

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

JENNIFFER UNFER DO CARMO

**UMA REVISÃO CRÍTICA SOBRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A  
DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO - DQO**

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

JENNIFFER UNFER DO CARMO

**UMA REVISÃO CRÍTICA SOBRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A  
DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO - DQO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico – QUI” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau em Química Industrial.

Prof(a). Dr(a). Morgana Bazzan Dessuy  
Orientador

Prof(a). Dr(a). Isabel C. Ferreira Damin  
Co-orientador

Porto Alegre

2021

Jennifer Unfer do Carmo

**UMA REVISÃO CRÍTICA SOBRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A  
DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO - DQO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico – QUI” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau em Química Industrial.

Aprovado em:

Professor(a) Dr(a). Morgana Bazzan Dessuy  
Instituto de Química UFRGS

Professor Dr. Klester dos Santos Souza  
Instituto de Química UFRGS

Professor(a) Dr(a). Emilene Mendes Becker  
Instituto de Química UFRGS

Agradeço à minha orientadora e co-orientadora toda ajuda e boa vontade em partilhar seus ensinamentos. Aos amigos pelo auxílio durante a graduação. Ao meu amor por todo o companheirismo. Aos meus avós e à minha mãe por todo o apoio.

## RESUMO

A demanda química de oxigênio (DQO) é um importante indicativo da poluição de efluentes e, por isso, sua determinação é chave na etapa de tratamento de efluentes. Existem muitos métodos para realizar a determinação de DQO, onde cada qual apresenta suas vantagens e desvantagens. Assim, neste trabalho foram discutidos os principais métodos empregados na determinação de DQO (titulométrico, espectroscópico, eletroquímico e análise por imagens digitais) em águas de superfície e efluentes líquidos. Foi feita uma comparação entre os métodos com relação a custo, geração de resíduos, toxicidade e periculosidade, limite de detecção e tempo de análise. Ao total, foram analisados 20 artigos, das principais publicações de 2017 a 2021 envolvendo a determinação de DQO em efluentes líquidos e águas superficiais. Dentre os métodos avaliados, o mais vantajoso foi o que utiliza imagens digitais, pois é o que apresenta menor periculosidade, utiliza menor quantidade de reagentes e, por consequência, gera menos resíduos, sendo o de menor custo e mais prático.

**PALAVRAS-CHAVE:** Demanda química de oxigênio. Efluentes líquidos. Águas superficiais. Custos. Geração de resíduos. Tempo de análise.

## **ABSTRACT**

Chemical oxygen demand (COD) is an important factor in the determination of liquid effluents pollution, thus its analysis is key in the treatment of effluents. There are many methods to employ the determination of COD, whilst each presents its pros and cons. Thus, through an extensive revision the employed methods for COD measures were discussed (titulation, spectroscopy, electrochemistry and analysis by digital images) for surface water and liquid effluents. The identification of the most efficient method, in regards of cost, residue generation, toxicity and dangerousness were performed. In total, 20 of the most important literature reports involving COD and liquid effluents and surface water from 2017 to 2021 were analyzed. Among the revised methods the most advantageous is the one employing digital image, due to presenting less dangerousness, less quantity of reagents, thus, generating less residue, and also being the least expensive and most practical.

**KEYWORDS:** Chemical oxygen demand. Liquid effluents. Surface water. Costs. Residue generation. Analysis time.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Sistema de refluxo aberto para determinação da DQO por método titulométrico...	18
FIGURA 2 – Sistema de refluxo fechado (bloco digestor) para determinação da DQO por método colorimétrico.....	19
FIGURA 3 - Gráfico da análise de resultados do número de publicações por ano, nos últimos 5 anos, para as buscas por “Chemical Oxygen Demand” e “Determination” na base de dados da Web of Science.....	26
FIGURA 4 - Gráfico da distribuição do número de publicações de cada método analítico por ano. ....	27
FIGURA 5 - Gráfico da percentagem de publicações por método analítico empregado. ....	28

