

**DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO  
DISSOLVIDO EM AMOSTRAS NATURAIS ATRAVÉS DE  
ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO**

PEDRO SÉRGIO FADINI

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA  
À FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL DA  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS,  
COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
SANEAMENTO E RECURSOS HÍDRICOS.

CAMPINAS  
ESTADO DE SÃO PAULO - BRASIL  
MARÇO DE 1995

**DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO  
DISSOLVIDO EM AMOSTRAS NATURAIS ATRAVÉS DE  
ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO**

**PEDRO SÉRGIO FADINI  
BACHAREL EM QUÍMICA, UFSCar, 1987**

**ORIENTADOR: PROF. Dr. WILSON DE FIGUEIREDO JARDIM**

**DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO  
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

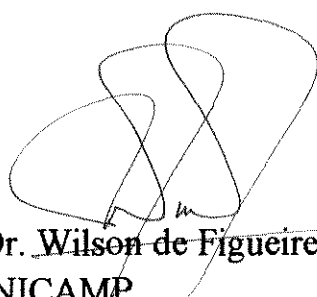


9510300

DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO  
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

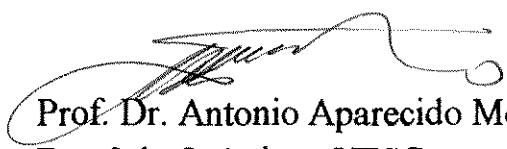
BANCA EXAMINADORA

Orientador:

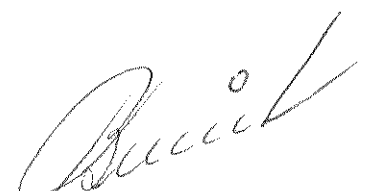


Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim  
IQ - UNICAMP

Titulares:



Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto  
Deptº de Química - UFSCar



Prof. Dr. Bruno Coraucci Filho  
FEC - UNICAMP

Dedico este trabalho aos meus pais, Pedro e Ana, à minha irmã Ana Lúcia e à Almerinda, minha grande companheira.

## AGRADEÇO

Ao Wilson, pelo apoio, permissão para utilização de seu laboratório e orientação extremamente precisa.

Ao Tuca, à quem 20 páginas seria pouco para expressar minha gratidão pelo apoio e ensinamentos.

À Raquel, Marco, Jarbas, Cristina, Edgar, Rosana, Vera, Fran, Sônia, Ana, Sandra, Fabiane, Roberta, Aírton e Soraia, pela boa acolhida no I.Q..

Ao Mozeto pelos primeiros passos nos caminhos das Ciências Ambientais.

Ao Bruno, Feijó e Eglé pela criteriosa leitura do exame de qualificação, sugestões e incentivo, não apenas no que diz respeito a este trabalho.

Ao Beto, Geraldo e Edson, por todo este tempo de convívio e amizade e também pelos trabalhos que já fizemos e por aqueles que ainda faremos.

Ao Chang, Carlão, Paulinho, Ditão, Marcelo, Oba, Marcos, Evandro, Caco, Glauco, Dirceu, Evaldo, Zé Geraldo, Edvar, Gladis, Fernanda, Rosana, Graziela, Paula, Anjaína, Claudia, Milena, Luís, Chico, Rita, et alii pelo incentivo e agradável convivência.

A todos aqueles que um dia botaram os pés no Cineclube Indaiatuba e/ou Café Empório Lume D'Aurora.

Ao Departamento de Hidráulica e Saneamento, ao Instituto de Química e à Faculdade de Engenharia Civil, pelas facilidades proporcionadas.

À SCPG do DHS e à CPG da FEC.

Ao primo Airton pela atenção e cuidado com as cópias.

A todas estas pessoas citadas, agradeço ainda pela amizade. Agradeço também àquelas pessoas, que mesmo não aparecendo nesta relação, e não tendo um envolvimento direto com o trabalho, são de extrema importância.

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XI
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE FIGURAS.....	XVI
RESUMO.....	XVIII
ABSTRACT.....	XIX
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1 OBJETIVO.....	03
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS.....	04
2.2 O CARBONO E AS BIOMOLÉCULAS.....	05
2.3 A ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SISTEMAS AQUÁTICO.....	06
2.4 A MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS.....	07

2.5	INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA SOBRE OS PROCESSOS DE RESPIRAÇÃO E FOTOSSÍNTESE.....	09
2.6	INTERAÇÕES ENTRE O CICLO BIOGEOQUÍMICO DO CARBONO E OS CICLOS DE OUTROS ELEMENTOS.....	11
2.7	CLASSIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA QUANTO AO ASPECTO OPERACIONAL DE SUA DETERMINAÇÃO.....	13
2.8	DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	14
2.9	DETERMINAÇÃO DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	15
2.10	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	16
2.10.1	Oxidação química.....	18
2.10.2	Oxidação com luz ultravioleta.....	19
2.10.3	Combustão seca.....	20
2.10.4	Oxidação catalítica a alta temperatura.....	21
2.11	ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO.....	28
2.11.1	Sistemas automáticos e automatizados.....	28
2.11.2	O sistema de análise por injeção em fluxo.....	30
3.	METODOLOGIA.....	32
3.1	INSTRUMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS.....	32
3.1.1	Equipamento para quantificação de carbono por oxidação catalítica a alta temperatura.....	32



3.1.2	Constiuintes do equipamento para análise por injeção em fluxo.....	33
3.2	SOLUÇÕES UTILIZADAS.....	34
3.2.1	Soluções utilizadas na operação do equipamento marca Shimadzu, modelo TOC 5000	34
3.2.2	Soluções utilizadas na operação do sistema FIA.....	35
3.2.3	Soluções e amostras utilizadas tanto na operação do equipamento marca Shimadzu, modelo TOC 5000, quanto no sistema FIA	36
4.	RESULTADOS	37
4.1	OTIMIZAÇÃO DA CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DO SISTEMA FIA.....	37
4.1.1	Definição entre a montagem do sistema FIA em linha única e em confluência.....	37
4.1.2	Otimização da concentração de persulfato de potássio presente na solução oxidante.....	45
4.1.3	Otimização da vazão de trabalho.....	49
4.1.4	Otimização do volume do reator.....	50
4.1.5	Verificação do efeito catalítico dos íons prata e cádmio e da adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	51
4.2	COMPARAÇÃO DO SISTEMA FIA PROPOSTO, COM O EQUIPAMENTO SHIMADZU TOC 5000, UTILIZANDO AMOSTRAS DE RIOS, LAGOS E ESGOTO DOMÉSTICO.....	52
5.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	57
6.	CONCLUSÕES.....	64
7.	RECOMENDAÇÕES.....	66

8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
	ANEXO.....	76

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Ag <sup>+</sup>	íon prata I
C	carbono
Cd <sup>2+</sup>	íon cádmio II
CH <sub>4</sub>	metano
{CH <sub>2</sub> O}	representação mínima de um carboidrato
CID	carbono inorgânico dissolvido
cm <sup>3</sup>	centímetro cúbico
CO <sub>2</sub>	dióxido de carbono
CODi	carbono orgânico dissolvido
Conc.	concentração
COT	carbono orgânico total
Cr <sup>3+</sup>	íon cromo III
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	íon dicromato
CTD	carbono total dissolvido
CuO	óxido de cobre II
DBO	demanda bioquímica de oxigênio
DQO	demanda química de oxigênio
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
FEAGRI	Faculdade de Engenharia Agrícola
Fe <sup>2+</sup>	íon ferro II
FEF	Faculdade de Educação Física
g	grama
edta	ácido etileno diamino tetraacético
Fe <sup>3+</sup>	íon ferro III
FIA	flow injection analysis

h	altura dos sinais no fiagrama
H <sup>+</sup>	íon hidrogênio
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	íon bicarbonato
hν	energia
H <sub>2</sub> O	água
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peróxido de hidrogênio
H <sub>2</sub> N-CO-NH <sub>2</sub>	uréia
HNO <sub>3</sub>	ácido nítrico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ácido fosfórico
H <sub>2</sub> S	ácido sulfídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ácido sulfúrico
HTCO	high temperature catalytic oxidation
Inorg.	inorgânico
kJ	quilojoule
L	litro
ln	logaritmo neperiano
m	metro
mA	miliampere
min	minuto
mg	miligrama
mL	mililitro
mm	milímetro
mmol	milimol
Mn <sup>2+</sup>	íon manganês II
MnO <sub>2</sub>	dióxido de manganês
M.O.	matéria orgânica
N <sub>2</sub>	nitrogênio
NH <sub>3</sub>	amônia
O <sub>2</sub>	oxigênio
Org.	orgânico
p.a.	para análise
pH	potencial hidrogenoiônico
Pt	platina
S <sup>2-</sup>	íon sulfeto
SiO <sub>2</sub>	sílica, dióxido de silício

SO <sub>x</sub>	denominação genérica de óxidos de enxofre
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	íon sulfato
torr	torricelli
US\$	dólar americano
UV	ultravioleta
V	volts
°C	grau centígrado
ΔG°	variação de energia livre
μL	microlitro
μm	micrometro
%	denota relação percentual

## LISTA DE TABELAS

TABELA	TÍTULO	pág.
2.1	COMPARAÇÃO DA TÉCNICA DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA A ALTA TEMPERATURA (HTCO) COM UV E/OU PERSULFATO	25
4.1	COMPARAÇÃO ENTRE AS MONTAGENS EM LINHA ÚNICA E EM CONFLUÊNCIA PARA O SISTEMA FIA	43
4.2	ESCOLHA DA CONCENTRAÇÃO DE PERSULFATO DE POTÁSSIO A SER UTILIZADA	46
4.3	AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO EM SOLUÇÕES DE edta, FRENTE À CURVA PADRÃO DE CARBONO INORGÂNICO	47
4.4	ESCOLHA DA VAZÃO PARA OPERAÇÃO DO SISTEMA FIA	49
4.5	ESCOLHA DA DIMENSÃO DO REATOR A SER UTILIZADO NO SISTEMA FIA	50
4.6	AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE ÍONS PRATA, CÁDMIO E H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	52

TABELA	TÍTULO	pág.
4.7	AMOSTRAS DE ÁGUA DO LAGO DA FEAGRI-UNICAMP	53
4.8	AMOSTRAS DE ÁGUA DO LAGO DA FEF-UNICAMP	54
4.9	AMOSTRAS DE ÁGUA DO CÓRREGO PIÇARRÃO	54
4.10	AMOSTRAS DE ÁGUA DO CÓRREGO ANHUMAS	55
4.11	AMOSTRAS DE ÁGUA DO RIO JUNDIAÍ	55
4.12	AMOSTRAS DE ÁGUA DO RIO ATIBAIA	56
4.13	AMOSTRAS DE ESGOTO DOMÉSTICO	56
5.1	RESULTADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUAS DE RIOS, LAGOS E ESGOTO DOMÉSTICO	58
5.2	RELAÇÕES MATEMÁTICAS ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS NO EQUIPAMENTO COMERCIAL E NO SISTEMA FIA	61
5.3	MÉDIAS DOS VALORES DE RECUPERAÇÃO PARA CTD, CID E COD <sub>i</sub>	62

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA	TÍTULO	pág.
2.1	CIRCULAÇÃO DO CARBONO NA NATUREZA	07
4.1	MONTAGEM DO SISTEMA FIA EM CONFLUÊNCIA	38
4.2	MONTAGEM DO SISTEMA FIA EM LINHA ÚNICA	38
4.3	INJETOR MANUAL	39
4.4	REPRESENTAÇÃO DA PERMEAÇÃO DO CO <sub>2</sub> E FORMAÇÃO DE ÍONS HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> E H <sup>+</sup> DENTRO DA CELA DE DIFUSÃO	41
4.5	ESQUEMA DO REATOR PARA FOTO-OXIDAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA	42
4.6	CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA AS MONTAGENS DO SISTEMA FIA EM LINHA ÚNICA E CONFLUÊNCIA	44
4.7	MONTAGEM DEFINITIVA DO SISTEMA FIA, COM DUAS CELAS DE DIFUSÃO	48
5.1	CARBONO TOTAL DISSOLVIDO	59



FIGURA	TÍTULO	pág.
5.2	CARBONO INORGÂNICO DISSOLVIDO	60
5.3	CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO	60

## RESUMO

Este trabalho descreve a construção e otimização de um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA), para determinação de carbono orgânico dissolvido (CODi) em amostras naturais e sua comparação com o equipamento comercial marca Shimadzu, modelo TOC 5000, que utiliza oxidação catalítica a alta temperatura e detetor de infra-vermelho não dispersivo. O método FIA baseia-se na oxidação em fluxo da matéria orgânica, promovida por uma solução contendo íons persulfato em meio ácido, dentro de um reator tubular de teflon, sob incidência de luz ultravioleta. O CO<sub>2</sub> gerado é medido condutimetricamente. A concentração de carbono orgânico é calculada pela injeção de padrões de carbonato de sódio em condições idênticas às das amostras. A especiação do carbono, nas formas orgânica e inorgânica, é possível através de uma primeira injeção da amostra no sistema provido com fotoreator e operando com a solução de persulfato em meio ácido, que fornece a concentração de carbono total. Uma segunda injeção da amostra, em um fluxo ácido, na ausência de íons persulfato e sem exposição à luz ultravioleta, que permite a determinação de carbono inorgânico. A diferença entre os dois valores é igual a concentração de carbono orgânico. A velocidade analítica é de 14 amostras/h para a determinação de carbono total e 25 amostra/h para carbono inorgânico. A recuperação média para carbono orgânico dissolvido, obtida a partir de 34 amostras, foi de 88%, valor este já previsto pela literatura ao comparar métodos que empregam oxidação por via úmida, com os que utilizam oxidação catalítica a alta temperatura. O custo capital do equipamento Shimadzu TOC5000 é de US\$35.000,00 FOB, contra US\$4.000,00 FOB do sistema FIA, que por sua vez, apresenta um custo analítico de US\$7,00/1000 amostras, cerca de 150 vezes menor que o custo no equipamento comercial utilizado na comparação.

## ABSTRACT

MEASURING DISSOLVED ORGANIC CARBON IN NATURAL  
SAMPLES BY FLOW INJECTION ANALYSIS

The aim of this project was the development and the optimisation of a continuous flow, low cost method to determine the concentration of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved inorganic carbon (DIC) in aqueous samples. When compared to results obtained using the Shimadzu TOC 5000 as reference method, the recovery of DOC using the FIA method developed was 88%, whereas for DIC this value was 104% (n=34). The method explores the use of on-line digestion using UV and persulphate. The CO<sub>2</sub> produced is then measured after membrane diffusion by conductimetry. The equipment is able to process 14 samples/h in the determination of DTC and 25 samples/h when determining inorganic carbon. Compared to the vast majority of last generation HTO (high temperature catalytic oxidation) commercially available equipments, the cost of this "home made" apparatus is 8 times lower (around US \$ 4,000.00), showing an operational cost in the range of US \$ 7.00 per 1,000 samples analysed.

## 1. INTRODUÇÃO

O contínuo crescimento das populações, aliado ao incremento das atividades industriais ocorrido principalmente a partir do final do século XVIII, têm levado a um aumento significativo da quantidade de resíduos gerados. Estes resíduos muitas vezes são lançados em corpos receptores aquáticos, comprometendo a qualidade da água, seja pela presença de materiais que apresentam toxicidade aguda ou crônica, ou seja pela matéria orgânica que comumente acompanha estes aportes e interfere no equilíbrio existente entre fotossíntese e respiração. A matéria orgânica também altera a concentração de oxigênio dissolvido e conseqüentemente, o ciclo biogeoquímico de elementos tais como nitrogênio, ferro, manganês, enxofre e fósforo. Tais modificações exibem reflexos sobre os mecanismos de sucessão biológica e cadeia alimentar.

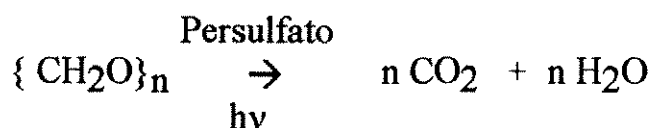
A difusão de idéias baseadas em desenvolvimento sustentado e utilização de tecnologias limpas, assim como alguns avanços observados no campo da Legislação Ambiental que vêm ocorrendo nestes últimos anos, podem minimizar os problemas apresentados. Ao mesmo tempo, exigem técnicas analíticas confiáveis para o monitoramento do meio ambiente e das tecnologias de abate, que sejam de fácil execução, baixo custo e passíveis de automação.

Dentro deste contexto, a quantificação de carbono orgânico em tempo restrito pode ser um grande aliado às rotineiras determinações de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio).

Esbarra-se, contudo, nos problemas de custo, já que equipamentos de última geração para análise de carbono orgânico são importados e têm preço em torno de US\$ 35.000,00 no país de origem, além obviamente, das usuais dificuldades de manutenção a que estão sujeitos equipamentos deste tipo.

Como opção para a viabilização da determinação de carbono orgânico, é apresentado o desenvolvimento de um método que utiliza a técnica da análise por injeção em fluxo ( FIA, do inglês Flow Injection Analysis ), nascida no decorrer da década de 70. O FIA tem, permitido desde então a adaptação de várias técnicas analíticas clássicas e o desenvolvimento de novas técnicas, com maior velocidade de análise e sensível economia de reagentes, possuindo ainda ampla possibilidade de automação.

Neste trabalho, utilizou-se um sistema que opera em linha única. A amostra é inserida em um fluxo de solução oxidante contendo íons persulfato em meio ácido, que sofre a incidência de luz ultravioleta. O CO<sub>2</sub> gerado é detectado condutimetricamente após difusão e absorção em um fluxo de água destilada. A geração de CO<sub>2</sub> pode ser demonstrada por:



O preço de um sistema FIA com detecção condutimétrica é, hoje no Brasil, de aproximadamente US\$ 6.000,00, permitindo não só a sua utilização para a detecção de CO<sub>2</sub> como mostram os trabalhos de JARDIM et alii (1990) e GUIMARÃES (1989), como também a especificação das formas de nitrogênio (PASQUINI e FARIA, 1987) e (FARIA e PASQUINI, 1991).

O custo operacional por amostra, para a determinação de COT, utilizando o equipamento marca Shimadzu, modelo TOC 5000 foi estimado em US\$ 1,10, enquanto que para o sistema FIA o custo é cerca de 150 vezes menor.

## 1.1. OBJETIVO

Construir e otimizar um sistema de análise por injeção em fluxo, para a quantificação de carbono orgânico dissolvido, utilizando oxidação com UV/persulfato, com baixo custo e facilidade de operação, para monitoramento de amostras aquosas. A fim de validar o método desenvolvido, os resultados obtidos foram comparados, com aqueles gerados simultaneamente, utilizando um equipamento comercial, marca Shimadzu, modelo TOC 5000.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão aborda as diferentes formas de ocorrência de compostos que apresentam carbono, a importância das moléculas orgânicas e o papel da matéria orgânica no equilíbrio entre fotossíntese e respiração e no controle do ciclo biogeoquímico de diversos elementos. Diferentes técnicas que permitem a avaliação do teor de matéria orgânica, bem como uma evolução histórica das metodologias de quantificação do teor de carbono orgânico total são também apresentadas.

