



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DISCIPLINA: TRATAMENTO DE RESÍDUOS

Aula Prática 1
CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTES

Responsáveis: Giovana Tommaso, Tatiane Sanchez, Beatriz E. Bueno, Diana Quispe, Jenny Carolina Henao e Lucas Kyem de Araújo.

Objetivos

Esta atividade tem por objetivo aprender na prática as principais metodologias de caracterização de efluentes. Para tanto analisaremos amostra real coletada em nosso matadouro escola.

1. Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A análise de DQO permite estimar indiretamente a concentração total de matéria orgânica presente em um efluente. A DQO de uma amostra representa a quantidade de oxigênio necessária para oxidar, através de reação química, a matéria orgânica presente nas águas residuárias, na forma particulada ou dissolvida. Para a oxidação química, emprega-se o dicromato de potássio, que é um composto fortemente oxidante, em meio de ácido sulfúrico a quente (150°C), com sulfato de prata como agente catalizador. O método é espectrofotométrico e uma curva padrão é utilizada para a estimativa da DQO. A curva padrão construída para os reagentes utilizados nessa prática possui acuracidade na medida de DQO até valor de 800 mg/L. A estimativa de DQO para a amostra analisada é _____ mg/L, assim será necessário proceder diluição da amostra antes do início da análise.

Soluções utilizadas:

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) e sulfato de prata (Ag_2SO_4) e
- Dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), sulfato de mercúrio ($HgSO_4$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Procedimento experimental:

- Proceder a diluição da amostra de acordo com a DQO estimada.
- Adicionar 2,5 ml da amostra diluída, com auxílio da pipeta, aos tubos contendo 1,5 ml da solução de digestão e 3,5 ml da solução de ácido sulfúrico com sulfato de prata.
- Realizar o procedimento em duplicata;

- O branco será preparado substituindo a amostra por 2,5ml de água destilada; ele será único para toda a turma e será realizado pela equipe de preparação da aula.
- Fechar **perfeitamente** os tubos com a tampa apropriada e agitar o conteúdo.
- Proceder a digestão à 150°C durante 120 minutos (na prática, caso a amostra não possa ser digerida imediatamente é possível guardá-la sob a proteção da luz).
- Finalizado o período de digestão, resfriar as amostras em local escuro para posterior leitura no espectrofotômetro com comprimento de onda de 620 nm.
- Com o valor de absorvância, calcule a DQO da amostra através da curva padrão previamente construída (Figura 1), onde y é a DQO em mg/L e x a absorvância obtida:

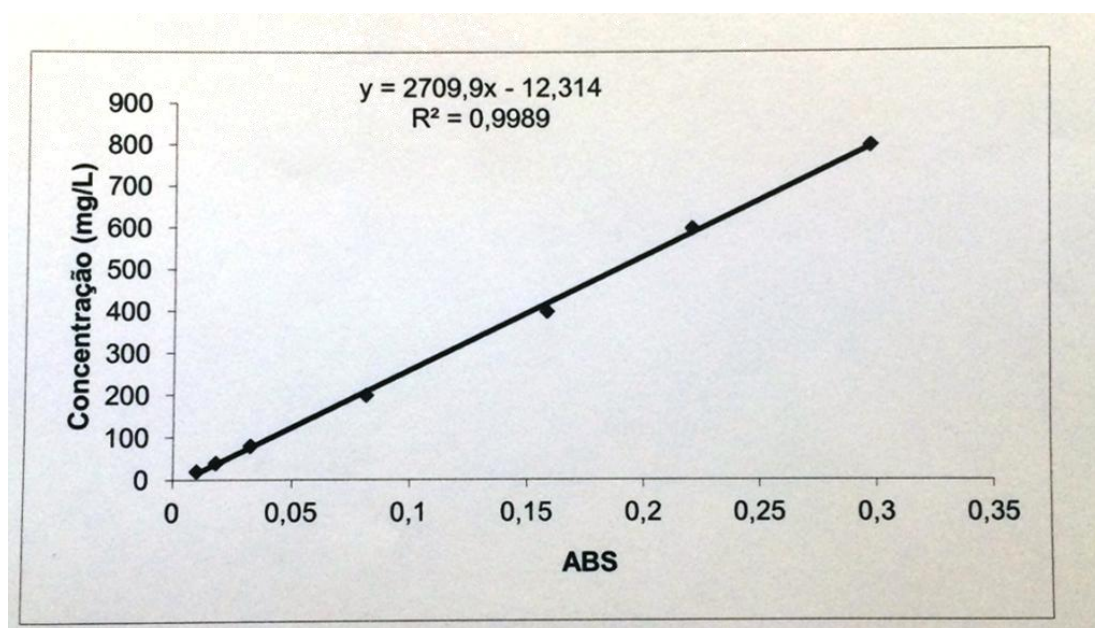


Figura 1: curva padrão para estimativa de concentração de matéria orgânica.