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Valores de concentração estabelecidos para DQO em função da faixa de vazão (Q) do efluente líquido de fonte poluidora. ....	16
TABELA 2 - Valores de concentração estabelecidos para DQO em função da faixa de vazão (Q) do efluente líquido sanitário.....	16
TABELA 3 – Publicações classificadas como método titulométrico, organizadas em relação ao ano de publicação, princípio do método, reagentes e equipamentos e limite de detecção (LD). ....	29
TABELA 4 - Publicações classificadas como método espectroscópico em relação ao ano de publicação, princípio do método, reagentes e equipamentos e limite de detecção (LD). ....	32
TABELA 5 - Publicações classificadas como método eletroquímico em relação ao ano de publicação, princípio do método, reagentes e equipamentos e limite de detecção (LD). ....	33
TABELA 6 – Publicação classificada como análise química por imagens digitais em relação ao ano de publicação, princípio do método, reagentes e equipamentos e limite de detecção (LD). ..	36

## LISTA DE ABREVIATURAS

APHA	Associação Americana de Saúde Pública (do inglês): <i>American Public Health Association</i>
AWWA	Associação Americana de Obras Aquáticas (do inglês): <i>American Water Works Association</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
IV	Infra-vermelho
LD	Limite de detecção
RF	Radiofrequência
RGB	Vermelho, Verde, Azul (do inglês): <i>Red, green, blue</i>
UV	Ultravioleta
WEF	Federação do Meio Ambiente Hídrico (do inglês): <i>Water Environment Federation</i>

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	13
2.2. OBJETIVO GERAL .....	13
2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	14
3.1. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	14
3.2. LEGISLAÇÃO .....	15
3.3. MÉTODO TITULOMÉTRICO .....	16
3.4. MÉTODO ESPECTROSCÓPICO.....	18
<b>3.4.1. Colorimétrico</b> .....	18
<b>3.4.2. Quimiluminescência</b> .....	20
3.5. MÉTODO ELETROQUÍMICO.....	20
3.6. ANÁLISE QUÍMICA POR IMAGENS DIGITAIS.....	21
3.7. PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO DE MÉTODOS .....	22
<b>3.7.1. Limite de detecção</b> .....	22
<b>3.7.2. Geração de resíduos</b> .....	22
<b>3.7.3. Periculosidade e toxicidade</b> .....	23
<b>3.7.4. Tempo de análise</b> .....	23
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	25
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	26
5.1. AVALIAÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
5.2. AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS .....	29
<b>5.2.1. Método titulométrico</b> .....	29
<b>5.2.2. Método espectroscópico</b> .....	31
<b>5.2.3. Método eletroquímico</b> .....	33
<b>5.2.4. Análise química por imagens digitais</b> .....	35
<b>5.2.5. Comparação entre os métodos reportados para a determinação da DQO</b> .....	36
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	38
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	39

## 1. INTRODUÇÃO

A contaminação de rios, lagos e outros corpos d'água é o resultado de anos de descarte de efluentes (águas residuais) de uma variedade de atividades antropogênicas. Os impactos prejudiciais aos recursos hídricos foram agravados devido ao desenvolvimento da indústria, consequência do crescimento acentuado da população e ampliação das áreas urbanas. Os efluentes contém materiais poluentes que são prejudiciais a qualidade dos corpos d'água, prejudicando a fauna e a flora, conseqüentemente, afetando a utilização desses meios, como a pesca, a balneabilidade e o uso para consumo humano. Os efluentes industriais continuam sendo um grande problema de poluição ambiental em todo o mundo, devido à sua enorme quantidade e características distintas.

Um dos parâmetros geralmente empregados para a medida de poluentes em águas residuais e águas naturais é a DQO (demanda química de oxigênio). A DQO é definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente uma certa quantidade de matéria orgânica e/ou inorgânica e é expressa em mg de O<sub>2</sub> por litro de amostra. Portanto, a determinação da DQO é fundamental para avaliar a quantidade de poluente químico na amostra. Alguns efluentes industriais podem apresentar DQO extremamente alta. Somente após realizar a aferição da DQO o tratamento adequado desses efluentes e posterior lançamento em corpos d'água pode ser realizado.

As resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 430/2011), no âmbito nacional que complementa e altera a resolução CONAMA 357/2015, dispõem sobre as circunstâncias e critérios de emissão de efluentes em corpos d'água receptores, não referencia o parâmetro DQO, apenas a demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Porém, a legislação do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA 355/2017) do estado do Rio Grande do Sul, estabelece limites máximos de DQO em função da vazão de efluentes líquidos.