### 2.1. COMPOSTOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS

O qualitativo "composto orgânico" remonta à época em que, em função de sua origem, os compostos químicos eram divididos em orgânicos e inorgânicos. Compostos inorgânicos eram aqueles obtidos a partir de minerais enquanto que os compostos orgânicos provinham de produtos animais ou vegetais, ou seja, de materiais produzidos por organismos vivos.

Os compostos obtidos a partir de produtos orgânicos apresentavam a característica comum de possuir o elemento carbono. Chegou-se mais tarde à conclusão de que eles não resultavam necessariamente apenas da atividade dos organismos vivos, pois podiam ser preparados em laboratório; mesmo assim continuou a ser conveniente utilizar o termo orgânico para designar estes compostos e outros análogos a eles. A divisão entre compostos orgânicos e inorgânicos se mantém até hoje. (MORRISON e BOYD, 1981).

O carbono é o elemento químico cujos compostos ocorrem em maior número e grau de complexidade, seja de forma natural ou sintética. Dentre os compostos químicos conhecidos, aqueles que possuem carbono são cerca de 10 vezes mais numerosos do que os compostos formados por todos os outros elementos ( KRAUSKPOF, 1982 ).

## 2.2. O CARBONO E AS BIOMOLÉCULAS

Segundo ALLINGER et alii (1976), em torno do carbono é que se desenvolvem todas as formas de vida, ao nível molecular. As proteínas, apenas um dos tipos de compostos de carbono, existem em uma enorme variedade de formas e funções, sendo moléculas complexas, com massas moleculares que vão de alguns milhares a milhões de gramas por mol. São conhecidas as estruturas completas de apenas algumas dezenas de proteínas e somente a poucas décadas é que foi possível sintetizar uma das mais simples por métodos químicos em laboratório. A variedade de proteínas existentes em função nos sistemas vivos é muito vasta; usando apenas vinte amino-ácidos cada espécie existente na Terra desenvolveu seu próprio conjunto de proteínas. Uma bactéria de estrutura fisiológica relativamente simples, como a *Escherichia coli* contém cerca de 5.000 compostos químicos diferentes, dos quais aproximadamente 3.000 são diferentes tipos de proteínas. O ser humano contém cerca de cinco milhões de proteínas diferentes e nenhuma delas é encontrada na *E. coli*, ou em qualquer outro organismo vivo. Quando se considera o grande número de espécies existentes na Terra, é realmente surpreendente o número e variedade das proteínas. Os biólogos calculam o número de espécies em cerca de 1.200.000. Isto significa que cerca de  $10^{12}$  tipos de proteínas participam dos processos vitais em curso na superfície terrestre. O carbono é o principal responsável por esta extensa variedade.

A característica mais importante do átomo de carbono, que o distingue de todos os demais elementos (exceto o silício) e que explica seu papel fundamental na origem e evolução da vida, é sua capacidade de partilhar



elétrons com outros átomos de carbono para formar ligações carbono-carbono. Este fenômeno é que permite a formação de estruturas de carbono lineares, ramificadas, cíclicas e semelhantes a gaiolas, com a participação de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e outros átomos capazes de formar ligações covalentes. Apenas aqueles poucos elementos que contém quatro elétrons em sua camada de valência são capazes de formar ligações covalentes de forma repetitiva com o mesmo elemento. Destes, o silício é o único elemento, além do carbono, capaz de formar tais ligações de forma relativamente estável. Porém, compostos contendo ligações silício-silício não resistem à atmosfera oxigenada da Terra, oxidando-se para formar sílica ( $\text{SiO}_2$ ), o constituinte principal da areia e do quartzo, materiais incapazes de sustentar biologicamente a vida. Assim, pelo menos no planeta Terra, apenas o carbono é capaz de fornecer a espinha dorsal dos componentes moleculares dos seres vivos.

### 2.3. A ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SISTEMAS AQUÁTICOS

A matéria orgânica presente em sistemas aquáticos é fruto de inter-relações entre produtividade primária, exudatos de organismos, e aporte de material externo (STUMM e MORGAN, 1981). A matéria orgânica que entra em um determinado sistema, pode ainda, ser de origem antrópica.

A origem da matéria orgânica em um determinado sistema, tem uma estreita relação com a capacidade que as formas orgânica e inorgânica dos carbono possuem de se movimentar pelos diferentes compartimentos da natureza, em que ocorrem nos estados líquido, sólido e gasoso, com extensa mobilidade de uma forma a outra.

Os caminhos que o carbono percorre na natureza e que grande relação possuem com inúmeros outros caminhos de outros elementos, são apresentados na Figura 2.1, que ilustra o ciclo do carbono.

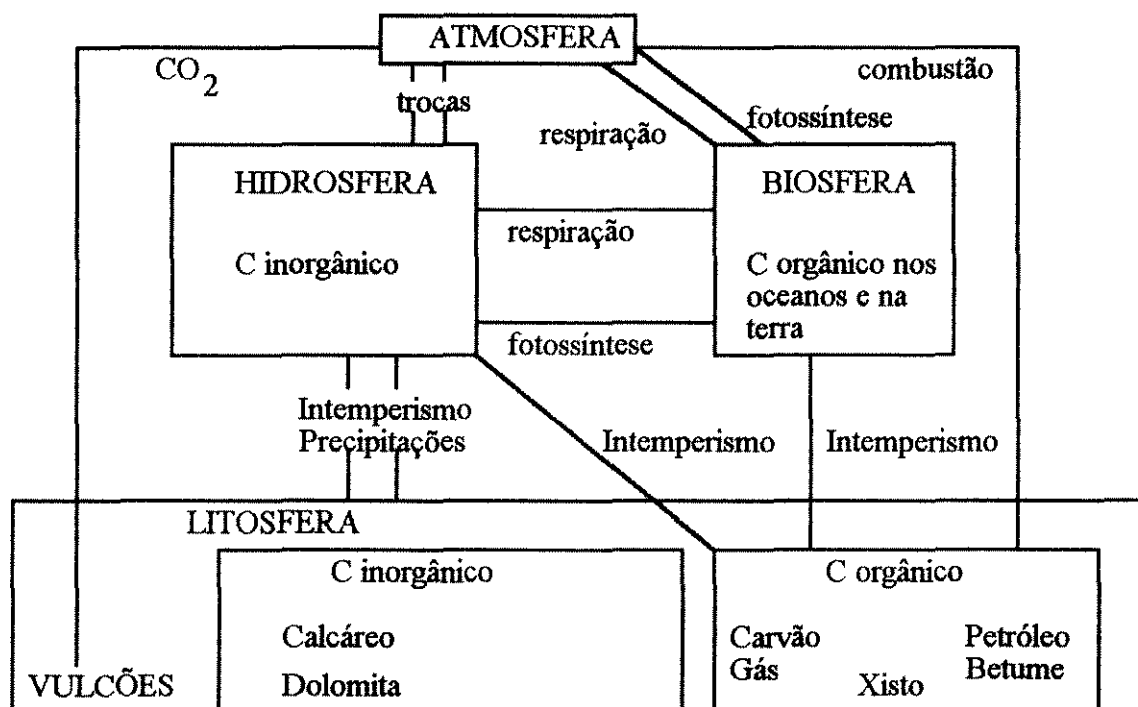


FIGURA 2.1. CIRCULAÇÃO DO CARBONO NA NATUREZA

( FONTE: STUMM E MORGAN, 1981 )

#### 2.4. A MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Em águas residuárias, geralmente cerca de 75% dos sólidos suspensos e 40% dos sólidos filtráveis são de natureza orgânica, sendo conveniente lembrar que a distinção entre as duas classificações de sólidos apresentadas são operacionais e obtidas através da passagem da amostra por um filtro constituído por fibras de vidro e apresentando porosidade nominal de 1,2  $\mu\text{m}$ , tipo GF/C.

Os compostos orgânicos presentes em águas residuárias são combinações de carbono, hidrogênio e oxigênio, juntamente com nitrogênio. Outros elementos importantes como enxofre, fósforo e ferro podem também estar presentes. O principal grupo de substâncias orgânicas encontrado em águas residuárias são proteínas (40 a 60%), carboidratos (25 a 50%) e óleos

e graxas (10%). A uréia, ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ), que é o principal constituinte da urina é outro importante composto de águas residuárias, sendo que por ser sua decomposição muito rápida, tem em sua presença o indício de um lançamento recente.

Além das proteínas, carboidratos, óleos e graxas e uréia, as águas residuárias contém uma pequena quantidade de um grande número de diferentes moléculas orgânicas sintéticas, que variam de estruturas moleculares simples a extremamente complexas. Exemplos típicos de tais componentes são:

- Poluentes surfactantes
- Compostos orgânicos voláteis
- Pesticidas e herbicidas (METCALF & EDDY, 1991).

Como problemas ocasionados pela presença de matéria orgânica na água, dentro de um plano geral, pode-se destacar:

- Formação de cor
- Existência de odor e sabor
- Diminuição da concentração de oxigênio dissolvido
- Interferência com o processo de tratamento
- Formação de compostos halogenados quando adiciona-se cloro ou íons hipoclorito à água para promover a sua desinfecção. (TCHOBANOGLOUS e SCHROEDER, 1985).

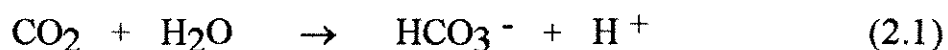
Os aspectos citados estão relacionados não apenas a problemas operacionais em estações de tratamento de esgoto e de tratamento de águas de abastecimento, mas também, no caso da diminuição da concentração de oxigênio, a interferência no ciclo biogeoquímico de vários elementos.

## 2.5. INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA SOBRE OS PROCESSOS DE RESPIRAÇÃO E FOTOSÍNTESE

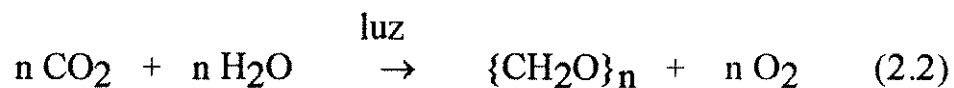
A diminuição da concentração de oxigênio dissolvido em um corpo aquático se deve aos processos oxidativos que ocorrem, dentre os quais ocupa lugar preponderante a respiração. Organismos heterótrofos, quando proliferam em grande número, podem reduzir a concentração de oxigênio dissolvido na água até níveis muito baixos. Evidentemente, a proliferação de tais organismos depende das fontes de alimento, ou seja, matéria orgânica existente no manancial.

Além da diminuição da concentração de oxigênio, o processo de respiração leva a um conseqüente aumento da concentração de dióxido de carbono, o que implica em uma diminuição do valor do pH. (BRANCO, 1978).

A reação (2.1) ilustra a diminuição do valor do pH em função do aumento da concentração de dióxido de carbono.



Um processo que costumeiramente está associado ao da respiração é o da fotossíntese, que apresenta a produção de oxigênio e biomassa a partir de dióxido de carbono e água em presença de clorofila e luz:



Algumas relações entre os organismos e o seu meio ambiente devem ser consideradas no estudo do *habitat* aquático. Distúrbios temporais ou locais no estado estacionário entre fotossíntese e respiração levam a mudanças químicas e biológicas que freqüentemente são interpretadas como poluição.

Ecossistemas aquáticos e terrestres diferem entre si, na organização de suas cadeias alimentares. Ecossistemas terrestres que tenham produtividade similar à de ecossistemas aquáticos normalmente possuem um grande conteúdo de biomassa e poucos níveis tróficos. Ecossistemas aquáticos por outro lado, são caracterizados por uma relativa pequena biomassa e uma cadeia alimentar mais complexa. A biomassa vegetal predomina na terra, enquanto que em sistemas aquáticos a biomassa animal é similar em magnitude à vegetal.

A produção primária em ecossistemas aquáticos é consumida em uma extensão muito maior do que em ecossistemas terrestres, onde boa parte da biomassa acaba sendo decomposta por microrganismos.

Um estado de equilíbrio entre fotossíntese e respiração é um pré-requisito para a manutenção de uma composição química constante e para uma estrutura relativamente estável da população de organismos de um sistema aquático. Este equilíbrio é perturbado se um lançamento excessivo de material orgânico ou nutrientes é efetuado em um corpo receptor.

Em lagos estratificados, ocorre uma separação de organismos fotossintetizantes daqueles que respiram, ao longo da coluna d'água, uma vez que as algas permanecem fotossinteticamente ativas somente na zona eufótica, que fica mais próxima à superfície. Algas que sedimentam pela ação da gravidade servem como substrato para os organismos que respiram nas camadas mais profundas. Tal metabolismo, que ocasiona consumo de oxigênio, aliado ao fato de que o oxigênio produzido pelo processo de fotossíntese nas camadas superiores é, em grande parte, perdido para a atmosfera, propicia o desenvolvimento de condições menos aeróbias ou até mesmo anaeróbias nas camadas mais profundas.

Em rios, que recebem lançamentos de esgotos, os fenômenos de respiração e fotossíntese separam-se longitudinalmente, uma vez que o aporte, leva a um aumento inicial do processo de respiração, ao que segue-se uma mineralização parcial do resíduo e sedimentação dos sólidos suspensos,

o que faz com que a fotossíntese comece a predominar. (STUMM e MORGAN, 1981).

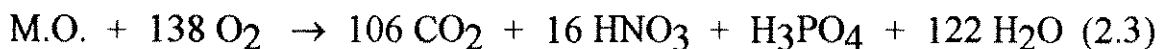
## 2.6. INTERAÇÕES ENTRE O CICLO BIOGEOQUÍMICO DO CARBONO E OS CICLOS DE OUTROS ELEMENTOS

A presença de matéria orgânica na água, além de influenciar o valor do pH, dita se o meio apresentará predominância de processos oxidativos ou redutores, ou seja, se haverá uma maior ou menor disponibilidade de elétrons. Quando o oxigênio dissolvido, que é um ótimo receptor de elétrons nos processos de respiração, tem sua concentração diminuída, outras espécies começam a funcionar como agentes oxidantes, embora sem a mesma vantagem energética que apresenta o oxigênio.

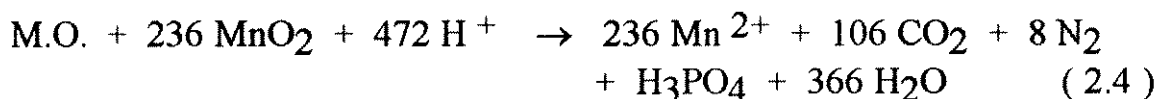
A vantagem energética, está associada à variação de energia livre, que é dada, numericamente, pela subtração do valor energético contido nos produtos do valor contido nos reagentes. Se este resultado é negativo, é porque houve liberação de energia para o ambiente exterior.

Quando maior a quantidade de energia liberada, no caso de reações intermediadas por microrganismos, melhor é o processo, do ponto de vista bioquímico, pois maior será a quantidade de energia obtida para a manutenção dos processos vitais, por quantidade de substrato metabolizado.

Algumas reações, de processos respiratórios, são apresentadas a seguir, onde a matéria (M.O.) orgânica é assumida com a fórmula geral  $[(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)]$  (FROELICH et alii, 1979).

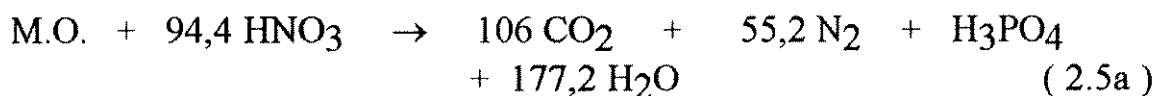


$$\Delta G^\circ = - 3.190 \text{ kJ/mol}$$

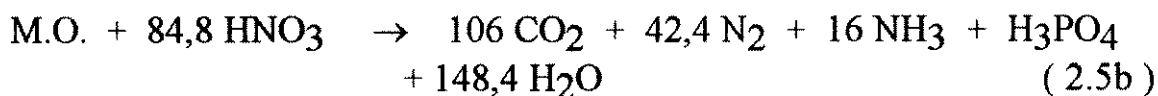


$$\Delta G^\circ = -3.090; -3.050; -2.920 \text{ kJ/mol} *$$

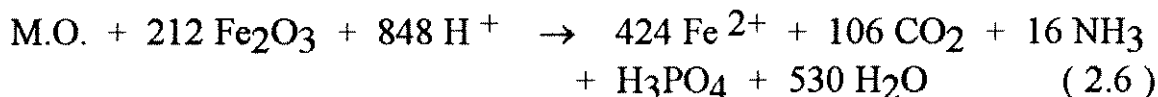
\* dependendo da forma alotrópica do  $\text{MnO}_2$



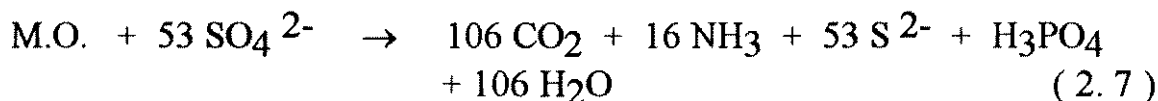
$$\Delta G^\circ = -3.030 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -2.750 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -1.410 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -380 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -350 \text{ kJ/mol}$$





• COFP	Carbono Orgânico Finamente Particulado
• COPG	Carbono Orgânico Particulado Grosseiro
• COT	Carbono Orgânico Total
• COV	Carbono Orgânico Volátil
• MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
• MOP	Matéria Orgânica Particulada
• MOT	Matéria Orgânica Total
• MOC	Matéria Orgânica Coloidal
• DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
• DQO	Demanda Química de Oxigênio

Estas definições são operacionais e atendem a propósitos dentro da Química Aquática, Limnologia, Engenharia Civil e Química Ambiental (THURMAN, 1983).

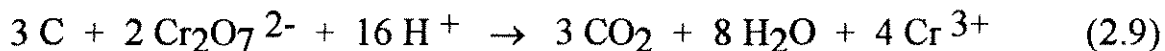
No campo da Engenharia Sanitária, determinações de sólidos suspensos voláteis, que operacionalmente se obtém a partir da ignição a 500 °C dos sólidos retidos em um filtro de fibra de vidro, são relacionados com biomassa e encontram aplicação em estudos cinéticos de reatores. Contudo, as determinações mais correntes relacionadas com teores de matéria orgânica, são a Demanda Química de Oxigênio, Demanda Bioquímica de Oxigênio e Carbono Orgânico Total.

## 2.8. DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

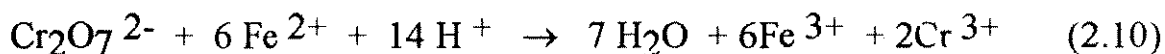
A demanda química de oxigênio, DQO, é inferida a partir da oxidação drástica da matéria orgânica, promovida pelo dicromato de potássio em meio ácido.