A DQO do efluente será a média dos valores obtidos para a amostra multiplicada pelo fator de diluição utilizado.

A curva padrão foi construída previamente da seguinte forma:

Padrão: Hidrogenoftalato de potássio (KHP)

- Pesar cerca de 425 mg (500 mg DQO) de KHP, previamente seco a 110°C por no mínimo 3 horas.
- Anotar a massa pesada para ser usada no cálculo da curva.
- Transferir para balão volumétrico de 50 ml, completando o volume com água destilada, obtendo assim a solução-mãe.

A partir da solução mãe efetuar diluições em balão volumétrico de 50 ml, sempre em duplicata da seguinte forma:

[] (mg/L)	20	40	80	200	400	600	800
Vol. Pipetado da sol. Mãe(μl)	100	200	400	1000	2000	3000	4000

- Transferir 2,5 ml de cada solução padrão (diluída) para tubos de DQO. Para o branco usar água destilada;
- Adicionar 3,5 ml de ácido sulfúrico com sulfato de prata e 1,5 ml de solução de digestão;
- Levar ao digestor e manter a 150°C por 120 minutos.
- Deixar esfriar em lugar escuro. Fazer leitura da absorbância com o comprimento de onda de 620 nm. Anotar os valores.
- Com a leitura obtida efetuar a média das absorbâncias e traçar a curva analítica Abs X DQO (mg/L).

2. Alcalinidade e Acidez

Esta análise relaciona-se com a capacidade das águas residuárias de reagirem com ácidos ou com bases, expressa em mg.CaCO₃/L. Em geral, quanto maior o valor da alcalinidade, maior será a capacidade da água residuária em manter o pH no seu valor original. A importância desta análise está na manutenção do equilíbrio de sistemas biológicos.

Soluções utilizadas:

- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,2 N
- Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,1 N

Procedimento experimental (Ripley *et al.*, 1986)

- Filtrar em membrana com poro igual à 1,2μm, uma amostra de 100 mL de água residuária (isso será feito previamente).
- Transferir 50 mL da solução filtrada para copo de bequer de 100 mL.
- Medir o pH da amostra, com auxílio de agitação magnética.
- Titular com solução de H₂SO₄, cuidadosamente sob agitação e ação do potenciômetro, até o pH atingir o valor de 5,75. Anotar o volume gasto (V₁).
- Com o V₁ gasto e a normalidade da solução de H₂SO₄ utilizada, calcula-se a alcalinidade ao bicarbonato (HCO₃⁻) da amostra.

$$\frac{V_1 * N_{H_2SO_4} * 50000}{Volume\ de\ amostra} = Alcalinidade\ HCO_3$$

- Sem “zerar” a bureta, titular até o pH atingir a 4,3 com solução de H₂SO₄. Anotar o volume de ácido gasto (V₂).
- Com o volume total gasto (V₁ + V₂) e normalidade da solução, calcula-se a alcalinidade total da amostra.

**A diferença ente V₁ e V₂ aplicada ao mesmo cálculo permite a obtenção da alcalinidade à ácidos voláteis.

$$\frac{(V_1 + V_2) * N_{H_2SO_4} * 50000}{Volume\ de\ amostra} = Alcalinidade\ Total$$

- Abaixar o pH para valores inferiores a 3 (não é necessário anotar este volume).
- Elevar a temperatura da solução, com auxílio da chapa aquecedora até sua ebulição e manter o aquecimento por três minutos.
- Resfriar a amostra.
- Elevar o pH da amostra até 4 usando a solução de NaOH (não é necessário anotar este volume).
- Elevar o pH da amostra até 7. Anotar o volume gasto para elevar o pH de 4 a 7(V₃).
- Com o V₃ e a normalidade da solução utilizada, calcula-se a acidez volátil da amostra de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{(V_3) * N_{NaOH} * 60000}{Volume\ de\ amostra} = Acidez\ Volátil$$