O método padrão, mais amplamente empregado, para a determinação da DQO é apresentado pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Standard Methods)*. Este método utiliza como agente oxidante o dicromato de potássio e a quantificação da DQO pode ser feita a partir da titulação do dicromato em excesso, isto é, que não reagiu com os poluentes da amostra ou pela determinação colorimétrica do excesso de íons dicromato ou de íons Cr (III), produto da reação do dicromato com a amostra. Tendo em vista a diversidade de variáveis nos métodos de determinação da DQO, e a necessidade de adequação, por parte das indústrias, às resoluções dos órgãos fiscalizadores, novos métodos de análise vêm sendo

estudados. Métodos eletroquímicos, empregando diferentes eletrodos, métodos espectroscópicos, como a quimioluminescência, e métodos que utilizam a análise química por imagens digitais são utilizados para a determinação da DQO em diferentes tipos de amostras. Geralmente novos métodos são propostos com o objetivo de reduzir os impactos ambientais gerados, o tempo de análise, o uso de substâncias tóxicas e perigosas, os custos e o limite de detecção (LD).

Sendo assim, este estudo visa investigar as tecnologias mais recentes para a determinação da DQO em efluentes líquidos e águas superficiais, elucidando o método mais adequado, discutindo suas vantagens e desvantagens, gerando, desta forma, um material de consulta para analistas que pretendam realizar a determinação da DQO. Esta revisão é de grande importância, visto que a DQO é um parâmetro amplamente determinado, uma vez que, conforme já mencionado, é uma referência da qualidade ambiental de águas residuais e águas naturais.

## 2. OBJETIVOS

### 2.2. OBJETIVO GERAL

Analisar os principais métodos empregados para a determinação de DQO em águas de superfície e efluentes líquidos. Com base nos dados encontrados, avaliar o método mais eficiente quanto ao custo, geração de resíduos, toxicidade e periculosidade, limite de detecção e tempo de análise desses métodos.

### 2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Realizar uma busca na base de dados da *Web of Science* sobre a DQO;
- II. Avaliar os resultados com relação aos seguintes critérios: artigos que tenham como objetivo desenvolver novos métodos analíticos ou modificar métodos já existentes para a determinação da DQO, tipo de amostra e ano de publicação;
- III. Discutir e comparar os métodos reportados na literatura com relação aos seguintes parâmetros: limite de detecção, periculosidade e toxicidade, geração de resíduos, tempo de análise e custos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

A DQO é definida como a quantidade de um agente oxidante necessária para degradar os poluentes presentes em uma amostra, sob condições controladas. A quantidade de agente oxidante consumida é expressa em termos de sua equivalência em oxigênio, representando dessa forma a quantidade de  $O_2$  que seria consumida para degradar os poluentes, orgânicos ou inorgânicos, presentes em águas e efluentes. Ambos componentes orgânicos e inorgânicos de uma amostra podem sofrer o processo de oxidação, mas na maioria dos casos os componentes orgânicos são os mais predominantes e de maior interesse. A extensão da reação de oxidação dos poluentes pode ser afetada por diferentes fatores, como tempo de digestão, potencial oxidante e concentração de DQO na amostra [1].

Além disso, a DQO é um indicador importante no monitoramento ambiental e é amplamente empregada para avaliar a quantidade de compostos orgânicos em águas residuais e superficiais [2]. Os poluentes orgânicos constituem o principal grupo de contaminantes em águas, os quais causam diversos efeitos adversos à saúde humana e ao ecossistema aquático. A porção de poluentes orgânicos biodegradáveis é o que dá origem a eutrofização do sistema aquático e leva ao esgotamento do oxigênio dissolvido [3].

Além da DQO, a DBO também é um parâmetro importante para avaliar a qualidade dos efluentes. Na DBO mede-se o oxigênio molecular usado, durante um período de incubação de 5 dias, para oxidar bioquimicamente compostos orgânicos, inorgânicos e formas reduzidas de nitrogênio presentes na amostra. A sua aplicação mais ampla é na medição de cargas de resíduos em estações de tratamento e na avaliação da eficiência de uma estação na remoção de DBO [4]. A DQO auxilia a prever a diluição que deve ser empregada na determinação da DBO, desta forma reduzindo o tempo de análise.