Neste procedimento, um volume conhecido de uma solução padrão de dicromato de potássio em excesso, é adicionado a uma alíquota de amostra e o meio acidificado com ácido sulfúrico em excesso, contendo íons  $\text{Ag}^+$ , que

exibem ação catalítica sobre a reação de oxidação, que de forma geral poderia ser escrita como:



onde o excesso de íons  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  é quantificado através de uma solução de íons  $\text{Fe}^{2+}$  previamente padronizada:



Conhecendo-se a quantidade exata de moles de íons dicromato adicionada, bem como o excesso existente após a reação de oxidação atingir o equilíbrio, pode-se calcular a quantidade equivalente de oxigênio que seria consumida, caso fosse o oxigênio o receptor de elétrons no processo de oxidação.

O carbono utilizado na reação (2.9), com número de oxidação zero, foi tomado de forma arbitrária apenas para ilustrar o processo, sendo que na verdade, além de outros compostos orgânicos, também compostos inorgânicos que contenham alguma forma reduzida serão oxidados.

A DQO possui como vantagem, o fato de ser um método relativamente rápido, já que em aproximadamente 3 horas a partir do momento em que a amostra chega ao laboratório, é possível conhecer o resultado da análise; entretanto, este resultado nada permite concluir, a respeito da biodegradabilidade ou sobre a cinética de biodegradação dessa amostra.

## 2.9. DETERMINAÇÃO DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO

A Demanda Bioquímica de Oxigênio, DBO é um teste que tem por objetivo verificar o quanto de oxigênio dissolvido é consumido por uma

amostra convenientemente diluída com água saturada com oxigênio, enriquecida com nutrientes, com pH tamponado e contendo microrganismos, quando incubada por um período de 5 dias a  $20 \pm 1$  °C. Tal período e temperatura foram estabelecidos em função de razões históricas, já que na Grã-Bretanha, local onde nasceu o teste, os rios levam em média 5 dias para percorrer a distância entre a nascente e o oceano, a uma temperatura média de 14 °C. Posteriormente foi adotada a temperatura de 20 °C para o teste. (JARDIM, W. F., comunicação pessoal, 1994).

Para efetivamente chegar-se ao valor do resultado, são realizadas determinações da concentração de oxigênio dissolvido na amostra antes e após o período de incubação. Estas leituras podem ser realizadas por métodos já consagrados como o de Winkler, ou ainda por potenciometria, utilizando-se um sensor de oxigênio dissolvido.

Algumas limitações do teste de DBO dizem respeito ao longo tempo necessário para a obtenção do resultado final, necessidade de microrganismos realmente adaptados ao tipo de resíduo que deverá ser degradado durante o período de incubação e dificuldade na reprodutibilidade do valor medido, já que amostras padrão inter-laboratórios apresentaram um coeficiente de variação da ordem de 15 % (CLESCERI et alii, 1992).

## 2.10. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

Os métodos empregados para a quantificação de carbono orgânico total dividem-se em quatro técnicas: (i) Oxidação química, (ii) Oxidação com luz ultravioleta, (iii) Combustão da amostra seca e (iv) oxidação catalítica a alta temperatura.

A concentração de carbono orgânico total (COT) é um parâmetro importante para avaliar a extensão da poluição em águas residuárias, bem

como a qualidade de águas de abastecimento e águas ultrapuras. Pode ser utilizado como método quantitativo de análise para um determinado composto orgânico presente em uma solução como única espécie, em casos em que não existe ou é de difícil execução uma técnica analítica específica para tal composto.

Em alguns aspectos, a determinação da concentração de carbono orgânico total está para a matéria orgânica assim como a determinação da condutividade está para o teor de constituintes inorgânicos, ou seja, prevê poucas informações a respeito das espécies individuais mas propicia um resultado que se relaciona com a concentração total das espécies (MATTHEWS, 1990).

As técnicas instrumentais para a quantificação de carbono orgânico se desenvolveram principalmente nas últimas três décadas, frente à necessidade em algumas áreas da química ambiental e da oceanografia, em se quantificar a fração dissolvida do carbono orgânico.

O carbono orgânico dissolvido é uma fração do carbono orgânico total que passa através de um filtro com porosidade nominal de 0,45  $\mu\text{m}$ . O filtro de fibra de vidro, em alguns casos também é usado, embora apresente uma porosidade nominal maior.

Todas as técnicas têm em comum o fato de que o carbono é detectado na forma de  $\text{CO}_2$ , havendo para tanto, a necessidade de uma conversão oxidativa da matéria orgânica presente na amostra a dióxido de carbono, cuja detecção final é efetuada por diferentes métodos, tais como: detecção por infravermelho, condutimetria, redução do  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  com posterior detecção deste por ionização de chama ou colorimetricamente, usando um indicador sensível a variação de pH (WANGERSKY, 1993).

### 2.10.1. Oxidação química

É utilizada após acidificação da amostra e purga do dióxido de carbono através de gás inerte, que se não fosse removido da amostra, seria quantificado juntamente com o dióxido de carbono proveniente do processo de oxidação da matéria orgânica.

A diferença entre os vários métodos utilizados reside na força do oxidante utilizado, que pode ser dicromato de potássio em meio ácido (OPPENHEIMMER, 1963); persulfato de potássio (MENZEL e VACCARO, 1964) e persulfato de potássio catalisado com íons prata (BALDWIN e McATEE, 1974)

GOULDEN e BROOKSBANK (1975), desenvolveram uma técnica analítica automatizada, empregando íons persulfato e prata, em que a amostra permanecia em um reator, por um período de 8 minutos, recebendo o calor dissipado por uma resistência elétrica.

Esta característica de automatização não havia até então sido observada para os métodos que empregavam oxidação química, normalmente baseados na proposta de MENZEL E VACCARO (1964) e que apresentam a desvantagem, de na maioria das vezes, ocorrerem em sistema confinado.

Em sistemas confinados, a reação de oxidação ocorre dentro de uma ampola, na qual a amostra e os reagentes são colocados, lacrados e levados à uma estufa por algumas horas. A medida que o material vai sendo oxidado, o processo de oxidação vai se tornando menos eficaz, restando como alternativa a utilização de uma quantidade de oxidante muito maior do que a necessária para as maiores concentrações de carbono orgânico esperadas (WANGERSKY, 1993).

### 2.10.2. Oxidação com luz ultravioleta

O uso da luz ultravioleta para oxidação da matéria orgânica vem sendo explorado desde os anos sessenta, (BEATTIE et alii, 1961) e (ARMSTRONG et alii, 1966).

As diversas variações possíveis do método de oxidação por ultravioleta, envolvem a remoção do carbono orgânico por acidificação e posterior purga com O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>, seguida pela passagem da amostra através de um tubo capilar enrolado na fonte emissora de luz ultravioleta, tubo este que pode ser de quartzo, (CAUWET, 1984), teflon (LOW e MATTHEWS, 1990); (EDWARDS et alii, 1992), vidro borossilicato (MATTHEWS et alii, 1990) ou, em lugar do tubo, uma câmara de quartzo em torno da lâmpada (MUELLER e BANDARANAYAKE, 1983).

As fontes de luz ultravioleta utilizadas nos trabalhos citados são lâmpadas de baixa e média pressão de mercúrio, com potência entre 150 e 1.000 Watts ou lâmpadas de luz negra fluorescente com potência de 20 a 40 Watts.

A oxidação propriamente, se dá pela ação da luz sobre os componentes da amostra e do oxigênio dissolvido (MUELLER e BANDARANAYAKE, 1983) e (HUBER e FRIMMEL, 1991); apenas pela ação da luz ultravioleta em conjunto com íons persulfato (CAUWET, 1984) e (EDWARDS et alii, 1992) e também pela ação da luz ultravioleta em conjunto com íons persulfato sob a ação catalítica de íons prata (GOLDEN e BROOKSBANK, 1975).

A oxidação através da luz ultravioleta, apresenta como vantagens sobre a oxidação química o fato do oxidante ser gerado continuamente, não sendo portanto objeto de exaustão. Há ainda a possibilidade de adição ao sistema de um outro agente oxidante, que não aqueles gerados *in loco* por meio de reações fotoquímicas, sendo ainda uma técnica de fácil automação, uma vez que a oxidação se dá em fluxo.

Como desvantagem, não se pode alcançar altas temperaturas bem como um aumento da pressão no meio reacional, por longos períodos de tempo. Outro problema está no fato das lâmpadas ultravioleta perderem sua eficiência quântica ao longo do tempo, de um modo não linear, o que exige um constante emprego de padrões (WANGERSKY, 1993).

Com respeito à vida útil da lâmpada, por outro lado, HUBER e FRIMMEL (1991), citam que, na ocasião da redação de seu trabalho, estavam utilizando uma lâmpada de média pressão de mercúrio, que funcionava alimentada por uma corrente de 300 mA e tensão de 450 V, portanto com potência de 150 watts, já submetida a 8.500 horas de operação, por um período de 5 anos, sem nada mencionarem a respeito de perda de eficiência.

### 2.10.3. Combustão seca

Nesta técnica a amostra somente é introduzida no forno para oxidação após ter sido submetida a um processo de secagem, sendo o CO<sub>2</sub> gerado, levado por arraste gasoso até o dispositivo de detecção e quantificação.

O processo de secagem pode ser executado por liofilização, que é uma técnica que consiste na remoção da água contida na amostra a baixas temperatura e pressão.

CHALMERS e WATTS (1972), em um estudo visando a liofilização de amostras de ácidos orgânicos, para posterior aplicação da técnica em análises clínicas, trabalharam em temperaturas de - 20,0 °C a - 3,6 °C e pressões da ordem de 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-4</sup> torr, obtendo recuperações quantitativas dos ácidos glicólico, oxálico, succínico, fumárico, L-malêico e cítrico.

GORDON e SUTCLIFFE (1973) utilizaram a liofilização para posterior quantificação de carbono orgânico total em amostras de água de mar. A desidratação completa-se num período menor que 24 horas, podendo

porém, ultrapassar 48 horas quando o processo de liofilização é aplicado simultaneamente a muitas amostras.

Como alternativa ao método de liofilização para a secagem da amostra, MACKINNON (1978) desenvolveu uma técnica menos suscetível a contaminações que consiste na passagem de ar, purificado sobre CuO a 900 °C, por um dessecador isento de graxas lubrificantes, onde a amostra é mantida a baixa pressão, por auxílio de uma bomba de vácuo. O método apresentou boas exatidão e precisão para amostras sintéticas e de água do mar. Porém o tempo de secagem variou entre 30 e 60 horas e a fração do carbono orgânico pertencente a compostos relativamente voláteis, perdeu-se durante o processo de secagem.

A desvantagem da oxidação da amostra seca está exatamente no longo período de secagem a que a mesma tem que ser submetida previamente à combustão (WANGERSKY, 1993).

#### 2.10.4. Oxidação catalítica a alta temperatura

A oxidação catalítica a alta temperatura, conhecida na literatura como HTCO, do inglês *high temperature catalytic oxidation*, diferencia-se da oxidação da amostra seca, pelo fato de não necessitar de uma secagem prévia da amostra. Esta é injetada diretamente em um forno a alta temperatura, onde sofre o processo de oxidação, sendo que o CO<sub>2</sub> formado é levado por arraste até o detetor de infravermelho não dispersivo.

O desenvolvimento desta técnica tem por base o trabalho de VAN HALL e colaboradores (1963) cuja proposta envolvia a injeção de 20 µL de amostra em um forno aquecido a temperatura de 950 °C, mantido sob fluxo de oxigênio. A necessidade de empregar-se um volume pequeno na injeção, é justificada pelo fato da instantânea expansão que sofre a amostra a alta temperatura, uma vez que 1 mL de água no estado líquido, comportando-se



como gás ideal, ocuparia 5,6 litros no estado de vapor a 950 °C, o que geraria problemas de alta pressurização do forno.

Mesmo empregando 20 µL de amostra, o forno era ainda preenchido com asbestos e lã de platina, de modo a impedir que a expansão da amostra levasse à passagem muito rápida desta pelo reator, o que comprometeria a extensão da oxidação. Além de atuar como barreira física, o enchimento desempenhava também as funções de reservatório de calor e suporte para a interação entre o oxigênio do fluxo e a matéria orgânica presente na amostra.

Embora esta técnica fosse de execução relativamente simples e pouco suscetível à problemas de contaminação de amostras e consumo de tempo para a geração dos resultados, ela não encontrou larga aceitação. A principal razão disto foi que até então, a determinação de carbono orgânico total era alvo de maior interesse por parte de pesquisadores envolvidos com trabalhos oceanográficos, sendo que para água do mar, o limite de detecção observado, de 2 mgC/L é muito alto.

A técnica da oxidação a alta temperatura voltou a ser abordada na literatura por SHARP (1973) que aprimorando o trabalho de VAN HALL (1963), desenvolvendo uma técnica oxidativa onde a injeção da amostra líquida se dava em um forno horizontal de quartzo, mantido a temperatura de 950 °C.

À técnica pioneira, foi adicionada a utilização de O<sub>2</sub> purificado pela passagem sobre asbestos contendo 5 % de Pt a temperatura de 1.000 °C. Uma coluna contendo perclorato de magnésio como agente desumidificador, posicionada entre o forno e o detetor de infravermelho não dispersivo e um catalisador a base de asbestos/platina foram também introduzidos.

Do ponto de vista operacional, a técnica exigia a troca diária da coluna desumidificadora e uma manutenção no forno, a cada 2 ou 3 dias. Quanto ao limite de detecção, o mesmo não é mencionado, sendo porém reportados valores de concentração de carbono orgânico dissolvido em água do mar, da ordem de 0,5 mg/l.

Em termos comparativos, a técnica desenvolvida por SHARP (1973), detectava uma concentração de carbono orgânico em água do mar, cerca de 28 % maior do que a técnica convencional por via úmida, baseada no método de MENZEL e VACCARO (1964). Tal tendência de maior quantificação já havia também sido observada por MACKINNON (1978), que detectou concentrações de 15 a 20 % maiores do que aquelas observadas através da oxidação química por via úmida.

A linha evolutiva dos métodos empregando HTO prosseguiu com o trabalho de SUGIMURA e SUZUKI (1988), que utilizando um forno vertical com enchimento de óxido de alumínio contendo 3 % de platina, conseguiram, em função do novo posicionamento do forno, minimizar os problemas de manutenção com referência à deposição de sais na região da injeção.

O uso de um detetor de infravermelho não dispersivo mais moderno e que trabalha longe do limite inferior de sua faixa de sensibilidade, possibilitou um aumento na estabilidade e eliminou a operação trabalhosa envolvida no ajuste de sensibilidade dos detetores mais antigos (WANGERSKY, 1993).

No campo das interferências, SUGIMURA e SUZUKI (1988) não observaram efeito algum dos íons cloreto, sulfato e fluoreto, mesmo adicionados em concentrações dez vezes maiores que aquelas observadas em água do mar. Em temperaturas maiores que 700 °C, uma interferência positiva de óxidos de enxofre foi constatada no detetor, sendo porém facilmente removida através da utilização de uma coluna comercial para remoção de SO<sub>x</sub> (Sulfix - Wako Chemicals Co. Ltd.).

A diferença na quantidade de carbono orgânico total quantificada por diferentes técnicas em mesmas amostras, apesar de já habitual para a comunidade científica, causou uma grande repercussão quando SUGIMURA e SUZUKI (1988) divulgaram que haviam obtido valores de concentrações de carbono orgânico em água do mar, de 2 a 4 vezes maiores do que aqueles historicamente obtidos pela técnica da oxidação química utilizando

persulfato. O assunto tem sido amplamente discutido na literatura (TOGGWEILER, 1988); (HEDGES e BERGAMASCHI, 1992); (KAPLAN, 1992); (MARTIN e FITZWATER, 1992); (OGAWA e OGURA, 1992a e 1992b); (TOGGWEILER, 1992) e (CHEN e WANGERSKY, 1993).

Como fruto ainda de tais controvérsias, foi realizado na cidade de Seattle, EUA, em 1991, um encontro onde foram discutidas as técnicas empregadas para a medição de carbono e nitrogênio em águas naturais, (BERNNER et alii, 1991). Também foi publicado um número totalmente dedicado ao assunto, no volume 41(1993) do periódico *Marine Chemistry*.

Foi ainda publicada uma retratação de SUZUKI (1993), onde o pesquisador reconhece erros no trabalho de SUGIMURA e SUZUKI (1988), no que diz respeito ao emprego de um tratamento inadequado da curva de calibração, emprego de sensibilidade muito baixa para o detetor de infravermelho não dispersivo, e abordagem incompleta dos valores de brancos.

Porém, apesar do desapontamento causado na comunidade científica, a retratação de SUZUKI (1993), deixa em aberto muitas questões acerca das incertezas analíticas e não permite negar a existência de matéria orgânica resistente à oxidação com persulfato, sendo que os inúmeros trabalhos que se seguiram ao de SUGIMURA e SUZUKI (1988) muitas vezes mediram maiores concentrações de carbono orgânico dissolvido através de HTCO do que por oxidação química empregando persulfato não podem ser desconsiderados (HEDGES et alii, 1993).

Dentro deste quadro de controvérsias, contudo, as determinações da concentração de carbono orgânico dissolvido em amostras de diferentes origens, utilizando o método da oxidação catalisada a alta temperatura têm propiciado resultados iguais ou maiores aos obtidos por métodos que empregam a oxidação química ou fotoquímica, nunca o inverso disto ( WILLIAMS, 1993 ). A Tabela 2.1. apresenta algumas comparações entre valores de concentração de carbono, obtidos empregando HTCO, com valores obtidos através de outros métodos.

TABELA 2.1. COMPARAÇÃO DA TÉCNICA DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA A ALTA TEMPERATURA (HTCO) COM UV E/OU PERSULFATO.

AUTOR	MÉTODO COMPARADO COM HTCO	TIPO DE AMOSTRA	RECUPERAÇÃO EM RELAÇÃO AO HTCO (%)
SUGIMURA e SUZUKI (1988)	Persulfato <sup>(1)</sup>	Águas oceânicas <sup>(2)</sup>	36 - 56 <sup>(3)</sup>
KAPLAN (1992)	Persulfato <sup>(4)</sup>	Água de rio <sup>(5)</sup>	94 - 97 <sup>(6)</sup>
KAPLAN (1992)	Persulfato <sup>(4)</sup>	Ácidos húmicos e fúlvicos obtidos de rio <sup>(5)</sup>	90 - 96 <sup>(6)</sup>
MARTIN e FITZWATER (1992)	(7)	Águas oceânicas <sup>(8)</sup>	33 - 50 <sup>(9)</sup>
OGAWA e OGURA (1992a)	Persulfato <sup>(1)</sup>	Águas oceânicas <sup>(10)</sup>	74 - 84 <sup>(6)</sup>
ALPERIN e MARTENS (1993)	Persulfato <sup>(1)</sup>	Água intersticial de sedimento marinho <sup>(11)</sup>	89 - 95 <sup>(12)</sup>
CHEN e WANGERSKY (1993)	UV <sup>(13)</sup>	Águas oceânicas <sup>(14)</sup>	63 - 95 <sup>(15)</sup>
MILLER et alii (1993)	UV <sup>(16)</sup>	Águas estuarinas <sup>(8)</sup>	29 - 67 <sup>(17)</sup>
SHARP et alii, (1993)	Persulfato <sup>(1)</sup>	Águas doces <sup>(10)</sup>	91 <sup>(18)</sup> 56 <sup>(19)</sup>
SHARP et alii, (1993)	Persulfato <sup>(1)</sup>	Águas estuarinas <sup>(10)</sup>	95 <sup>(20)</sup> 63 <sup>(18)</sup> 53 <sup>(19)</sup>
SHARP et alii, (1993)	Persulfato <sup>(1)</sup>	Águas oceânicas <sup>(10)</sup>	62 <sup>(20)</sup> 52 <sup>(18)</sup> 29 <sup>(19)</sup>
TUGRUL (1993)	UV e Persulfato combinados <sup>(21)</sup>	Águas oceânicas <sup>(10)</sup>	50 - 90 <sup>(12)</sup>

onde:

(1) método clássico proposto por MENZEL e VACCARO (1964), que compreende a oxidação da amostra, pré-acidificada e purgada com gás inerte para a remoção do carbono inorgânico, em uma ampola selada contendo persulfato de potássio que é colocada em estufa ou autoclave. Posteriormente a ampola é aberta e um fluxo de  $N_2$ , purificado pela passagem através de um filtro de ascarita, arrasta o  $CO_2$  gerado pela oxidação da amostra até um detetor de infravermelho não dispersivo.