SÉRIE NITROGENADA

O nitrogênio pode ser encontrado nas águas na forma de nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato. Os compostos de nitrogênio são nutrientes para processos biológicos, todavia, conjuntamente com o fósforo e outros nutrientes enriquecem o meio aquático possibilitando o crescimento exagerado dos seres vivos, especialmente das algas (eutrofização). O crescimento excessivo de populações de algas pode trazer prejuízos aos usos que se possam fazer dessas águas, prejudicando seriamente o abastecimento público ou causando poluição por morte e decomposição. Adicionalmente, o nitrato e amônia são tóxicos. A legislação estabelece concentração de até 10mg/L de nitrato para águas de abastecimento, enquanto o teor da amônia permitido é em função do valor do pH. Nessa aula prática serão estudadas as análise de concentração de nitrogênio amoniacal e nitrogênio total pelo método macro-Kjedahl.

3. Nitrogênio Amoniacal

Princípio: destilação / titulação

Primeiramente a amostra será tamponada em pH de 9,5 (tampão de borato) para evitar a hidrólise de tiocianatos e outros compostos orgânicos, e em seguida, será destilada. O conteúdo destilado será coletado numa solução absorvente de ácido Bórico e titulado com ácido Sulfúrico, com auxílio do potenciômetro. O volume de amostra a ser utilizado é escolhido de acordo com a concentração de Nitrogênio esperada, conforme o Quadro 1. Na presente atividade utilizaremos volume de amostra indicado para a faixa de concentração de 5 – 100 mgN-NH₃/L.

Quadro 1: indicação de volume necessário de amostra para a determinação de nitrogênio amoniacal

Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	Volume para amostra (mL)
5 – 10	250
10 – 20	100
20 – 50	50
50 – 100	25

Soluções utilizadas:

- Solução Tampão de Borato;
- Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 6N;
- Indicador Misto (composto por 100 ml de álcool etílico contendo 200 mg de vermelho de metila e 50 ml de álcool etílico contendo 100 mg de azul de metileno);
- Solução absorvente de Ácido Bórico 2 %;
- Solução Padrão de Ácido Sulfúrico 0,02N.

Procedimento experimental

- Homogeneizar a amostra.
- Transferir 25 mL para um copo de bequer.
- Adicionar 25 mL de Solução Tampão de Borato.
- Ajustar o pH para 9,5 com Hidróxido de Sódio 6N.
- Reservar.
- Adicionar 50 mL de Solução Absorvente de Ácido Bórico num herlenmeyer de 250mL.
- Transferir a amostra preparada e reservada para um frasco Kjeldahl.
- Conectar o frasco ao destilador.
- Acoplar o erlenmeyer de 250 mL contendo a solução de Ácido Bórico na saída do destilado, de modo que a mangueira de saída esteja submersa na solução.

- Aguardar a destilação por 10 minutos
 - Titular a amostra destilada com solução de Ácido Sulfúrico 0,02N, utilizando potenciômetro até o pH da “amostra branco*”, (valor será fornecido no dia da aula)
- Calcula-se o nitrogênio amoniacal com a equação seguinte:

$$mg N - \frac{NH_3}{L} = \frac{vol A * 280}{vol amostra}$$

Vol.A: volume de Ácido Sulfúrico 0,02N gastos na titulação

* A Amostra branco é preparada da seguinte forma: Transferir 50mL de solução absorvente de Ácido Bórico para um balão volumétrico de 250mL e completar o volume com água destilada; o pH dessa solução, será considerado como referencial para o ponto final da titulação das amostras.

4. Nitrogênio Total Kjeldahl (NKT)

Método: macro-Kjeldahl

Princípio do método: em presença de ácido sulfúrico, sulfato de potássio e sulfato de cobre, ocorre a catálise de conversão das diversas formas de Nitrogênio Orgânico em Nitrogênio Amoniacal. Após essa digestão, a amostra é tratada igualmente como na determinação de Nitrogênio Amoniacal.