Como medidores de matéria orgânica na amostra, a DBO e DQO são essenciais na determinação da quantidade de dejetos presentes na água. Dejetos comumente possuem um alto nível de matéria orgânica e requerem um tratamento para a redução desta matéria antes de descartá-lo ou repô-lo à natureza. A relação DQO/DBO baixa significa que a fração biodegradável é elevada, o que indica a utilização de tratamento biológico. Já quando a relação DQO/DBO é elevada significa que a fração inerte, ou seja, não biodegradável é alta, e indica-se o tratamento físico-químico. Entretanto, a DBO é sempre menor que a DQO, já que a

decomposição bioquímica de compostos orgânicos não é completa quando comparada à métodos químicos [1,4]. Embora a DBO seja o principal parâmetro utilizado na legislação, a DQO é amplamente utilizada por seus resultados serem obtidos muito mais rapidamente. Além disso, como mencionado, ela auxilia no planejamento do experimento de determinação da DBO.

Existem diferentes maneiras de determinar a DQO, como exemplo pode-se citar os métodos titulométricos, espectroscópicos e eletroquímicos, mas o método de referência mundial para análise de efluentes é baseado na digestão de refluxo fechado seguida por análise colorimétrica [5, 6].

### 3.2. LEGISLAÇÃO

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 “dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005.” [7-8] Esta resolução também prevê que os órgãos ambientais competentes devem ser responsáveis em definir os padrões de lançamento de efluentes. No entanto, a CONAMA não referencia a DQO, apenas a DBO. Já a Resolução CONSEMA nº 355, de 13 de julho de 2017 “dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.” [9] Esta resolução considera a Resolução CONAMA 357/2005 e a Resolução CONAMA 430/2011, assim como a necessidade de preservar a qualidade ambiental, de saúde pública e dos recursos naturais, quanto ao lançamento de efluentes líquidos em águas superficiais. Os padrões de emissão são estabelecidos em função da vazão, onde a DQO é apenas um dos parâmetros exigidos. Nos efluentes líquidos de fontes poluidoras, o parâmetro de DQO deve atender aos valores de concentração estabelecidos, de acordo com as faixas de vazão (Q), para que a relação entre a vazão dos efluentes líquidos e a vazão de referência do corpo hídrico receptor não prejudique o uso dos recursos hídricos (Tabela 1) [9]. Os valores de DQO em função da faixa de vazão (Q) de efluentes líquidos sanitários estão apresentados no Tabela 2.

Tabela 1 - Valores de concentração estabelecidos para DQO em função da faixa de vazão (Q) do efluente líquido de fonte poluidora.

Faixa de vazão do efluente (m <sup>3</sup> /d)	DQO (mg/L)
Q < 100	330
100 ≤ Q < 500	330
500 ≤ Q < 1.000	300
1.000 ≤ Q < 3.000	260
3.000 ≤ Q < 7.000	200
7.000 ≤ Q < 10.000	180
10.000 ≤ Q	150

Fonte: adaptado do CONSEMA 355/2017 [9].

Tabela 2 - Valores de concentração estabelecidos para DQO em função da faixa de vazão (Q) do efluente líquido sanitário.

Faixa de vazão do efluente (m <sup>3</sup> /d)	DQO (mg/L)
Q < 200	330
200 ≤ Q < 500	300
500 ≤ Q < 1.000	260
1.000 ≤ Q < 2.000	200
2.000 ≤ Q < 10.000	180
10.000 ≤ Q	150

Fonte: adaptado do CONSEMA 355/2017 [9].

### 3.3. MÉTODO TITULOMÉTRICO

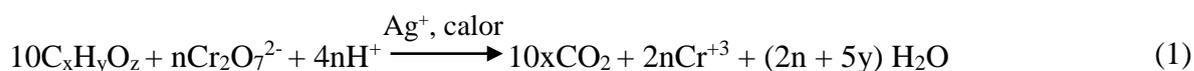
O procedimento padrão para a determinação da DQO é recomendado através do método titulométrico 5220 contido no *Standard Methods* [1], desenvolvido por três das principais organizações científicas do mundo: *American Public Health Association* (APHA), *American Water Works Association* (AWWA) e *Water Environment Federation* (WEF) e é conhecido por ser uma fonte confiável de metodologia comprovada e precisa. Esse método padrão baseia-se na utilização do dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) como agente oxidante. Porém, existem diferentes

procedimento e formas de detecção. A detecção pode ser feita por métodos titulométricos, discutidos a seguir, ou métodos colorimétricos, que serão discutidos no item 3.3.1.