(2) amostra filtrada em membrana com porosidade de  $0,4 \mu m$ .

(3) método proposto pelos autores, baseado na modificação do trabalho de SHARP (1973).

(4) equipamento comercial, O.I. Corp., modelo 700 TOC, com detecção por infravermelho não dispersivo.

(5) amostra filtrada em membrana de fibra de vidro GF/F, com duas membranas sobrepostas.

(6) equipamento comercial, marca Shimadzu, modelo TOC 5000, utilizando  $Al_2O_3$  contendo 3 % de platina, como enchimento do forno .

(7) comparam os dados obtidos por HTCO com dados históricos de amostras coletadas na passagem de Drake, situada no oceano Pacífico e também com outras provenientes do Oceano Atlântico ao Sul da Islândia, sem contudo explicitar a técnica empregada.

(8) amostra filtrada em membrana de fibra de vidro GF/F com porosidade nominal de  $0,7 \mu m$ .

(9) equipamento comercial, Dorhmann DC-190 HTCO, operando com catalisador de platina, a  $680 ^\circ C$ .

- (10) amostra filtrada em membrana de fibra de vidro GF/C com porosidade nominal de 1,2  $\mu\text{m}$ .
- (11) Amostra centrifugada e filtrada em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ .
- (12) equipamento comercial, marca Shimadzu, modelo TOC 500, operando com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo 3 % de platina como catalisador, a 680  $^\circ\text{C}$ .
- (13) o equipamento utilizado não é de linha comercial e baseia-se no trabalho de COLLINS e WILLIANS (1977), que utilizaram uma lâmpada de média pressão de mercúrio e 1000 Watts de potência, para irradiar a amostra por 45 minutos em um tubo de sílica em espiral, sendo o  $\text{CO}_2$  gerado, detectado por um detetor de infravermelho não dispersivo.
- (14) amostras filtradas em membranas de 0,45  $\mu\text{m}$ .
- (15) equipamento construído pelos próprios autores, que basearam-se nos trabalhos de SHARP (1973) e SUGIMURA e SUZUKI (1988), utilizando como catalisador  $\text{CuO}$  depositado sobre grânulos de alumina, com operação do forno a temperatura de 700  $^\circ\text{C}$ .
- (16) equipamento construído pelos próprios autores, que basearam-se no trabalho de MANTOURA e WOODWARD (1993), que por sua vez, consistiu na introdução de algumas modificações no método de COLLINS e WILLIANS (1977).
- (17) aparelho comercial marca Shimadzu, modelo TOC 500, operando com gaze de platina como agente catalisador, inserida em um forno a temperatura de 680  $^\circ\text{C}$ .
- (18) aparelho marca Shimadzu, modelo TOC 500, instalado em terra, trabalhando com amostra preservada por acidificação.
- (19) amostra enviada dos EUA para o Japão, para análise no Instituto de Pesquisas Meteorológicas, onde as determinações foram efetuadas em um

equipamento, que emprega a oxidação catalítica a alta temperatura, desenvolvido pelos pesquisadores do próprio instituto, com base no trabalho de SUGIMURA e SUZUKI (1988).

(20) aparelho marca Shimadzu, modelo TOC 500, instalado a bordo do navio de coleta.

(21) aparelho comercial marca Technicon, com detecção colorimétrica do CO<sub>2</sub> liberado.

Segundo o documento elaborado pelo subgrupo encarregado da discussão dos métodos de quantificação de carbono orgânico dissolvido, durante o Congresso de Seattle, até que uma escolha entre os diferentes métodos disponíveis seja feita, é prudente que as medições continuem usando HTCO e métodos por via úmida.

Foi considerado ainda como urgente o desenvolvimento de protocolos que assegurem a qualidade dos dados, bem como a nomeação de um laboratório ou agência que prepare e certifique padrões estáveis que sirvam como referência nas quantificações de carbono orgânico dissolvido (WILLIAMS, 1993).

## 2.11. ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO

### 2.11.1. Sistemas automáticos e automatizados

Um dos maiores desenvolvimentos da química analítica nas últimas três décadas foi o aparecimento de sistemas analíticos automáticos, que propiciam a obtenção de dados frente a uma intervenção mínima do operador. Esta necessidade de desenvolvimento surgiu, principalmente, em virtude do grande número de análises clínicas realizadas anualmente e da necessidade de concluí-las em curto espaço de tempo com um baixo custo.

Hoje as técnicas automáticas e as automatizadas encontram aplicação nos mais diversos campos do controle de processos industriais, nas determinações rotineiras de espécies no ar, água, solo, produtos farmacêuticos e agrícolas.

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomenda que seja feita uma distinção entre os termos automático e automatizado. Automático é o sistema que não muda seu comportamento em função de uma retroalimentação propiciada pelo sistema monitorado; em contrapartida, o sistema automatizado possui a capacidade de mudar o curso da análise em função das informações obtidas durante o decorrer desta.

Dentro desta classificação, um titulador ácido/base que fizesse adições de volumes constantes e que fosse continuamente proporcionando um registro do volume adicionado em função do pH medido, seria um sistema automático, enquanto que um equipamento que modificasse o volume adicionado em função da variação do pH observada para as diversas adições, seria classificado como sistema automatizado.

A automação ou automatização de métodos analíticos deve ser considerada em função do número de análises realizadas rotineiramente, ou seja, ponderando se, em função da maior velocidade analítica, o sistema não vai ficar muito tempo ocioso. Deve ainda levar em conta o fato de que com a minimização da intervenção do operador os resultados ficam menos suscetíveis a falhas humanas, ocasionadas, por exemplo, por fadiga ao final do expediente.

Possuem ainda os sistemas automáticos a vantagem de permitir o monitoramento de fenômenos químicos em situações onde o equilíbrio químico não foi ainda alcançado, uma vez que todos os tempos empregados nas diferentes etapas do processo são constantes.

Em função desta característica de constância, se em um sistema de análise o analito é uma espécie que sofre diálise, independentemente da recuperação obtida, o método será aplicável, uma vez que, dada a alta



reprodutibilidade dos tempos consumidos na seqüência de operações, tem-se assegurado que amostras e padrões serão processados exatamente da mesma maneira e os fenômenos envolvidos na quantificação serão observados numa mesma e constante extensão de tempo (SKOOG e LEARY, 1992).

### 2.11.2. O sistema de análise por injeção em fluxo

A análise por injeção em fluxo, mais conhecida pela denominação de FIA, do inglês *Flow Injection Analysis*, tem em sua origem uma grande polêmica quanto a quem creditar a sua criação. Dois grupos de pesquisas, um dinamarquês, chefiado pelo Prof. Ruzicka e outro americano, do Prof. Stewart foram tema de muita controvérsia na literatura, o que comprova a importância da técnica, uma vez que a indiferença é a maneira com que comumente a comunidade científica demonstra a pequena importância de uma inovação (VALCARCEL e LUQUE de CASTRO, 1984); contudo, quem primeiro na literatura utilizou a denominação *Flow Injection Analysis* foi o grupo dinamarquês (RUZICKA e HANSEN, 1975).

Em geral, o processo de análise química por injeção em fluxo contínuo, pode ser dividido em quatro partes:

- propulsão dos fluidos
- injeção da amostra
- reação
- detecção (REIS et alii, 1989).

A idéia central da análise por injeção em fluxo é manter em fluxo contínuo e uniforme um fluido carregador, que pode ser inerte ou reativo, bem como reagentes, que após um determinado percurso hidráulico, no qual podem ser inseridos os mais diversos dispositivos, são levados até um detector.

Por intermédio de um aparato denominado de injetor, a amostra é inserida no fluxo carregador com o qual pode reagir, ou simplesmente ser transportada até uma confluência onde encontre um reagente, que em contato com o analito, ocasiona a formação de uma espécie química passível de detecção.

A propulsão dos fluidos, se dá por intermédio de uma bomba peristáltica equipada com tubos de material polimérico flexível. É importante que a bomba possua torque e número de roletes adequados para a manutenção de vazão constante, sem pulsações que possam comprometer a perfeita reprodutibilidade do intervalo de tempo consumido entre a inclusão da amostra no fluxo e sua chegada no sistema de detecção.

A injeção da amostra pode ser efetuada por meio de válvulas de várias vias que sofrem comutação frente a um acionamento elétrico ou através de injetores manuais, que uma vez movidos de posição, propiciam a inserção de volumes constantes da amostra no fluxo.

A reação ocorre durante o percurso entre o injetor e o sistema de detecção. Nos casos em que este tempo não é longo o suficiente para que a reação se processe numa extensão tal que leve à formação de uma quantidade quantificável da espécie em que o analito é detectável, o percurso pode ser aumentado pela inserção de bobinas de tubo em espiral. Tais bobinas podem também ser utilizadas para melhorar as condições de mistura da amostra com os reagentes.

O sistema de detecção pode empregar as mais variadas técnicas, como condutimetria, espectrofotometria UV/visível, potenciometria, espectroscopia de absorção atômica ou outros detectores que possam vir a ser adaptados ao sistema.

Em resumo, o objetivo da técnica FIA é transformar operações analíticas discretas em contínuas, minimizando assim o tempo de análise. Uma discussão mais extensa, quanto a origem, princípios teóricos e aplicações da técnica, poderia tornar-se tediosa, sendo ao mesmo tempo

desnecessária, já que é facilmente encontrada na literatura em obras como as de VALCARCEL e LUQUE de CASTRO (1984), SKOOG e LEARY (1992) e CHRISTIAN (1994), onde artigos detalhados da evolução da análise por injeção em fluxo, publicados principalmente nos periódicos *Analytical Chemistry* e *Analitica Chimica Acta*, no decorrer das décadas de 70 e 80, são citados.

### **3. METODOLOGIA**

Esta metodologia descreve os preparativos e etapas para que o sistema de análise por injeção em fluxo proposto, com reator para a oxidação da amostra em fluxo fosse otimizado e posteriormente comparado ao equipamento comercial marca Shimadzu, modelo TOC 5000.

#### **3.1. INSTRUMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS**

##### **3.1.1. Equipamento para quantificação de carbono por oxidação catalítica a alta temperatura**

Para quantificação de carbono por oxidação catalítica a alta temperatura (HTCO) foi utilizado como referência um equipamento marca Shimadzu, modelo TOC 5000, com detecção de CO<sub>2</sub> por meio de um detetor de infravermelho não dispersivo permitindo a quantificação de carbono total, inorgânico e orgânico conforme as etapas a seguir descritas:

3.1.1.1. Quantificação do teor de carbono total: O equipamento possui um forno preenchido com catalisador de platina suportado em esferas de alumina, que opera a 680 °C, sob um fluxo carregador de 150 mL/min de ar de alta pureza, isento de CO<sub>2</sub> que é removido pela passagem em um filtro de ascarita.

No forno, um volume de amostra menor ou igual a 100  $\mu\text{L}$  é injetado e o carbono nas formas orgânica e inorgânica, é transformado em  $\text{CO}_2$ , que é arrastado para fora do forno pelo fluxo de ar puro, sendo introduzido na cela do analisador de  $\text{CO}_2$  por infravermelho não dispersivo. O sinal do analisador gera um pico cuja área é calculada pelo processador de dados.

Como a área do pico é proporcional à concentração de carbono total da amostra, a mesma pode ser calculada através de uma curva de calibração gerada antes da injeção da amostra e que fica armazenada na memória do equipamento.

3.1.1.2. Quantificação do teor de carbono inorgânico: um volume máximo de 250  $\mu\text{L}$  é injetado e levado por intermédio do gás de arraste até uma câmara de reação, onde o gás é borbulhado na forma de minúsculas bolhas em uma solução acidificada com ácido fosfórico. Nestas condições, somente as formas inorgânicas de carbono são transformadas em  $\text{CO}_2$ , que é levado ao detetor de infravermelho não dispersivo, ocorrendo a quantificação de carbono inorgânico, de maneira análoga à citada anteriormente para carbono total.

3.1.1.3. Quantificação do teor de carbono orgânico: A concentração de carbono orgânico total, é obtida pela subtração do valor da concentração de carbono inorgânico, do valor obtido para a concentração de carbono total.

### 3.1.2. Constituintes do equipamento para análise por injeção em fluxo

3.1.2.1. Bomba peristáltica marca Ismatec, modelo MS Reglo de quatro canais e 6 roletes, com possibilidade de seleção de 100 diferentes velocidades.

3.1.2.2. Injetor de amostras, duas celas de permeação de gases providas de membrana de teflon, construídos em acrílico e uma cela de condutividade construída em nylon, teflon e aço inoxidável de acordo com recomendações descritas em trabalhos prévios do grupo de química analítica do Instituto de

Química da UNICAMP (PASQUINI e FARIA, 1987); (FARIA e PASQUINI, 1991); (JARDIM et alii, 1990); (GUIMARÃES, 1990).

3.1.2.3. Lâmpada UV germicida de 6 Watts de potência, marca Sankio Denki.

3.1.2.4. Condutivímetro marca Micronal, modelo B 330 , com saída para registrador.

3.1.2.5. Registrador potenciométrico marca ECB, modelo RB 201, com fundo de escala de 10 a 500 mV.

3.1.2.6. Tubos de vyton para instalação na bomba peristáltica.

3.1.2.7. Tubos de teflon para o reator e demais ponto dos sistema onde existe contato com a solução oxidante.

3.1.2.8. Tubos de PVC para os fluxos de água destilada e descarte de líquidos.

A montagem do sistema FIA, teve por base os trabalhos de PASQUINI e FARIA (1987) e FARIA e PASQUINI (1991) concebidos originalmente para a detecção condutimétrica de amônia e os de JARDIM e colaboradores (1990) e (GUIMARÃES, 1990) para detecção condutimétrica de CO<sub>2</sub>.

## 3.2. SOLUÇÕES UTILIZADAS

3.2.1. Soluções utilizadas na operação do equipamento marca Shimadzu, modelo TOC 5000

3.2.1.1. Solução estoque de carbono total, com concentração de 1.000 mgC/L preparada pela dissolução de 2,125 g de biftalato de potássio p.a., seco em estufa a 110 °C por 2 horas, em um litro de água destilada.

3.2.1.2. Solução estoque de carbono inorgânico, com concentração de 1.000 mgC/L, preparada pela dissolução de 3,500 g de bicarbonato de sódio p.a., seco em estufa a 110 °C por 2 horas e 4,410 g de carbonato de sódio p.a. seco a 270 - 290 °C por 1 hora, em um litro de água destilada desaerada.

### 3.2.2. Soluções utilizadas na operação do sistema FIA

3.2.2.1. Solução padrão de carbono inorgânico, com concentração de 100 mmolC/L, ou seja, 1.200 mgC/L, preparada pela dissolução de 10,600 g de carbonato de sódio p.a., seco a 270 - 290 °C por 1 hora, em um litro de água destilada desaerada.

3.2.2.2. Solução ácida de persulfato de potássio, preparada pela dissolução de 4,05 g do sal p.a. em um litro de água destilada acidificada pela adição de 5,5 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a., de modo a se obter uma solução 15 mmol/L em persulfato de potássio e 100 mmol/L em ácido sulfúrico.

3.2.2.3. Solução 0,2 mol/L em ácido sulfúrico, preparada pela diluição de 5,5 mL do produto p.a. concentrado em um litro de água destilada.

3.2.2.4. Solução de edta com concentração 100 mmol/L em carbono orgânico, preparada pela dissolução de 3,7224 g do produto p.a., seco em estufa a 120 °C por duas horas, em um litro de água destilada.

3.2.2.5. Solução contendo 1.000 mg/L de íons  $Ag^+$ , preparada pela dissolução de 1,57 g de nitrato de prata p.a., seco em estufa por duas horas a 105 °C, em um litro de água destilada.

3.2.2.6. Solução contendo 1.000 mg/l de íons  $\text{Cd}^{2+}$ , preparada pela dissolução de 1,63 g de cloreto de cádmio seco em estufa a 105 °C por duas horas, em 1 litro de água destilada.

3.2.3. Soluções e amostras utilizadas tanto na operação do equipamento marca Shimadzu modelo TOC 5000 quanto no sistema FIA

3.2.3.1. Solução de cafeína, com concentração 100 mmol/L em carbono orgânico, preparada pela dissolução de 2,4274 g do produto p.a., seco em estufa a 120 °C por duas horas, em um litro de água destilada.

3.2.3.2. Amostras de água do Lago da FEAGRI-UNICAMP.

3.2.3.3. Amostras de água do Lago da FEF-UNICAMP.

3.2.3.4. Amostras de água do Córrego Piçarrão.

3.2.3.5. Amostras de água do Córrego Anhumas.

3.2.3.6. Amostras de água do Rio Jundiáí.

3.2.3.7. Amostras de água do Rio Atibaia.

3.2.3.8. Amostras de água de Esgoto Doméstico.

## 4. RESULTADOS

Os resultados obtidos, visando a otimização do sistema de análise por injeção em fluxo proposto, bem como sua efetiva aplicação à amostras reais visando sua validação frente ao equipamento comercial marca Shimadzu, modelo TOC 5000 serão apresentados.

### 4.1. OTIMIZAÇÃO DA CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DO SISTEMA FIA

As seguintes etapas foram cumpridas para que fossem estabelecidas condições tais de operação do sistema, que otimizassem a estabilidade da linha base do registro gráfico dos sinais, bem como permitissem a maximização da recuperação de carbono orgânico, medido frente ao levantamento prévio de uma curva de calibração utilizando carbono inorgânico.