Soluções utilizadas

- Reagente de Digestão - Sulfato de Potássio (34 g/L), Sulfato de Cobre 2 (7,3 g/L) e, Ácido Sulfúrico (134 ml/L);
- Solução de Hidróxido de Sódio/Tiossulfato de Sódio (0,2%);
- Indicador Misto;
- Solução absorvente de Ácido Bórico;
- Solução Padrão de Ácido Sulfúrico 0,02N.

Procedimento experimental

- Homogeneizar a amostra.
- Retirar uma alíquota representativa em relação à quantidade de Nitrogênio Total presente na amostra, tal qual sugere o quadro 2, e transferir para um frasco Kjeldahl.

Quadro 2: Quadro 1: indicação de volume necessário de amostra para a determinação de nitrogênio

NKT (mg/L)	Volume para amostra (mL)
0 – 1	500
1 – 10	250
10 – 20	100
20 – 50	50
50 – 100	25

Obs.: amostras com valores acima de 100 mgN-NKT/L devem ser diluídas.

- Adicionar 50 mL de reagente de digestão.
- Acoplar o frasco Kjeldahl no digestor e ligar o lavador de gases.
- Aguardar o término da digestão (até o aparecimento de fumos brancos na porção superior do frasco).
- Deixar chegar a temperatura ambiente.
- Adicionar aproximadamente 100 mL de água destilada.
- Acoplar imediatamente ao Aparelho de Destilação.
- Adicionar, com o frasco acoplado ao aparelho, 25 mL de solução de Hidróxido de Sódio/Tiosulfato de sódio.
- Introduzir um frasco de erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL de solução absorvente de Ácido Bórico na saída do destilado.
- Coletar o destilado até que o volume no erlenmeyer seja aproximadamente o triplo do volume inicial.
- Titular com Ácido Sulfúrico 0,02N até o ponto de viragem (verde → rosa arroxeado).
- Calcular:

$$mgN - \frac{NKT}{L} = \frac{V_{A.Sulfurico} * 280}{V_{mostra}}$$

5. Nitrogênio Orgânico

O Nitrogênio orgânico é obtido mediante subtração dos valores de Nitrogênio Amoniacal do valor obtido para Nitrogênio Total Kjeldahl.

Determinação de Fósforo

Método da redução com ácido ascórbico

6. Método de determinação – Fósforo Total

O elemento fósforo pode ser encontrado nos corpos d'água sob várias formas, sendo as mais comuns os ortofosfatos, polifosfatos e o fósforo orgânico. O fosforo, quando em excesso em curso d'água, pode possibilitar supercrescimento de algas causando a eutrofização das águas. O método baseia-se na reação em meio ácido do molibdato de amônio juntamente com o antimônio-tartarato de potássio com o orto-fosfato formando o composto ácido fosfomolibdico, o qual é reduzido, pelo ácido ascórbico, ao pigmento azul de molibdênio.

Soluções:

- ✓ Solução de ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 5N;
- ✓ Solução de Antimônio-tartarato de Potássio ($\text{K}(\text{sob})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$);
- ✓ Solução de Molibdato de Amônio (NH_4MoO_7);
- ✓ Ácido Ascórbico;
- ✓ Solução estoque de Fósforo para o preparo da curva padrão;
- ✓ Reagente Misto ou Combinado preparado da seguinte forma:

Adicionar, respeitando a ordem disposta, os seguintes reagentes:

- 60mL de ácido Sulfúrico 5N;
- 20mL de Antimônio-tartarato de Potássio;
- 20mL de Molibdato de Amônia;
- 0,7g de Ácido Ascórbico

- ✓ Reagente Oxidante preparado da seguinte forma:

Adicionar 50 g de persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e 30 g de ácido bórico (H_3BO_3) a 350 mL de NaOH 1M, completando o volume para 1 litro de água destilada. Estocar a solução em frasco âmbar, em temperatura ambiente e protegida da luz solar direta. Esta solução é estável pelo período de 6 a 9 meses.

Procedimento Experimental:

Fósforo Total:

- Realizar a diluição da amostra em 1:5 em balão volumétrico de 50 mL.