No método titulométrico, as titulações são baseadas em uma reação entre o analito e um reagente padrão conhecido como titulante. O cálculo da quantidade de analito na amostra é determinado a partir do volume do titulante necessário para reagir completamente com o analito. O ponto de equivalência química, chamado de ponto final quando determinado experimentalmente, é assinalado pela variação da cor do meio reacional ou da resposta de um instrumento [10].

A volumetria de oxidação-redução utiliza as reações de oxirredução, que envolvem a transferência de elétrons, para determinar a concentração do analito. Essas reações geralmente são lentas, por isso é comum o uso de catalisadores ou aquecimento durante as volumetrias de oxidação-redução [11].

A maioria dos tipos de matéria orgânica é oxidada por uma mistura fervente de ácidos crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_7$ ) e sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Para isso, uma amostra é refluxada em solução fortemente ácida com um excesso conhecido de solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Esta reação, Equação 1 [12], pode ser feita tanto em refluxo aberto como apresentado na Figura 1, ou fechado. Após a digestão, o  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  não reduzido, remanescente, é titulado com sulfato ferroso amoniacal (SFA), utilizando a ferroína ( $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{FeN}_6^{2+}$ ) como indicador, para determinar a quantidade de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  consumido e a matéria oxidável, que é calculada conforme a Equação 2, em termos de equivalência de oxigênio [1]. O indicador ferroína é um complexo formado pela ligação de 3 moléculas de 1,10-fenantrolina com íons Fe (II) ou Fe (III), gerando um composto vermelho ( $(\text{phen})_3\text{Fe}^{2+}$ ) e um azul claro ( $(\text{phen})_3\text{Fe}^{3+}$ ), respectivamente. A mudança de cor na solução está associada com a redução do ferro, devido a mudança de potencial próximo ao ponto de equivalência. A forma oxidada da ferroína é bastante inerte perante agentes oxidantes fortes, que é o caso do  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [10]. Este procedimento é aplicável a valores de DQO entre 40 e 400  $\text{mg L}^{-1}$ , onde, se necessário, determinam-se valores de DQO maiores por diluição. Alternativamente, usa-se concentrações mais altas de solução de dicromato para determinar maiores valores de DQO. Quando se tem amostras com valores de DQO inferiores a 100  $\text{mg L}^{-1}$  pode-se utilizar uma solução de dicromato e um titulante SFA mais diluído [1].



$$\text{DQO como mg O}_2/\text{L} = \frac{(\text{B}-\text{A}) \times \text{M} \times 8000}{\text{volume de amostra (mL)}} \quad (2)$$

Onde A é volume (mL) de SFA usado para titular o branco, B é volume (mL) de SFA usado para titular o  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  da amostra, M é a molaridade do SFA e 8000 é o peso equivalente de oxigênio multiplicado por  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  [1].

Figura 1 – Sistema de refluxo aberto para determinação da DQO por método titulométrico.



Fonte: autora, 2021.

### 3.4. MÉTODO ESPECTROSCÓPICO

O objeto de interesse da espectroscopia são as interações da radiação eletromagnética com a matéria. Os métodos espectroscópicos de análise consistem na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse. Os métodos espectroscópicos são classificados de acordo com a região do espectro eletromagnético envolvida na medida, essas regiões incluem os raios  $\gamma$ , os raios X, ultravioleta (UV), visível, infravermelha (IV), microondas e radiofrequência (RF) [10]. A seguir serão abordados alguns dos métodos que se baseiam na interação da radiação eletromagnética com a matéria.

#### 3.4.1. Colorimétrico

Na espectrofotometria de absorção molecular, mede-se a quantidade de luz absorvida por moléculas, em função do comprimento de onda. À medida que a luz, proveniente de uma fonte de radiação, atravessa um meio contendo uma espécie capaz de absorver esta radiação, um decréscimo de intensidade ocorre na proporção que o analito é excitado. Isto é, a lei de Beer

expõe que a absorvância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente e ao caminho óptico do meio absorvente [10]. O método colorimétrico é utilizado para medir a concentração de um analito em determinada solução através da medição da absorvância em um determinado comprimento de onda de luz visível [13].