#### 4.1.1. Definição entre a montagem do sistema FIA em linha única e em confluência

A montagem do sistema FIA em confluência, apresentada na Figura 4.1, se diferencia da montagem em linha única, apresentada na Figura 4.2, pelo fato de que no primeiro caso, a amostra é injetada em um



fluxo carregador que posteriormente junta-se ao fluxo que transporta os reagentes, enquanto que no sistema em linha única a amostra é injetada diretamente no fluxo de reagentes.

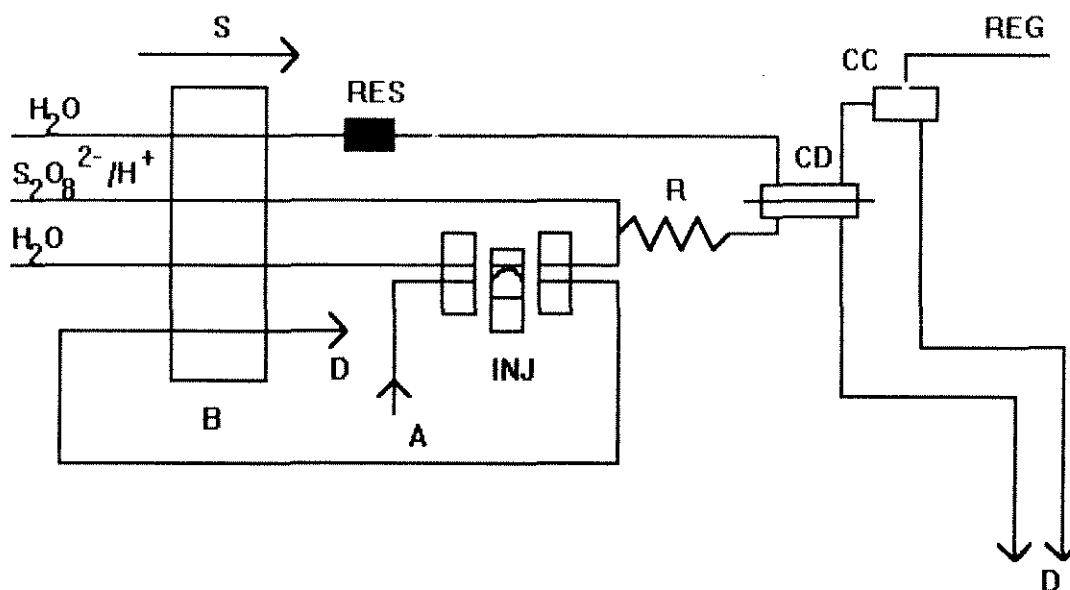


FIGURA 4.1. MONTAGEM DO SISTEMA FIA EM CONFLUÊNCIA

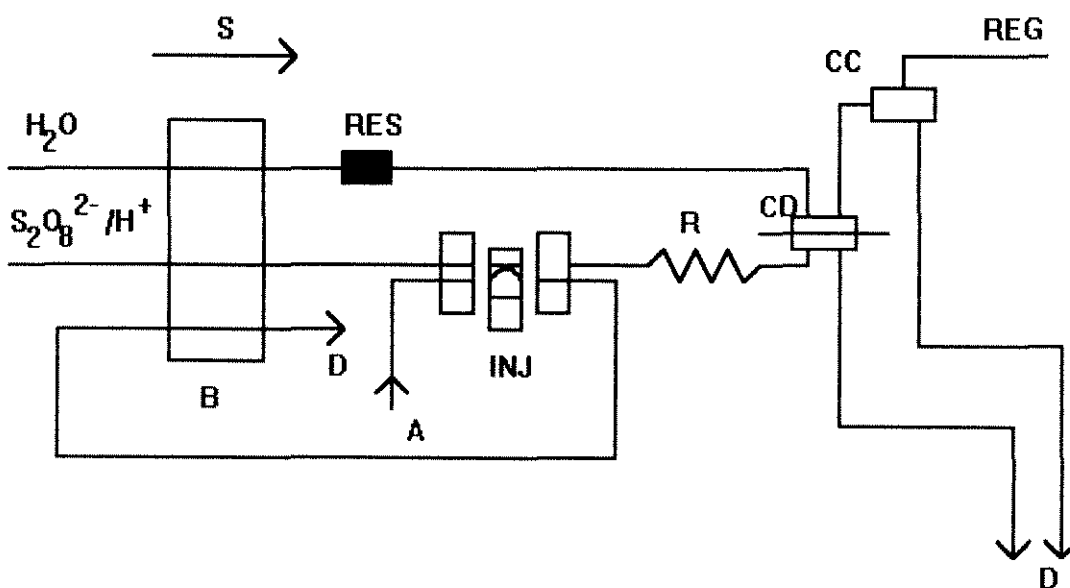


FIGURA 4.2. MONTAGEM DO SISTEMA FIA EM LINHA ÚNICA

onde:

- B : Bomba peristáltica
- S : Sentido de rotação da bomba peristáltica
- A : Captação da amostra
- INJ : Injetor de amostra
- RES : Coluna contendo resina mista de troca iônica
- UV : Fonte de luz ultravioleta (lâmpada UV germicida)
- R : Reator constituído por um tubo de teflon enrolado à fonte de luz UV
- CD : Cella de difusão de gás
- CC : Cella de condutividade
- REG : Registrador potenciométrico
- D : Descarte

Para maior clareza, o funcionamento do injetor manual é mostrado na Figura 4.3.

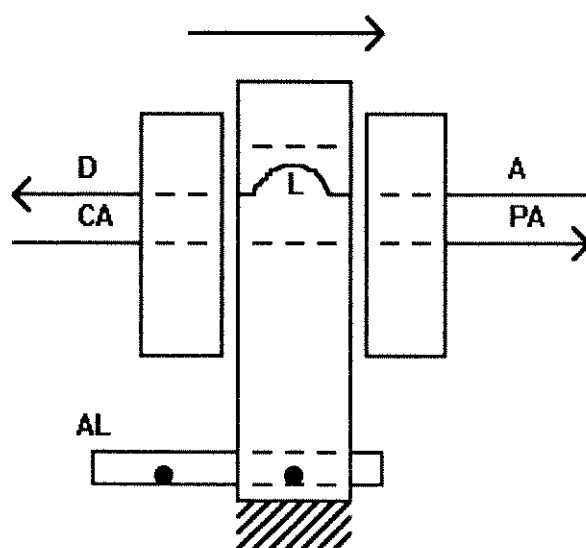


FIGURA 4.3 INJETOR MANUAL

(EXTRAÍDO DE REIS et alii, 1989)

onde,

D : Descarte

A : Amostra

CA : Fluxo carregador de amostra

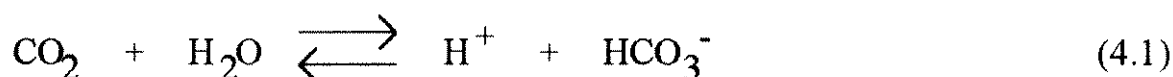
PA : Percurso analítico (onde irão ocorrer as reações e detecção)

L : Alça de amostragem

AL : Alavanca de comutação do injetor

O sistema é montado de modo a que a amostra passe antes pelo injetor do que pela bomba, o que é importante para prover um rápido carregamento da alça de amostragem e propiciar economia de amostra. A área achureada indica a outra posição de repouso da barra central, as linhas descontínuas as passagens internas e as setas o sentido do fluxo.

Ambas as montagens, em linha única e confluência, baseiam-se na passagem das formas de carbono inorgânico a  $\text{CO}_2$  em meio ácido seguida pela permeação do  $\text{CO}_2$  através da membrana da cela de difusão, até o fluxo de água destilada desionizada, onde ocorre a formação de íons  $\text{HCO}_3^-$  e íons  $\text{H}^+$  com conseqüente incremento na condutividade. Tais fenômenos são mostrados pelo equilíbrio:



Uma representação esquemática da cela de difusão, também chamada de cela de permeação, bem como os fenômenos que levam a um incremento da condutividade monitorada são apresentados na Figura 4.4.

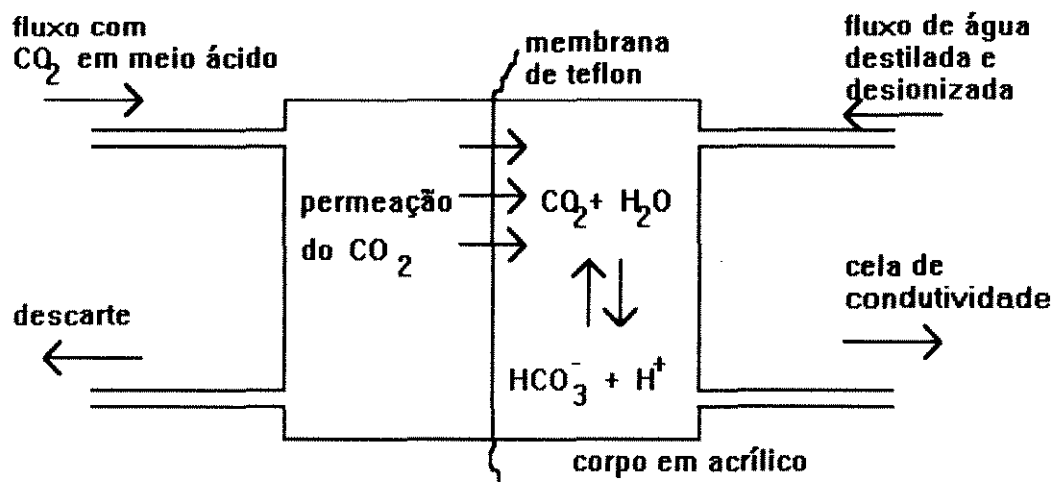


FIGURA 4.4. REPRESENTAÇÃO DA PERMEAÇÃO DO CO<sub>2</sub> E FORMAÇÃO DE ÍONS HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> E H<sup>+</sup> DENTRO DA CELA DE DIFUSÃO.

O teste foi conduzido utilizando-se uma solução 0,2 mol/L em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e soluções de carbonato de sódio nas concentrações 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0 mmol/L preparadas a partir da diluição adequada da solução estoque 100 mmol/L, com água destilada desaerada.

A concentração do ácido sulfúrico foi escolhida, com base nos trabalhos de JARDIM e colaboradores (1990) e GUIMARÃES (1990) em função de prover uma concentração de íons H<sup>+</sup> que efetivamente deslocasse o equilíbrio do sistema carbonato para a formação de CO<sub>2</sub>.

No sistema em linha única, mostrado na Figura 4.2, a amostra é injetada diretamente no fluxo carregador de ácido sulfúrico, enquanto que no sistema em confluência, a injeção da amostra é efetuada em fluxo de água destilada, que posteriormente junta-se ao fluxo de ácido sulfúrico.

Nas duas montagens houve a preocupação de que as vazões em ambos os lados da cela de difusão, fossem aproximadamente as mesmas,

para evitar rompimentos da membrana de teflon, sendo escolhida a vazão de 1,8 mL/min para cada caso.

Na montagem em confluência, foi necessário utilizar um tubo de diâmetro maior para compensar a junção dos tubos de fluxo carregador e ácido em um único fluxo. Tal procedimento exigiu que a velocidade da bomba fosse convenientemente reduzida para manter a vazão em 1,8 ml/min.

Por tratar-se de um teste que visava comparar a estabilidade da linha base e a reprodutibilidade do sinal gerado para repetições de injeções de padrões, a lâmpada do reator foi mantida desligada.

O tamanho do reator foi arbitrado em função de um teste com tubos de teflon disponíveis de tamanhos menores que 1 metro até 4 metros, onde verificou-se que para vazões de trabalho variando de 1,5 a 2,0 mL/min, a utilização de 1,25 m não ocasionava dispersão da amostra no sistema a ponto de comprometer a qualidade do sinal gráfico obtido.

Uma representação esquemática do reator é apresentada na Figura 4.5 e os dados gerados pelas duas montagens, são mostrados na Tabela 4.1.

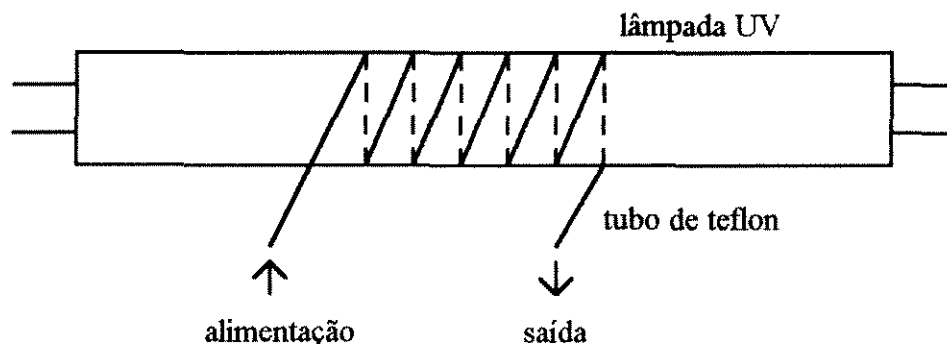


FIGURA 4.5. ESQUEMA DO REATOR PARA FOTO-OXIDAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

TABELA 4.1. COMPARAÇÃO ENTRE AS MONTAGENS EM LINHA ÚNICA E EM CONFLUÊNCIA PARA O SISTEMA FIA

C inorgânico mmol/L	LINHA ÚNICA		CONFLUÊNCIA	
	altura dos sinais ( mm )	coeficiente de variação (%)*	altura dos sinais ( mm )	coeficiente de variação ( %)
0,5	14,3	2,0	8,7	6,7
1,0	22,0	2,4	14,5	3,4
2,0	36,3	0,8	25,0	2,0
3,0	47,3	0,6	34,7	3,0
5,0	64,0	0,8	50,3	2,9

\* coeficientes obtidos para três injeções de amostra

A linearização da curva obtida pela representação gráfica do sinal gerado em função da concentração utilizada são obtidas pela utilização do logaritmo neperiano dos valores. Na Figura 4.6, tem-se as curvas de calibração para as montagens em confluência e linha única, a partir da representação de  $\ln [ C \text{ inorgânico } ]$  ( mmol/L ) em função de  $\ln h$  ( mm ).

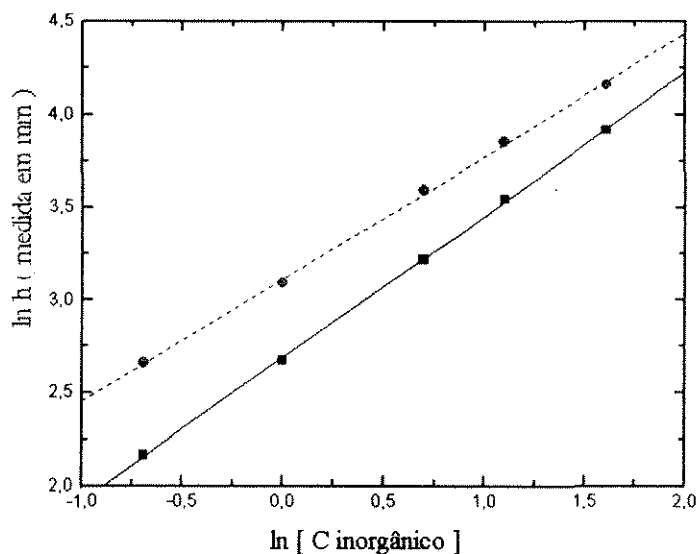


FIGURA 4.6. CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA AS MONTAGENS DO SISTEMA FIA EM LINHA ÚNICA E CONFLUÊNCIA

A linha tracejada representa a montagem em linha única e a linha cheia a montagem em confluência, com coeficientes de correlação iguais a 0,9995 e 0,9999 respectivamente.

Com base nos fatos de que ambos os coeficientes de correlação são muito bons e apresentam uma diferença muito pequena e que os coeficientes de variação observados para a montagem em confluência são maiores que os obtidos para a montagem em linha única, optou-se pela adoção desta última para o prosseguimento do trabalho.

#### 4.1.2. Otimização da concentração de persulfato de potássio presente na solução oxidante

Baseando-se na conclusão de AIKEN (1992), de que em um sistema de oxidação química em ampola selada, a concentração molar de íons persulfato deve ser 10 vezes maior que a concentração de carbono presente, foi efetuado um teste exploratório com uma solução 83 mmol/L em persulfato de potássio (22,5 g/L) e 0,2 mmol/L em ácido sulfúrico, o que dentro desta ótica permitiria uma quantificação máxima de carbono orgânico igual a 10 mg/L. Contudo, utilizando-se a montagem da linha FIA em linha única, com diferentes vazões e reator de teflon com 1,25 m e volume de 0,90 cm<sup>3</sup>, constatou-se ser inviável a obtenção de uma linha base estável no registro gráfico dos sinais obtidos.

Com este primeiro balizamento a concentração de persulfato de potássio foi sucessivamente reduzida até chegar-se a uma faixa otimizada de concentração, variando entre 5 e 25 mmol/L, que é avaliada na Tabela 4.2, em montagem de linha única, reator de 1,25 m e volume de 0,90 cm<sup>3</sup>, operando com vazão de 1,3 mL/min.

Uma solução de cafeína com concentração de carbono orgânico, determinada no equipamento Shimadzu TOC 5000, igual a 23,8 mg/L foi empregada para verificação da recuperação relativa de carbono orgânico do sistema FIA, utilizando as soluções de diferentes concentrações de persulfato de potássio.



TABELA 4.2 ESCOLHA DA CONCENTRAÇÃO DE PERSULFATO DE POTÁSSIO A SER UTILIZADA

K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (mmol/L)	Conc. esperadas C orgânico (mg/L)	Conc. obtidas C orgânico (mg/L)	recuperação (%)
5	23,8	16,1	68
15	23,8	16,6	70
25	23,8	16,2	68

Coeficientes de variação de 2 % são utilizados como critério de rejeição tanto no equipamento comercial quanto no sistema FIA, para medidas realizadas no mínimo em duplicata no primeiro e pelo menos em triplicata no segundo, sendo que o valor calculado para a recuperação de carbono orgânico encerra o erro de ambos os métodos utilizados.

Frente ao quadro descrito, embora não existam diferenças significativas para as recuperações observadas para as diferentes concentrações de persulfato de potássio, a linha base do registro gráfico obtido quando utilizou-se a solução 25 mmol/L não apresentou a mesma estabilidade que as duas outras concentrações. Uma vez que os registros obtidos para as concentrações de 5 e 15 mmol/L apresentavam a mesma qualidade, optou-se pelo uso da solução 15 mmol/L em persulfato de potássio e 0,2 mol/L em ácido sulfúrico.

Um teste prévio, empregando uma solução 10 mmol/L em persulfato de potássio e 0,2 mol/L em ácido sulfúrico, para verificar a recuperação de carbono em padrões com concentração de carbono orgânico variando entre 6 e 60 mg/L, preparados a partir da diluição adequada de uma solução estoque de edta, 100 mmol/L em carbono orgânico, mostrou os seguintes valores de concentração, que são apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO EM SOLUÇÕES DE edta, FRENTE À CURVA PADRÃO DE CARBONO INORGÂNICO.