- Transferir a solução diluída para copo de bequer.
- Transferir 15 mL de amostra e para tubos de ensaio de vidro com tampa. Fazer em duplicata;
- Dois brancos serão preparados pela equipe responsável pela aula, seguindo o mesmo procedimento, usando 15mL de água destilada.
- Adicionar 2 mL do reagente oxidante (OR).
- Transferir os tubos parcialmente fechados para um copo de bequer em perfeitas condições.
- Autoclavar a 120°C, pressão de 1 atm, por 50 minutos.
Obs: Atenção ao colocar os tubos na autoclave, certifique-se que as tampas não estejam totalmente fechadas.
- Resfriar a temperatura ambiente.
- Adicionar 2,75mL de reagente misto.
- Aguardar por 10 minutos sob abrigo da luz.
- Após o desenvolvimento da cor azul, ler a absorbância em cubeta de 1cm com comprimento de onda 882nm.
- Determina-se a concentração de fósforo total de acordo com curva padrão a ser fornecida no dia da aula.

* essa diluição foi calculada em função da expectativa de concentração de fósforo em amostras de efluentes de laticínios, e da curva padrão previamente preparada.

Fósforo Solúvel ou Inorgânico

Para a realização dessa análise, as amostras serão fornecidas filtradas em membranas de 1,2 µm.

- Realizar a diluição da amostra em 1:5 em balão volumétrico de 50 mL.
- Transferir 15 mL de amostra já filtrada e diluída para os tubos próprios para fósforo, em duplicata.
- Dois brancos serão preparados pela equipe responsável pela aula, seguindo o mesmo procedimento, usando 15mL de água destilada.

Esta análise NÃO vai para autoclave.

- Adicionar 2,75 mL de reagente misto, homogeneizar e guardar por 10 minutos os tubos em local escuro.
- Após o desenvolvimento da cor azul, ler em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 882 nm em cubeta de 1 cm.

Determina-se a concentração de fósforo de acordo com a curva padrão.

7. Sólidos Toais, Sólidos Totais Voláteis e Sólidos Totais Fixos

Procedimento Experimental:

- Calcinar a cápsula de porcelana na mufla a 550°C por 1 hora, aguardar pelo menos 1 hora para abrir a mufla e deixar resfriar no dessecador.
- Em balança analítica pesar e anotar o valor (Pc_0).
- Retirar uma alíquota de amostra de 100 mL com auxílio de proveta.
- Transferir para a cápsula de porcelana e deixa-la em estufa a 103-105°C até massa constante por 24 horas.
- Retirar a cápsula da estufa, com auxílio de uma pinça de mohr e deixar esfriar em dessecador.
- Pesar e anotar (Pc_1).
- Levar a cápsula com amostra a mufla a 550°C por 2 horas. Aguardar o abaixamento da temperatura aproximadamente até 200°C.
- Deixar esfriar no dessecador.
- Pesar e anotar (Pc_2).

$$ST(mg / L) = \frac{Pc_1 - Pc_0}{vol.amostra(L)} \cdot 1000$$

$$STF(mg / L) = \frac{Pc_2 - Pc_0}{vol.amostra(L)} \cdot 1000$$

$$STV(mg / L) = \frac{Pc_1 - Pc_2}{vol.amostra(L)} \cdot 1000$$

Figura 1: Formulas para cálculo de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos totais Voláteis (STV)

Resultados:**DQO**

Amostra	Tubo	Diluição	Abs	DQO (mg/L)

Alcalinidade e Acidez

pH	
V1	
V2	
V3	

Fósforo solúvel

Amostra	Tubo	Diluição	Abs	Fósforo (mg/L)
Solúvel				
Total				

Nitrogênio

V _{amoniaca}	
V _{NTK}	

Instruções para elaboração do relatório

O relatório deve conter os seguintes tópicos:

Introdução – este tópico deve conter informações sobre o tema “caracterização de efluentes”, com ênfase para os parâmetros estudados na aula prática.

Material e métodos – esse tópico deve conter a descrição da metodologia utilizada (Não é necessário colocar nada sobre vidraria). Por favor não copie do roteiro.

Resultados e discussão – nesse tópico os resultados devem ser apresentados, com uma breve discussão sobre alguma ocorrência importante, p. ex: se sua amostra não pode ser lida, infira o porquê e discorra sobre o assunto.

Bibliografia – aqui você deve inserir suas referências, de maneira que qualquer um possa encontra-las.

Referências:

APHA/AWWA/WEF (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC.

PIVELI, R.; HANA, K.; Qualidade da água e poluição: aspectos físico-químicos. ABES- São Paulo, 2005.