O *Standard Methods* também traz como referência, um método colorimétrico (5220 D) com refluxo fechado, cujo princípio é igual ao do método titulométrico, porém, emprega-se a colorimetria e usa-se um termoreator (bloco digestor) para a digestão das amostras, como apresentado na Figura 2. A mudança do cromo do estado hexavalente (VI) para o estado trivalente (III) é o resultado da oxidação da matéria orgânica pelo íon dicromato, que ocorre quando uma amostra é digerida. Ambas as espécies de cromo são coloridas e absorvem, portanto, na região visível do espectro. Para valores de DQO entre 100 e 900 mg L<sup>-1</sup>, o aumento da concentração de Cr (III) é determinado na região de 600 nm.

Figura 2 – Sistema de refluxo fechado (bloco digestor) para determinação da DQO por método colorimétrico.



Fonte: autora, 2021.

Valores mais altos de DQO podem ser determinados mediante prévia diluição da amostra. Valores de DQO de 90 mg L<sup>-1</sup> ou inferiores podem ser determinados monitorando a diminuição da absorvância do Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> em 420 nm. Para que haja a aplicabilidade desse procedimento, todos os interferentes absorventes de luz visível devem estar ausentes ou serem compensados (leitura do branco), isso inclui partículas em suspensão. Se qualquer um dos tipos

de interferência ocorrer, a DQO pode ser determinada através do método titulométrico (sessão 3.2). O cálculo da DQO é feito segundo a equação da reta da curva de calibração, para isso as amostras, padrões e brancos precisam ser executados nas mesmas condições de volume e comprimento de onda [1].

A geração de menor quantidade de resíduos perigosos, devido ao menor uso de reagentes a base de sais metálicos, é a maior vantagem do método colorimétrico. Porém, é necessário a homogeneização de amostras contendo sólidos em suspensão para obtenção de resultados mais precisos. Outra vantagem importante da utilização do sistema fechado, é que não há perda dos compostos orgânicos voláteis por volatilização [1].

### **3.4.2. Quimiluminescência**

A espectroscopia de quimiluminescência refere-se à excitação do analito por meio de uma reação de oxidação. A medida da potência radiante emitida quando o analito retorna ao estado fundamental, ou outro estado de menor energia, é o que pode fornecer informações sobre a sua identidade e concentração. Os resultados dessas medidas são frequentemente expressos por meio de um espectro da emissão de luz, que se refere a um gráfico da radiação emitida em função da frequência ou do comprimento de onda. Os métodos de quimiluminescência são conhecidos pela sua alta sensibilidade. Os limites de detecção típicos estão na faixa de partes por milhão a partes por bilhão ou menores [10].

A quimiluminescência é conhecida por ser uma técnica analítica poderosa, que tem recebido grande atenção na análise ambiental devido a sua alta sensibilidade, rápido tempo de resposta, aparato simples e ampla faixa dinâmica. Os métodos de quimiluminescência desenvolvidos são rápidos, simples e sensíveis, mas ainda requerem alto consumo de reagentes químicos, já que usam sistemas de  $K_2Cr_2O_7$  ou  $KMnO_4$  [14].

### **3.5. MÉTODO ELETROQUÍMICO**

As técnicas eletroquímicas possuem um grande potencial como um método alternativo para medição de DQO porque são altamente sensíveis, eficientes, baratas e de manuseio conveniente [15]. Uma das áreas mais pesquisadas na eletroquímica é o desenvolvimento de eletrodos que são produzidos por meio da modificação química de vários substratos condutores. Tais eletrodos podem, em princípio, ser produzidos para desempenhar várias funções [10].

Portanto, cada vez mais atenção tem sido dada aos métodos eletroquímicos que utilizam diferentes eletrodos. Porém, em muitos casos, a oxidação direta de espécies orgânicas em solução aquosa usando eletrodos de metal ou carbono simples não é possível, porque os altos potenciais elétricos necessários para a oxidação de compostos orgânicos geralmente resultam na oxidação da água [16].

Idealmente, o melhor método para determinação de DQO deve eletro-oxidar os contaminantes orgânicos para transformá-los completamente em dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Para alcançar a oxidação total efetiva de contaminantes orgânicos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  não é uma questão simples. Embora a oxidação alcançada por métodos eletroquímicos desempenhados em alta voltagem seja definitivamente maior do que usando os métodos convencionais, não é possível obter uma alta taxa de eficiência na oxidação.