Concentrações esperadas C orgânico (mg/L)	Concentrações obtidas C orgânico (mg/L)	Recuperação (%)
6,0	5,3	88
12,0	10,9	91
18,0	17,8	99
24,0	21,6	90
36,0	36,7	102
60,0	59,4	99

A recuperação foi inferida frente a uma curva preparada pela injeção de soluções padrão de carbono inorgânico com valores de concentração iguais a 6; 12; 18; 24; 36 e 60 mg/L, preparadas pela diluição adequada de uma solução estoque 100 mmol/L em íons carbonato, nas mesmas condições em que foram injetadas as amostras de carbono inorgânico.

A manutenção dos níveis de recuperação mesmo nas concentrações mais altas, demonstra que o valor de 10 mmol/L para a concentração de persulfato de potássio não coloca este reagente como limitante na reação de oxidação, o que permite, em associação às observações já efetuadas com respeito a estabilidade de linha base e recuperação de carbono orgânico presente na solução de cafeína, adotar com segurança a solução oxidante composta por persulfato de potássio em concentração igual a 15 mmol/L e ácido sulfúrico 0,2 mol/L.

Visando a obtenção de uma linha base mais estável, as bolhas de gás formadas durante o processo de digestão foram removidas antes que o fluxo de persulfato em meio ácido adentrasse a cela de permeação, através da passagem prévia deste por uma primeira cela de permeação em que um dos lados da membrana de teflon fica em contato com a atmosfera, para onde as

bolhas são permeadas. Esta montagem definitiva do sistema é apresentada na figura 4.7.

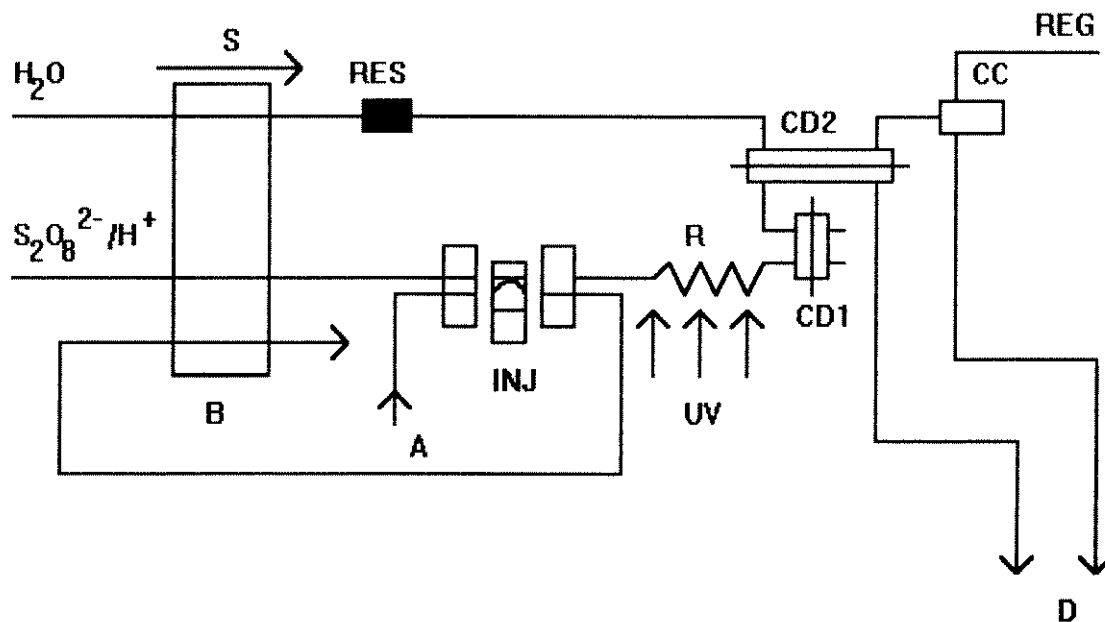


FIGURA 4.7. MONTAGEM DEFINITIVA DO SISTEMA FIA, COM DUAS CELAS DE DIFUSÃO

onde:

- B : Bomba peristáltica
- S : Sentido de rotação da bomba peristáltica
- A : Captação da amostra
- INJ : Injetor de amostra
- RES : Coluna contendo resina mista de troca iônica
- UV : Fonte de luz ultravioleta ( lâmpada UV germicida )
- R : Reator contituído por um tubo de teflon enrolado à fonte de luz UV
- CD 1 : Cella para remoção de bolhas
- CD 2 : Cella de difusão de gás
- CC : Cella de condutividade
- REG : Registrador potenciométrico
- D : Descarte

Tal procedimento de remoção em nada compromete as determinações, o que pôde ser verificado pelo alto grau de correlação obtido para as curvas padrão levantadas no decorrer do trabalho, na maioria das vezes superior a 0,9900.

#### 4.1.3. Otimização da vazão de trabalho

Alguns testes preliminares, mostraram que vazões menores que 1,8 mL/min poderiam ser viáveis sem comprometimento do sinal gerado, aumentando assim o tempo de exposição da amostra à luz ultravioleta. Esta observação que levou inclusive à utilização de uma vazão de 1,3 mL/min no teste 4.1.2, motivou a execução do presente ensaio comparativo de recuperação de carbono orgânico em amostras padrão de cafeína, para diferentes vazões.

Os resultados obtidos para vazões de 1,0; 1,1; 1,2 e 1,3 mL/min, com o sistema FIA operando com uma solução oxidante de concentrações 15 mmol/L em persulfato de potássio e 0,2 mol/L em ácido sulfúrico são apresentados na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 ESCOLHA DA VAZÃO PARA OPERAÇÃO DO SISTEMA FIA

Vazão utilizada (mL/min)	Conc. esperadas C orgânico (mg/L)	Conc. obtidas C orgânico (mg/L)	Recuperação (%)
1,0	23,8	17,4	73
1,1	23,8	17,3	73
1,2	23,8	17,9	75
1,3	23,8	17,2	72

Frente às diferenças não significativas na ordem dos valores de recuperação, a escolha pela vazão de 1,2 mL/min foi efetuada pelo fato desta

vazão propiciar um registro gráfico dos sinais com maior estabilidade da linha base que as vazões menores, e de qualidade semelhante ao obtido com a vazão de 1,3 mL/min, porém permitindo um maior contato da amostra com a fonte UV que esta última.

#### 4.1.4. Otimização do volume do reator

Alguns reatores, maiores que o de 1,25 m foram testados, com intuito de verificar a possibilidade de um incremento no tempo de contato da amostra com a fonte emissora de luz ultravioleta.

O comprometimento do sinal gráfico gerado bem como a recuperação de carbono orgânico na solução de cafeína anteriormente utilizada foram avaliadas para reatores de 1,25; 1,40; 1,50; 1,70 e 1,90 m, com volumes de 0,90; 1,01; 1,08; 1,22 e 1,37 cm<sup>3</sup> respectivamente. A vazão de trabalho foi de 1,2 mL/min, conforme indicado pelo teste 4.1.3. Os dados são apresentados na tabela 4.5.

TABELA 4.5 ESCOLHA DA DIMENSÃO DO REATOR A SER UTILIZADO NO SISTEMA FIA

Volume do reator (cm <sup>3</sup> )	Conc. esperada C orgânico (mg/L)	Conc. obtida C orgânico (mg/L)	Recuperação (%)
0,90	23,8	17,9	75
1,01	23,8	18,1	76
1,08	23,8	17,9	75
1,22	23,8	17,8	75
1,37	23,8	18,0	76

Como não foram observadas diferenças significativas para os diversos valores de recuperação obtidos, mais uma vez utilizou-se o critério de

maximizar-se o tempo de retenção hidráulica no interior do reator, sem porém comprometer a qualidade do sinal gráfico obtido. Seguindo este raciocínio, o reator de 1,50 m, com volume de 1,08 cm<sup>3</sup> foi adotado.

#### 4.1.5. Verificação do efeito catalítico dos íons prata e cádmio e da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O efeito catalítico dos íons prata sobre reações de oxidação empregando íons persulfato há muito tempo é mencionado na literatura (HOUSE, 1961); (GOULDEN e BROOKSBANK, 1975). A possibilidade de emprego de outros metais de transição também é citada (PEYTON, 1993).

Com base nestas informações, 1 mL de soluções contendo 1.000 mg/L de íons Ag<sup>+</sup> e 1.000 mg/L de íons Cd<sup>2+</sup> foram adicionados a 100 mL de esgoto doméstico recém coletado e filtrado em membrana GF/C.

A adição de 1 mL de peróxido de hidrogênio a 100 mL da mesma amostra filtrada de esgoto doméstico teve também seu efeito observado. Tempos de contato de 30 minutos entre as substâncias adicionadas e a amostra foram rigorosamente observados. Uma amostra sem adição alguma foi utilizada como controle e submetida à análise no começo e no final do teste. Os resultados são apresentados na Tabela 4.6.

TABELA 4.6 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE ÍONS PRATA, CÁDMIO E H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

ADIÇÃO	[ C ] TOTAL ( mg/L )	[ C ] INORG. ( mg/L )	[ C ] ORG. ( mg/L )
controle ( tempo zero )	101	44	57
íons Ag <sup>+</sup> ( 10 mg/L )	86	44	42
íons Cd <sup>2+</sup> ( 10 mg/L )	103	44	58
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( 0,3 % )	46	44	2
controle ( após 64 min. )	100	44	56

O Cd<sup>2+</sup> aparentemente não apresenta efeito catalítico sobre a reação de oxidação, enquanto que o peróxido de hidrogênio e Ag<sup>+</sup> levam a algum tipo de inibição. Frente a ausência de incremento na quantidade de carbono detectada, optou-se pela não utilização de catalisadores.

#### 4.2. COMPARAÇÃO DO SISTEMA FIA PROPOSTO, COM O EQUIPAMENTO SHIMADZU TOC 5000, UTILIZANDO AMOSTRAS DE RIOS, LAGOS E ESGOTO DOMÉSTICO

As amostras foram coletadas no período compreendido entre 19/07/94 e 05/08/94, nos rios Jundiá e Atibaia, nos córregos Piçarrão e Anhumas, nos lagos da FEAGRI-UNICAMP e FEF-UNICAMP e ainda na Estação Depuradora de Esgotos do Cambuí, pertencente a SANASA, previamente ao gradeamento.

Todas as amostras foram filtradas em filtros de fibra de vidro, Whatman GF/C, calcinados a 550 °C por 1 hora, de modo a evitar que os

resultados sofressem variação devido a amostragem não reproduzível de material particulado, bem como contaminação das amostras por substâncias orgânicas que eventualmente estivessem presentes nas membranas filtrantes.

As amostras foram submetidas a análise por via úmida no sistema FIA e por oxidação catalítica a alta temperatura, no equipamento marca Shimadzu, modelo TOC 5000, montados lado a lado, imediatamente após a coleta e filtração, de modo a evitar a variação analítica que pudesse ocorrer devido a estocagem das amostras. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 4.7 a 4.13

TABELA 4.7 AMOSTRAS DE ÁGUA DO LAGO DA FEAGRI-UNICAMP

DATA	TOC 5000			FIA			% RECUPERAÇÃO *		
	CTD	CID	CODi	CTD	CID	CODi	CTD	CID	CODi
25/07	8,6	5,0	3,6	7,3	5,1	2,2	85	102	61
26/07	23,2	4,7	18,5	24,0	4,7	19,3	103	100	104
28/07	33,7	4,9	28,8	33,5	4,7	28,8	99	96	100
02/08	7,2	5,3	1,9	6,3	4,8	1,5	88	91	79
05/08	11,4	5,1	6,3	10,4	4,4	6,0	91	86	95

\* % de recuperação em relação ao valor obtido no Shimadzu TOC 5000, usado como referência. O mesmo vale para as tabelas 4.8 a 4.13.



TABELA 4.8 AMOSTRAS DE ÁGUA DO LAGO DA FEF-UNICAMP

DATA	TOC 5000			FIA			% RECUPERAÇÃO		
	CTD	CID <sup>m</sup>	CODi	CTD	CID	CODi	CTD	CID	CODi
25/07	25,2	10,2	15,0	24,7	12,4	12,3	98	122	82
26/07	22,2	10,7	11,5	22,1	10,7	11,4	100	100	99
28/07	18,5	11,2	7,3	17,7	10,7	7,0	96	96	96
02/08	23,7	11,0	12,7	22,3	12,5	9,8	94	114	77
05/08	19,2	12,3	6,9	18,4	12,2	6,2	96	99	90

TABELA 4.9 AMOSTRAS DE ÁGUA DO CÓRREGO PIÇARRÃO

DATA	TOC 5000			FIA			% RECUPERAÇÃO		
	CTD	CID	CODi	CTD	CID	CODi	CTD	CID	CODi
19/07	80,2	25,8	54,4	77,0	27,4	49,6	96	106	91
22/07	102,4	36,4	66,0	95,6	32,4	63,2	93	89	96
28/07	60,4	19,6	40,8	58,8	21,8	37,0	97	111	91
02/08	88,8	36,8	52,0	81,6	38,4	43,2	92	104	83
05/08	94,4	24,8	69,6	92,4	24,4	68,0	98	98	98

TABELA 4.10 AMOSTRAS DE ÁGUA DO CÓRREGO ANHUMAS

DATA	TOC 5000			FIA			% RECUPERAÇÃO		
	CTD	CID	CODi	CTD	CID	CODi	CTD	CID	CODi
19/07	46,4	11,9	34,5	44,8	16,1	28,7	97	135	83
22/07	36,5	11,9	24,6	36,1	15,1	21,0	99	127	85
28/07	20,2	5,9	14,3	20,1	4,9	15,2	100	83	106
02/08	64,4	11,8	52,6	62,4	13,4	49,0	97	114	93
05/08	25,6	11,7	13,9	24,4	14,3	10,1	95	122	73

TABELA 4.11 AMOSTRAS DE ÁGUA DO RIO JUNDIAÍ

DATA	TOC 5000			FIA			% RECUPERAÇÃO		
	CTD	CID	CODi	CTD	CID	CODi	CTD	CID	CODi
19/07	37,8	19,4	18,4	34,1	18,3	15,8	90	94	86
22/07	63,4	26,0	37,4	56,2	22,8	33,4	89	88	89
25/07	25,8	9,8	16,0	25,6	10,0	15,6	99	102	98
26/07	34,2	11,4	22,8	32,8	12,0	20,8	96	105	91
02/08	212,8	20,8	192,0	207,2	19,6	188,0	97	94	98

TABELA 4.12 AMOSTRAS DE ÁGUA DO RIO ATIBAIA

DATA	TOC 5000			FIA			% RECUPERAÇÃO		
	CTD	CID	CODi	CTD	CID	CODi	CTD	CID	CODi
19/07	9,6	4,4	5,2	7,7	4,5	3,2	80	102	68
22/07	9,8	5,6	4,2	8,1	5,0	3,1	83	89	74
25/07	8,1	4,0	4,1	7,7	4,1	3,6	95	103	88
26/07	8,4	4,1	4,3	7,9	4,3	3,6	94	105	84
28/07	10,2	4,5	5,7	10,0	4,5	5,5	98	100	96

TABELA 4.13 AMOSTRAS DE ESGOTO DOMÉSTICO

DATA	TOC 5000			FIA			% RECUPERAÇÃO		
	CTD	CID	CODi	CTD	CID	CODi	CTD	CID	CODi
22/07	129,6	28,4	101,2	114,8	27,6	87,2	89	97	86
25/07	110,0	30,0	80,0	106	36,8	69,2	96	123	87
26/07	118,4	22,0	96,4	109,2	24,8	84,4	92	113	96
28/07	109,6	39,6	70,0	101,6	49,2	52,4	93	124	75
05/08	124,8	32,4	92,4	104,4	32,8	71,6	84	101	77

## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados obtidos para as amostras das águas de rios, córregos, lagos e esgoto doméstico são apresentados em conjunto na Tabela 5.1, como uma única população de dados, constituída, do ponto de vista estatístico, por amostras contendo carbono orgânico e carbono inorgânico dissolvidos em diferentes matrizes.

Limites de detecção, para o sistema FIA proposto, de 0,60 mg/L para carbono orgânico e 0,12 mg/L para carbono inorgânico, foram obtidos, empregando-se soluções padrão de biftalato de potássio e carbonato de sódio, respectivamente.

TABELA 5.1 RESULTADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE  
ÁGUAS DE RIOS, LAGOS E ESGOTO DOMÉSTICO

amostra	CTD "TOC 5000"	CTD "FIA"	CID "TOC 5000"	CID "FIA"	CODi "TOC 5000"	CODi "FIA"
01	8,6	7,3	5,0	5,1	3,6	2,2
02	23,2	24,0	4,7	4,7	18,5	19,3
03	33,7	33,5	4,9	4,7	28,8	28,8
04	7,2	6,3	5,3	4,8	1,9	1,5
05	11,4	10,4	5,1	4,4	6,3	6,0
06	25,2	24,7	10,2	12,4	15,0	12,3
07	22,2	22,1	10,7	10,7	11,5	11,4
08	18,5	17,7	11,2	10,7	7,3	7,0
09	23,7	22,3	11,0	12,5	12,7	9,8
10	19,2	18,4	12,3	12,2	6,9	6,2
11	80,2	77,0	25,8	27,4	54,4	49,6
12	102,4	95,6	36,4	32,4	66,0	63,2
13	60,4	58,8	19,6	21,8	40,8	37,8
14	88,8	81,6	36,8	38,4	52,0	43,2
15	94,4	92,4	24,8	24,4	69,6	68,0
16	46,4	44,8	11,9	16,1	34,5	28,7
17	36,5	36,1	11,9	15,1	24,6	21,0
18	20,2	20,1	5,9	4,9	14,3	15,2
19	64,4	62,4	11,8	13,4	52,6	49,0
20	25,6	24,4	11,7	14,3	13,9	10,1
21	37,8	34,1	19,4	18,3	18,4	15,8
22	63,4	56,2	26,0	22,8	37,4	33,4
23	25,8	25,6	9,8	10,0	16,0	15,6
24	34,2	32,8	11,4	12,0	22,8	20,8
25	212,8	207,2	20,8	19,6	192,0	188,0
26	9,6	7,7	4,4	4,5	5,2	3,2
27	9,8	8,1	5,6	5,0	4,2	3,1
28	8,1	7,7	4,0	4,1	4,1	3,6
29	8,4	7,9	4,1	4,3	4,3	3,6
30	10,2	10,0	4,5	4,5	5,7	5,5
31	129,6	114,8	28,4	27,6	101,2	87,2
32	110,0	106,0	30,0	36,8	80,0	69,2
33	118,4	109,2	22,0	24,8	96,4	84,4
34	109,6	101,6	39,6	49,2	70,0	52,4
35	124,8	104,4	32,4	32,8	92,4	71,6

A apresentação dos dados na Tabela 5.1 respeita a mesma ordem seguida nas Tabelas 4.7 a 4.13, ou seja:

amostras 01 a 05: Lago da FEAGRI-UNICAMP

amostras 06 a 10: Lago da FEF-UNICAMP

amostras 11 a 15: Córrego Piçarrão

amostras 16 a 20: Córrego Anhumas

amostras 21 a 25: Rio Jundiá

amostras 26 a 30: Rio Atibaia

amostras 31 a 35: Esgoto Doméstico

As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, apresentam os dados gerados para CTD, CID e CODi, lançados em gráficos. Os valores obtidos empregando-se o Shimadzu TOC 5000 são colocados no eixo x, enquanto que no eixo y são colocados os valores obtidos para as mesmas amostras, no sistema FIA, com ambos os equipamentos operando na mesma bancada, lado a lado. O dado de nº 25 não foi utilizado na confecção dos gráficos para não prejudicar a visualização dos mesmos, embora estatisticamente sua inclusão não provocasse mudanças significativas.

