 hora e decantar.
4. Lavar o precipitado, cuidadosamente, várias vezes com água, até as águas de decantação estarem isentas de cloretos (não-precipitação com nitrato de prata).

1.14. H_2SO_4 0,05 mol dm^{-3}

1. Com as devidas precauções, adicionar 2,7 mL de H_2SO_4 concentrado ($\rho = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$) a 600 mL de água desionizada contida num gobelé. Completar o volume a 1 L.

1.15. Solução de NaOH 0,1 mol dm^{-3}

1. Dissolver 4 g de NaOH em água desionizada fervida. Completar o volume a 1 L.

1.16. Solução de $AgNO_3$ 0,1 mol dm^{-3}

1. Dissolver 17 g de nitrato de prata em água desionizada. Completar o volume a 1 L. Guardar em frasco escuro, ao abrigo da luz.
2. Titular esta solução com uma solução-padrão de NaCl, usando o método descrito para a determinação de cloretos na água, com ajustamento dos volumes às concentrações das soluções.

1.17. Solução de $AgNO_3$ 0,02 mol dm^{-3}

1. Medir rigorosamente 200 mL da solução de $AgNO_3$ 0,1 mol dm^{-3} para um balão volumétrico de 1 L. Completar o volume com água desionizada.