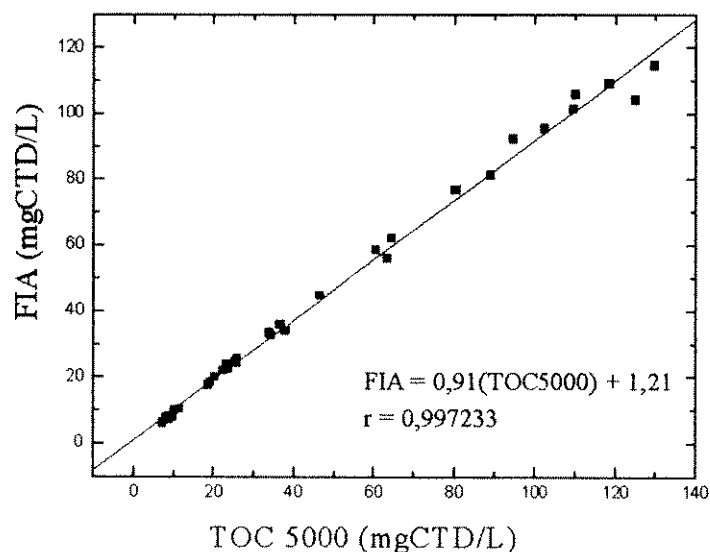


FIGURA 5.1 CARBONO TOTAL DISSOLVIDO

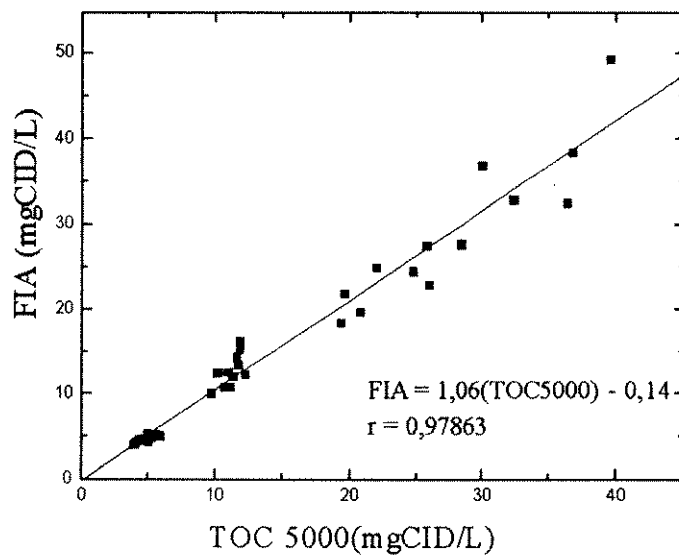


FIGURA 5.2 CARBONO INORGÂNICO DISSOLVIDO

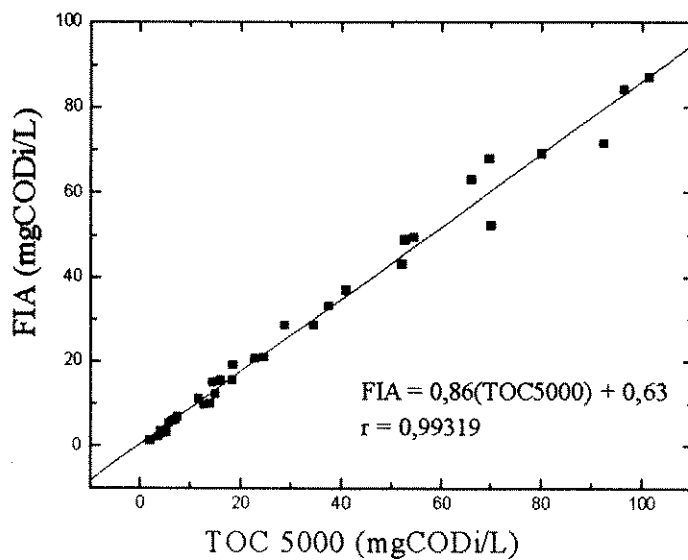


FIGURA 5.3 CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO

É comum comparar-se dois métodos analíticos, com a intenção de substituir uma metodologia clássica por outra alternativa, que traga maiores economia, velocidade analítica, simplicidade, exatidão, precisão ou um único ou ainda alguns destes fatores combinados de diferentes maneiras.

A situação ideal ao proceder-se à comparação é alcançada quando ao lançar-se em gráfico os resultados obtidos pelos métodos clássico e alternativo, é obtida uma reta, com coeficiente linear igual a zero e coeficientes de correlação e angular iguais a 1.

No estudo deste caso, foram obtidas as equações e coeficientes de correlação já apresentados nas Figuras 5.1 a 5.3 e que são compilados na Tabela 5.2.

TABELA 5.2 RELAÇÕES MATEMÁTICAS ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS NO EQUIPAMENTO COMERCIAL E NO SISTEMA FIA

Forma de carbono	Equação	Coefficiente de Correlação
TOTAL	$FIA = 0,91( TOC5000 ) + 1,21$	0,99723
INORGÂNICO	$FIA = 1,06( TOC5000 ) - 0,14$	0,97863
ORGÂNICO	$FIA = 0,86( TOC5000 ) + 0,63$	0,99319

Os valores de coeficiente angular, obtidos para carbono total e carbono orgânico, menores do que 1, indicam que estas duas concentrações foram subestimadas nas quantificações efetuadas no sistema FIA, enquanto que há uma indicação de que este mesmo sistema superestimou a concentração de carbono inorgânico, para o qual observa-se um coeficiente angular igual a 1,06.

As observações mencionadas com base nos valores de coeficiente angular obtidos graficamente, são facilmente comprovados através da média



das recuperações observadas, calculada através dos dados exibidos nas Tabelas 4.7 a 4.13. Tais valores de médias de recuperação para CTD, CID e CODi, são apresentados na Tabela 5.3.

TABELA 5.3 MÉDIAS DOS VALORES DE RECUPERAÇÃO PARA CTD, CID e CODi

Forma de Carbono	Médias de recuperação (%)
Carbono Total Dissolvido	94
Carbono Inorgânico Dissolvido	104
Carbono Orgânico Dissolvido	88

Conforme já tem sido amplamente discutido em publicações desta década, os métodos que utilizam a oxidação catalítica a alta temperatura (HTCO) propiciam a obtenção de valores de concentração de carbono orgânico maiores do que aqueles obtidos para as mesmas amostras oxidadas por via úmida.

Aos dados de comparação de métodos já apresentados neste trabalho, na Tabela 2.1, acrescenta-se ainda a recente observação de CAUWET (1994), apontando que o equipamento Shimadzu TOC 5000 propiciou quantificações de 10 a 15% maiores do que um equipamento empregando UV/persulfato, desenvolvido pelo autor, em trabalhos com amostras de água do mar, filtradas em membranas de fibra de vidro GF/F pré-calcinadas.

O menor valor de recuperação média observado para carbono orgânico dissolvido (CODi) em relação aos valores obtidos para carbono inorgânico dissolvido (CID) e carbono total dissolvido (CTD) provém não apenas da eventual dificuldade em promover-se a oxidação de alguns compostos orgânico recalcitrantes, mas também do fato de que a quantificação de CODi se dá indiretamente, através da subtração do valor encontrado para CID do valor de CTD. A concentração de CODi é um valor

que encerra a somatória dos erros de duas outras quantificações prévias, além do que, a quantificação de CID empregando detecção condutimétrica é passível de interferências positivas dos íons sulfito, sulfeto e cianeto, conforme demonstraram KUBAN e DASGUPTA (1993).

A interferência ocasionada pelo íons citados, assim como a ocasionada por acetato, uma vez que o ácido acético tem a capacidade de permear através da membrana de teflon, seria minimizada na quantificação de CTD, uma vez que esta se dá em um meio fortemente oxidante, que promove não só a oxidação dos compostos orgânicos, mas também dos interferentes.

Uma análise estatística mais rigorosa para avaliar se a diferença nos valores de recuperação observados para os dois métodos dá-se de forma aleatória ou sistemática foi efetuada. Ficou demonstrado que para um grau de significância de  $p = 0,05$ , as diferenças nos valores propiciados para CTD e CODi, empregando os métodos FIA e HTCO são significativamente sistemáticas, o que comprova que a quantificação, cerca de 6% menor para CTD e da ordem de 12% menor para CODi, é ditada por diferenças entre os dois princípios, tal qual tem sido exposto, inclusive em ordem de grandeza, pela literatura disponível.

A mesma metodologia estatística, aplicada aos dados de CID aponta para a ausência de diferenças significativas, sendo que os desvios observados, podem, com significância de  $p = 0,05$ , serem classificados como aleatórios.

Contudo, a metodologia estatística empregada apresenta uma certa limitação, que é a possibilidade de classificar uma dispersão como aleatória ao invés de sistemática, se esta for fruto da detecção de um interferente que não existe em todas as amostras da população estudada.

## 6. CONCLUSÕES

O sistema FIA proposto neste estudo mostrou ser aplicável para amostras de rios, lagos e esgoto doméstico, na determinação de COD<sub>i</sub>, CTD e CID, com recuperação média de 88 % para COD<sub>i</sub>, quando utilizando os resultados obtidos com o Shimadzu TOC 5000 como referência. Este comportamento vem sendo amplamente divulgado na literatura.

Foram obtidas no sistema FIA, velocidades analíticas de 14 amostras/h para CTD e 25 amostras/h para CID a um custo de US\$ 7,00/1000 determinações de COD, o que representa cerca de 1/150 do custo operacional do equipamento Shimadzu TOC 5000. No tocante às velocidades analítica, estas superam às do TOC 5000.

Em virtude das diferenças observadas entre os valores de concentração obtidos por via úmida e por HTCO, a determinação de carbono orgânico, assim como outras análises de interesse ambiental, assume hoje um caráter operacional, ou seja, é necessário não só expressar o valor da concentração obtida, mas também especificar qual o método de oxidação empregado.

A determinação de carbono orgânico dissolvido não vem, de imediato, substituir as clássicas determinações de DQO e DBO. Entretanto, para alguns tipos de efluentes que não apresentam variações temporais significativas em sua composição química, é possível estabelecer-se correlações com determinado grau de significância entre os três parâmetros.

Como a discussão sobre as possibilidades de utilização das determinações de carbono no campo da engenharia sanitária é de grande interesse e apresenta várias abordagens importantes, é colocado em Anexo um trabalho de FADINI e JARDIM (1995) apresentado no 3rd IAWQ International Specialist Conference and Workshop, o qual aborda este tópico com maiores detalhes.

Quanto à implementação do sistema FIA, é importante avaliar criteriosamente os pontos positivos apontados a seguir:

- Baixo custo capital em relação aos equipamentos comerciais;
- Facilidade de manutenção;
- Baixo custo analítico;
- Velocidade analítica relativamente alta;
- Possibilidade de automação;
- Versatilidade analítica. É importante lembrar que o interesse na quantificação de formas de carbono está muitas vezes associado a necessidade de especiação de nitrogênio, o que pode ser conseguido com pequenas modificações no sistema;
- Baixo limite de detecção, o que possibilita uma utilização bastante ampla;

Quanto às limitações, as mais importantes seriam:

- Familiaridade do operador com o sistema FIA;
- Suporte de infra-estrutura na confecção de partes do sistema, tais como injetor e celas de permeação e condutividade;

## 7. RECOMENDAÇÕES

Como todo trabalho, este também deixa algumas portas abertas para outros pesquisadores, no sentido não só de examinar a extensão da aplicação do sistema FIA aqui desenvolvido, mas também de verificar a aplicação das medidas de concentração de carbono orgânico. Assim, se por um lado o presente trabalho elucidou alguns aspectos do tema proposto, outros aparecem como futuros candidatos. A saber:

- Estudo de diferentes meios de preservação de amostras;
- Recuperação de diferentes substâncias puras, combinadas ou como espécie discreta, dissolvidas em água pura, para elaboração de um banco de dados que permita a avaliação da extensão da aplicabilidade das determinações de carbono orgânico;
- Testes com detecção colorimétrica (KUBAN e DASGUPTA, 1993), ou detecção condutimétrica em fase gasosa, conforme trabalho de GUIMARÃES (1995), visando a minimização das interferências na quantificação de carbono inorgânico;
- Testes mais extensos com efluentes industriais provenientes de diferentes processos produtivos;
- Trabalhos com efluentes de sistemas anaeróbios e aeróbios de tratamento que exibam baixa relação entre compostos orgânicos lábeis e recalcitrantes;

- Como no campo das ciências ambientais o conceito de biodisponibilidade é de fundamental importância, investigações no sentido de identificar se algum dos métodos existentes apresenta melhor correlação com a cinética de degradação da matéria orgânica precisam ser conduzidas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLINGER, N. L., CAVA, M. P. e JONGH, D. C. *Química Orgânica*, 2ed. Editora Guanabara Dois, 1978. 961p.
- AIKEN, G. R. Chloride Interference in the analysis of dissolved organic carbon by the wet oxidation method. *Environ. Sci. Technol.*, v. 26, p. 2435- 2439, 1992.
- ALPERIN, M. J. e MARTENS, C. S. Dissolved organic carbon in marine pore waters: a comparison of three oxidation methods. *Mar. Chem.*, v. 41, p. 135 - 143, 1993.
- ARMSTRONG, F. A. J., WILLIAMS, P. M. e STRICKLAND, J. D. H. Photo-oxidation of organic matter in sea water by ultra-violet radiation, analytical and other applications. *Nature*, v. 211, p. 481-483, 1966.
- BALDWIN, J. M. e McATEE, R. E. Determination of organic carbon in water with a silver - catalysed peroxydisulfate wet chemical oxidation method. *Microchem. J.*, v. 19, p. 179 - 190, 1974.
- BEATTIE, J., BRICKER, C. e GARVIN, D. Photolytic determination of trace amounts of organic material in water. *Anal. Chem.* v. 33, p. 1890-1892, 1961.
- BRANCO, S. M. *Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária*, 2ª ed. CETESB, 1982, 620p.

- CAUWET, G. Automatic determination of dissolved organic carbon in seawater in the sub-ppm range. *Mar. Chem.*, v. 14, p. 297-306, 1984.
- CAUWET, G. HTCO method for dissolved organic carbon analysis in seawater: influence of catalyst on blank estimation. *Mar. Chem.*, v. 47, p. 55-64, 1994.
- CHALMERS, R. A. e WATTS, R. W. E. Studies on the quantitative freeze-drying of aqueous solutions of some metabolically important aliphatic acids prior to gas-liquid chromatographic analysis. *Analyst*, 97, p. 224 - 232, 1972.
- CHEN, W. e WANGERSKY, P. J. A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of marine dissolved organic carbon and its comparison with the UV photo-oxidation method. *Mar. Chem.* v. 42, p. 95-106, 1993.
- CLESCERI, L.S., GREENBERG, A. E. e TRUSSEL, R. R. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18 ed. APHA - AWWA - WPCF, 1992.
- COLLINS, K. J. e WILLIAMS, P. J. Le B. An automated photochemical method for the determination of dissolved organic carbon in sea and estuarine waters. *Mar. Chem.* v. 5, p. 123 - 141, 1977.
- EDWARDS, R. T. , McKELVIE, I. D. FERRETT, P. C. HART, P. T. , BAPAT, J. B. e KOSHY, K. Sensitive flow-injection technique for the determination of dissolved organic carbon in natural and waste waters. *Anal. Chim. Acta*, v. 261, p. 287-294, 1992.
- FARIA, L. C. e PASQUINI, C. Flow-injection determination of inorganic forms of nitrogen by gas diffusion and conductimetry. *Anal. Chim. Acta*, v. 245, p. 183-190, 1991.
- FLORENCE, T. M. The speciation of trace elements in waters. *Talanta*, v. 229, p. 345 - 364, 1982.



- FROELICH, P. N.; KLINKHAMMER, G. P.; BENDER, M. L.; LUEDTKE, N. A.; HEATH, G. R.; CULLEN, D.; DAUPHIN, P.; HAMMOND, D. e HARTMAN, B. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 43, p. 1075 - 1090, 1979.
- GERSHEY, R. M., MACKINNON, M. D., WILLIAMS, P. J. le B. MOORE, R. M. Comparison of three oxidation methods used for the analysis of the dissolved organic carbon in seawater. *Mar. Chem.* v. 7, p. 289-306, 1979.
- GORDON JR., D. C. e SUTCLIFFE JR., W. H. A new dry combustion method for the simultaneous determination of total organic carbon and nitrogen in seawater. *Mar. Chem.*, v. 1, p. 231 - 234, 1973.
- GOULDEN, P. D. e BROOKSBANK, P. Automated determinations of dissolved organic carbon in lake water. *Anal. Chem.* v 47, p. 1943-1946, 1975.
- GOULDEN, P. D. e ANTHONY, D. H. J. Kinetics of uncatalysed peroxydisulfate oxidation of organic material in fresh water. *Anal. Chem.* v. 50, p. 953-958, 1978.
- GUIMARÃES, J. R. Determinação do dióxido de carbono por FIA: Aplicação em teste de toxicidade. Tese de Mestrado, Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, 1990.
- GUIMARÃES, J. R. Especificação de carbono inorgânico em ambientes aquáticos naturais. Tese de Doutorado, Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- HEDGES, J. I. e BERGAMASCHI, B. A. Seawater carbon measurement. *Nature* v. 359, p. 202, 1992.
- HEDGES, J.; LEE, C.; WANGERSKY, P. Comments from the editors on the Suzuki statement. *Mar. Chem.* v. 41, p. 289 - 290, 1993.

- HONEYMAN, B. D. e SANTSCH, P. H. Metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, v. 22, p. 862-871, 1989.
- HOUSE, D. A. Kinetics and mechanism of oxidation by peroxydisulfate. *Chem. Rev.*, v. 62, p. 188 - 192, 1962.
- HUBER, S. A. e FRIMMEL, F. H. Flow injection analysis of organic and inorganic carbon in the low-ppb range. *Anal. Chem.*, v. 63, p. 2122-2130, 1991.
- JARDIM, W. F., PASQUINI, C., GUIMARÃES, J. R. e DE FARIA, L. C. Short-term test using Escherichia coli: monitoring CO<sub>2</sub> production by flow injection analysis. *Wat. Res.*, v. 24, p. 351-354, 1990.
- KAPLAN, L. A. Comparison of high-temperature and persulfate oxidation methods for determinations of dissolved organic carbon in freshwaters. *Limnol. Oceanogr.*, v. 37, p. 1119-1125, 1992.
- KUBAN, V. e DASGUPTA, P. K. Comparison of photometry and conductometry for the determination of total carbonate by gas permeation flow injection analysis. *Talanta*, v. 40, p. 831-840, 1993.
- KRAUSKOPF, K. B. *Introduction to Geochemistry*, 2 ed, Macgraw Hill Book Company, 1982. 617p.
- LOW, -C. K. e MATTHEWS, R. W. Flow-injection determination of organic contaminants in water using an ultraviolet-mediated titanium dioxide film reactor. *Anal. Chim. Acta*, v. 231, p.13-20, 1990.
- MACKINNON, M. D. A dry oxidation method for the analysis of the TOC in seawater. *Mar. Chem.*, v. 7, p. 17 - 37, 1978.

- MANTOURA, R. F. C. e WOODWARD, E. M. S. Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in the Severn Estuary: chemical and geochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 47, p. 1293 - 1309, 1993.
- MARTIN, J. H. e FITZWATER, S. E. Dissolved organic carbon in the Atlantic, Southern and Pacific oceans. *Nature*, v. 356, p. 699-700, 1992.
- MATTHEWS, R. W., ABDULLAH, M. e LOW, G. K. -C. Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis. *Anal. Chim. Acta*, v. 233, p. 171-79, 1990.
- MENZEL, D. W., VACCARO, R. F. The measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, v. 9, p. 138-142, 1964.
- METCALF & EDDY, *Wastewater Engineering*, 3 ed. MacGraw - Hill , 1991, 1334p.
- MILLER, A. E. J.; MANTOURA, R. F. C.; SUZUKI, Y. e PRESTON, M. R. Preliminary study of DOC in the Tamar Estuary, UK, using UV-perssulphate techniques. *Mar. Chem.* v. 41, p. 223 - 228, 1993.
- MORSE, J. W., MILLERO, F. J. e CORNWELL, J. C. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth Science Reviews*, v. 24, p. 1 - 42, 1987.
- MUELLER, H. e BANDARANAYAKE, W. M. An automated method for the determination of dissolved organic carbon in seawater using continuous thin-film UV oxidation. *Mar. Chem.* v. 12, p. 59-68, 1983.
- NEUBECKER, T. A. e ALLEN, H. E. The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. *Wat. Res.*, v. 17 p. 1 -14, 1983.

NORRMAN, B. Filtration of water samples for DOC studies. *Mar. Chem.* v. 41, p. 239 - 242, 1993.

OGAWA, H. e OGURA, N. Comparison of two methods for measuring dissolved organic carbon in seawater. *Nature*, v. 356, p. 696-698, 1992.

OPPENHEIMER, C. H., CORCORAN, E. F. e VAN ARMAN, E. F. Method for the determination of organic carbon in sea water. *Limnol. Oceanogr.*, v. 8, p. 487 - 488, 1963.

PASQUINI, C. e FARIA, L. C. Flow - injection determination of ammonia in Kjeldahl digests by gas diffusion and conductometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 193, p. 19 - 27, 1987.

PEYTON, G. R. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analysers. *Mar. Chem.*, v. 41, p. 91 -103, 1993.

REIS, B. F.; GINÉ, M. F. e KRONKA, E. A. M. A análise química por injeção em fluxo contínuo. *Química Nova*, v. 12, p. 82 - 91, 1989.

RUZICKA, J. e HANSEN, E. H. Flow injection analyses. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Anal. Chim. Acta.*, v. 78, 145 - 157, 1975.

SHARP, J. H. Total organic carbon in seawater - comparison of measurements using persulfate oxidation and high temperature combustion. *Mar. Chem.* v. 1, p. 211-229, 1973.

SHARP, J. H.; SUZUKI, Y.; MUNDAY, W. L. A comparison of dissolved organic carbon in North Atlantic Ocean nearshore waters by high temperature combustion and wet chemical oxidation. *Mar. Chem.* v. 41, 253-259, 1993.

STUMM, W. e MORGAN, J.J. *Aquatic Chemistry*, 2 ed. John Wiley & Sons, 1981, 780p.

- SUGIMURA, Y. e SUZUKI, Y. A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Mar. Chem.*, v. 24, p. 105-131, 1988.
- SUZUKI, Y. On the measurement of DOC and DON in seawater. *Mar. Chem.*, v. 41, p. 287 - 288, 1993.
- TCHOBANOGLIOUS, G. e SCHOROEDER, E. D. *Water Quality*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1985, 768p.
- THURMAN, E. M. *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publishers, 1985, 497p.
- TOGGWEILLER, J. R. Deep-sea carbon, a burning issue. *Nature*, v. 334, p. 468, 1988.
- TOGGWIELER, J. R. Catalytic conversions. *Nature*, v. 356, p. 665-666, 1992.
- TUGRUL, S. Comparison of TOC concentrations by persulphate-UV and high temperature catalytic oxidation techniques in the Marmara and Black Seas. *Mar. Chem.*, v. 41, 265 - 270, 1993.
- VAN HALL, C. E., SAFRANKO, J. e STENGER, V. A. Rapid combustion method for the determination of organic substances in aqueous solutions. *Anal. Chem.*, v. 35, p. 315-319, 1963.
- WANGERSKY, P. J. Dissolved organic carbon methods: a critical review. *Mar. Chem.*, v. 41, p. 61-74, 1993.
- WILLIAMS, P. M. e DRUFFEL, E. R. M. Dissolved organic matter in the ocean: comments on a controversy. *Oceanography*, v. 1, p. 14 -17, 1988.

WILLIAMS, P. J. le B.; BAUER, J.; BENNER, R.; HEGEMAN, J.;  
ITTEKKOT, V.; MILLER, A.; NORRMAN, B.; SUZUKI, Y.;  
WANGERSKY e McCARTHY, M. DOC subgroup report. *Mar. Chem.*, v. 41,  
p. 11 - 21, 1993

ANEXO

## MEASURING DISSOLVED ORGANIC COMPOUNDS IN SEWAGE AND WASTE STABILISATION POND

P. S. Fadini\* and W. F. Jardim\*\*

Faculdade de Engenharia Civil\* e Instituto de Química\*\*

Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, CEP 13083-971

Campinas - São Paulo - Brazil

\*\* to whom correspondence should be addressed

### ABSTRACT

Biochemical Oxygen Demand (BOD) and Chemical Oxygen Demand (COD) are the major parameters used as routine surrogate tests for measuring the load of organic carbon into the environment. In this context, an evaluation of possible replacement of BOD and COD for DOC measurements are presented. For the anaerobic pond effluent, the following correlations were obtained:  $COD = 1.35 DOC + 69$  and  $BOD = 1.21DOC - 6$ . For the facultative pond effluent,  $COD = -0.46DOC + 113$  and  $BOD = 0.18DOC + 22$ .

### KEYWORDS

BOD; carbon analysis; COD; DOC; organic pollution; TOC; wastewater monitoring.



## INTRODUCTION

Measuring organic and inorganic carbon in surface and ground waters is of great interest to assess quality of life in many ecosystems. In pollution abatement works, organic carbon measurement provides a quick and simple method for monitoring pollution levels as well as the accumulation of non biodegradable or refractory organic materials. Under the ecological point of view, organic and inorganic carbon measurements give quantitative information about the carbon cycle and productivity of natural bodies of water. In environmental engineering, measurement of organic carbon provides a non-specific measure for monitoring potentially toxic organic materials in natural waters. (Maier and McConnel, 1974).

Efficiency of waste water treatment plants and kinetics characteristics of biological process are usually studied through BOD and COD, although difficulties are encountered in their measurement (Aziz and Tebbutt, 1980).

As pointed out by Dart (1977) and Logan and Wangenseller (1993), some problems inherent to the use of BOD are:

- High variability of results
- Inconsistent results when in the presence of toxic species
- Possible need for foreign micro-organisms as seed
- Labour-intensive and time-consuming test
- Laboratory conditions set in a way that may not reflect real environment
- Five days period necessary to produce a result may be non-representative due to operational problems that occurred during this period.

Although much simpler than BOD under the analytical point of view, COD tests do not differentiate between recalcitrant and biologically available organic matter. Other disadvantage of this test is that the kinetics of biological degradation under natural conditions cannot be inferred ( Sawyer and MacCarty, 1978).

Despite the historical use of both BOD and COD procedures to "measure" organic carbon, the results are expressed in terms of mg O<sub>2</sub>/L, thus inferring (and not measuring) the amount of organic material present in the sample. In this scenario, the determination of total organic carbon (TOC) would be a more rational approach to this particular problem, and seriously considered as a potential replacement for BOD and COD analysis. This new trend in

routine as well as research laboratories has been strengthened in recent years mainly due to availability of low cost equipment for TOC (Aziz and Tebbutt, 1980). It is important to mention here that due to operational problems, most TOC data are obtained using filtered samples. In this case, they account for the total dissolved organic carbon, and should correctly be quoted as DOC (Dissolved Organic Carbon).

As pointed out by Roscoe (1994), TOC automation has been considered seriously in many agencies devoted to environmental monitoring and protection. For instance,

a) by the NRA, stating "our recommendation (for on-line installation) is TOC. For many categories of effluent there are consistent relationships between BOD and TOC which would permit conversion of BOD to equivalent TOC values".

b) by the Chief Inspectors Guidance (section 5), HMIP: "There is often a reliable though non-linear relationship between (the standard) BOD and TOC".

c) by The Urban Waste Water Treatment (England and Wales): "The parameters (BOD or COD) can be replaced by another parameter: TOC or TOD if a relationship can be established between BOD 5 and the substitute parameter".

Also, in respect to the replacement of BOD, Jones (1972) and Aziz and Tebbutt (1980), agree with the need of a consistent correlation between the alternative and the classical methods. Viraraghavan (1976) recommends caution in the use of TOC, since he has not obtained significant correlation between BOD, COD and soluble organic carbon in raw sewage, septic tank effluent and polluted ground water samples.

In this paper, correlation between COD, BOD and TOC obtained in samples from waste stabilisation ponds are presented and discussed. The use of TOC in routine laboratory work as the key data on the concentration of organic carbon in waste waters is evaluated under the analytical point of view.

## MATERIALS AND METHODS

Samples were collected in a sewage treatment plant at Limeira city. The plant consists in one anaerobic followed by two facultative ponds. Values of

dissolved BOD, COD and TOC in the anaerobic and in the second facultative pond effluents were determined after filtration through baked (500 °C) Whatman GF/C glass-fiber filter. COD tests were performed as recommended in a open reflux method, and BOD by the 5-day test with azide modification using the Winkler method for DO measurement (Standard Methods, 1992). DOC measurements were made in a Shimadzu carbon analyser, model TOC 5000. The values were obtained from six replicates for BOD, three for COD and two or three injections for DOC (third injection was made if the coefficient of variation was above 2%). Collection and analysis were performed in the same day without preservation, except for one sample. Samples were collected in a polyethylene flasks and transported in a thermal box with ice.

## RESULTS AND DISCUSSION

Tables 1 and 2 show the experimental results obtained when using filtered samples in this study for the anaerobic and the facultative pond respectively.

TABLE 1 - COD, BOD, AND DOC VALUES OBTAINED FOR THE ANAEROBIC POND EFFLUENT

Sampling date	BOD (mgO <sub>2</sub> /L)	COD (mgO <sub>2</sub> /L)	DOC mgC/L
10/28/94	75	143	52
10/31/94	68	166	64
11/07/94	53	137	60
11/10/94	74	158	65
01/13/95	14	97	20
mean values	57	140	52

TABLE 2 - COD, BOD, AND DOC VALUES OBTAINED FOR THE FACULTATIVE POND EFFLUENT

Sampling date	BOD mgO <sub>2</sub> /L	COD mgO <sub>2</sub> /L	DOC mgC/L
10/28/94	61	113	38
10/31/94	26	100	35
11/07/94	16	77	43
11/10/94	23	91	47
01/13/95	19	100	18
mean values	29	96	36

Mathematical relations involving values of COD, BOD, and DOC obtained for these samples are showed in Tables 3 and 4.

TABLE 3 - CORRELATION INVOLVING BOD, COD, AND DOC VALUES OBTAINED FOR THE ANAEROBIC POND EFFLUENT

Sampling date	BOD/COD	BOD/DOC	DOC/COD
10/28/94	0.52	1.44	0.36
10/31/94	0.41	1.06	0.39
11/07/94	0.39	0.88	0.44
11/10/94	0.47	1.14	0.41
01/13/95	0.14	0.70	0.21
mean values	0.39	1.04	0.36

TABLE 4 - CORRELATION INVOLVING BOD, COD, AND DOC VALUES OBTAINED FOR THE FACULTATIVE POND EFFLUENT

Sampling date	BOD/COD	BOD/DOC	DOC/COD
10/28/94	0.54	1.61	0.34
10/31/94	0.26	0.74	0.35
11/07/94	0.21	0.37	0.56
11/10/94	0.25	0.49	0.52
01/13/95	0.19	1.06	0.18
mean values	0.29	0.85	0.39

Significant correlation coefficients, at 5 percent level, between dissolved organic carbon (DOC) and BOD as well as COD were observed for the anaerobic effluent. However, no significant correlation was obtained among these parameters for the facultative effluent. Mathematical equations obtained from the plots of each paired parameter and their respective correlation are presented in Table 5.

TABLE 5 - MATHEMATICAL RELATIONS OBTAINED FOR COD, BOD, AND DOC IN BOTH ANAEROBIC AND FACULTATIVE EFFLUENTS.

SAMPLE	EQUATION	CORRELATION COEFFICIENT
Anaerobic effluent	$BOD = 1.21DOC - 6$	0.88953
	$COD = 1.35DOC + 69$	0.94703
	$COD = 0.96BOD + 85$	0.91855
Facultative effluent	$BOD = 0.18DOC + 22$	0.11017
	$COD = -0.46DOC + 113$	-0.38770
	$COD = 0.57BOD + 80$	0.79077

Aziz and Tebbutt (1980), working with activated sludge, obtained a relation for BOD/DOC in filtered samples that ranged from 1.263 down to 0.488, when the aeration time increased from 1.8 up to 15.5 hours. This behaviour is expected since recalcitrant carbon will remain in solution as aeration proceeds. Note that the results obtained in our work for the anaerobic (1.04) and the facultative (0.85) also show the same trend and are within the range obtained by the above mentioned authors.

Viraraghavan (1976), also studied the correlation among BOD, COD, and DOC in 3 different types of water samples. The results, showing a very poor correlation, are presented in Table 6.

TABLE 6 - RELATION BETWEEN BOD, COD AND DOC OBTAINED BY VIRARAGHAVAN (1976)

SAMPLE	EQUATION	CORRELATION COEFFICIENT
Raw sewage	$BOD = 0.031DOC + 554$	0.016
	$COD = 1.17DOC + 879$	0.344
Septic tank effluent	$BOD = 1.27DOC + 187$	0.395
	$COD = 3.56DOC + 368$	0.341
Polluted ground-water	$BOD = 1.20DOC + 48$	0.340
	$COD = 3.32DOC + 47$	0.559

Mathematical equations relating these 3 parameters were also investigated by other authors. Maier and McConnel (1974) present the following relations:  $COD = 3.504TOC - 20.3$  and  $BOD = 1.87TOC - 11.6$  for typical wastewater samples. Values obtained in a paper plant effluent showed a correlation with between BOD and TOC expressed as  $TOC = 1.045BOD + 112.7$ .

It is clear from the preliminary results presented in this paper as well all the information so far published that there isn't an expected theoretical correlation between COD and DOC or BOD and DOC. However, it is also clear that, as long as some key physico-chemical and biological characteristics of a given effluent remains fairly constant in temporal scale, then values of DOC can be used instead of BOD and/or COD. Nevertheless, before this replacement occurs, a solid data bank on these 3 values would be necessary.

Another important aspect related to the routine analysis of DOC and TOC is that in the last decade there was a tremendous development in this commercial area, and the cost of both equipment and analysis decreased markedly. This development was centred not only in the way carbon is oxidised to  $CO_2$  (now carried out by catalytic combustion or wet oxidation using persulphate), but mainly due to the  $CO_2$  detection using non-dispersive infrared detector (Bennet and Beadles, 1994).

Very recently, Fadini (1995) developed an alternative and low-cost procedure to determine DOC in natural aqueous samples by coupling Flow Injection Analysis (FIA) with a conductimetric detector. The method is

based upon an early work of Pasquini and Faria (1987), later modified by Jardim et al. (1990). The method explores the use of on-line digestion using UV and persulphate. The CO<sub>2</sub> produced is then measured after membrane diffusion by conductimetry. The equipment is able to process 14 samples/h in the determination of DOC and 25 samples/h when determining inorganic carbon. Compared to the vast majority of last generation HTCO (high temperature catalytic oxidation) commercially available equipments, the cost of this "home made" apparatus is 8 times lower (around US \$ 4,000.00), showing an operational cost in the range of US \$ 7.00 per 1,000 samples analysed.

## REFERENCES

- Aziz, J. A. and Tebbutt (1980) Significance of COD, BOD and TOC correlations in kinetic models biological oxidation. *Wat. Res.*, **14** (4), 319-324.
- Bennet, P.A and Beadles S. (1994) Photocatalytic oxidation: A safe and clean alternative in TOC analysis. *Am. Lab.* **26** (15), 29 - 32.
- Dart, M. C. (1977) Industrial effluent control and charges. *Wat. Pollut. Control*, **76** (2) 192-204.
- Fadini, P. S. (1995) *Quantificação de carbono orgânico dissolvido em sistemas aquáticos através de análise por injeção em fluxo*. M.Sc. Thesis, Civil Eng. Department, UNICAMP.
- Jones, R. H.(1972) TOC: How valid is it? *Water and Wastes Eng.*, **9** (4) 32-33.
- Jardim, W. F., Pasquini, C., Guimarães, J. R., Faria, L.C. (1990) Short-term toxicity test using *Escherichia coli*: monitoring CO<sub>2</sub> production by flow injection analysis. *Wat. Res.*, **24** (3), 351-354.
- Logan, B. E. and Wangenseller, G. A. (1993). The HBOD test: a new method for determining biochemical oxygen demand. *Water Environ. Res.* **65** (7), 862-868
- Maier, J.M. and McConnel, H. L. (1974) Carbon measurements in water quality monitoring. *J. Water Pollut. Cont. Fedn.* **46** (4), 623-633.
- Pasquini, C. and Faria, L.C. (1987) Flow- injection determination of ammonia in Kjeldahl digests by gas diffusion and conductometry, *Anal. Chim. Acta*, **193** (1), 19-27.

- Roscoe, G. (1994). Continuous TOC - some broader considerations. *Water and Waste Treat.*, **37** (2), 18-20.
- Sawyer, C. N. and McCarty, P. L. (1978). *Chemistry for Environmental Engineering*, 3rd ed. McGraw-Hill, Singapore.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1992). 18th Ed. APHA, AWWA WEF Washington, D. C.
- Viraraghavan, T. (1976) Correlation of BOD, COD and soluble organic carbon. *J. Water Pollut. Cont. Fedn.*, **46** (9), 2213-2214.