A abordagem eletroquímica para a oxidação de contaminantes requer eletrodos especiais. Tem sido relatado o desenvolvimento de eletrodos recobertos com filme de óxido de cobalto, eletrodos de diamante dopados com boro, eletrodos contendo óxido de chumbo (II) ( $\text{PbO}$ ), titânio (Ti), óxido de ródio (III) ( $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ) e óxido de prata/óxido de cobre (II) ( $\text{Ag}_2\text{O}/\text{CuO}$ ). É bem conhecido que os eletrodos de metal podem sofrer passivação, o que poderia, por sua vez, desativar o eletrodo, tornando-o defeituoso ou parcialmente insensível. No entanto, essa limitação pode ser superada pela modificação da superfície do eletrodo [17]. A grande vantagem do método eletroquímico é a não utilização de cromo para oxidação. Isso é um grande feito, especialmente devida a alta toxicidade do cromo.

### 3.6. ANÁLISE QUÍMICA POR IMAGENS DIGITAIS

As imagens digitais podem ser facilmente capturadas utilizando aparelhos eletrônicos que empregam sensores para captura de imagens, contidas em aparelhos celulares e máquinas fotográficas digitais. Atualmente, o tratamento das imagens digitais é empregado em diversos ramos da ciência, inclusive em análises químicas. O emprego de imagens como sinais analíticos na química é possível utilizando modelos matemáticos, ou seja, algoritmos que possibilitam a manipulação simultânea de uma grande quantidade de dados. Essa metodologia apresenta vantagens como rapidez, baixo custo e pequena geração de resíduos quando comparada aos métodos titulométricos e espectroscópicos [18].

### 3.7. PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO DE MÉTODOS

Um parâmetro pode ser descrito como um elemento ou característica usado para estabelecer comparações. Neste estudo, foram usados os seguintes parâmetros, que serão definidos a seguir, para comparar os métodos de determinação da DQO reportados na literatura: limite de detecção, interferentes, geração de resíduos, periculosidade e toxicidade, tempo de análise e custos. Os custos com a determinação de DQO serão abordados nos resultados.

#### 3.7.1. Limite de detecção

O limite de detecção (LD) é a menor concentração que pode ser distinguida com um certo nível de confiança, ou seja, é a quantidade mínima de analito que um método ou sistema é capaz de medir. Portanto, é necessário que todo método analítico tenha um limite de detecção [10]. Existem diversos modos de se calcular o LD. Segundo a documento orientativo do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) de validação de métodos (DOQ – CGCRE – 008 – Revisão 9) de junho de 2020, “o método analítico deve ser especificado e o LD para cada analito deve ser expresso nas unidades apropriadas, de acordo com o preconizado no método analítico” [19].

#### 3.7.2. Geração de resíduos

Terminologias como tecnologia limpa, processo limpo, síntese limpa e *Química Verde*, tem se tornado frequente na literatura dos últimos anos e demonstram uma nova conduta química para o aprimoramento de processos com o objetivo de redução na geração de resíduos e efluentes tóxicos, bem como a menor produção de gases indesejáveis ao meio ambiente [20]. A razão pela qual a química assumiu tamanha importância nestas últimas décadas se deve ao fato de que a química se situa no centro de todos os processos que impactam o meio ambiente, afetando setores vitais da economia [21]. Por esse motivo, é desejável a busca por métodos analíticos ecologicamente corretos que sejam capazes de produzir resultados precisos, conforme reconhecido pelos princípios da *Química Verde* [5].

Resíduos perigosos de mercúrio (Hg), cromo (Cr) e prata (Ag) são gerados na análise de DQO pelo método padrão [1]. Com a redução da quantidade de amostra, haverá,

consequentemente, um menor consumo de reagentes e, portanto, uma menor quantidade de geração de resíduo [1].

A redução de volume e toxicidade é o principal objetivo do tratamento de resíduos líquidos perigosos; os processos físico-químicos, biológicos e térmicos são os mecanismos mais utilizados para esse fim [22]. A redução e a precipitação seletiva concentram em resíduos sólidos os íons presentes em resíduos líquidos de DQO, gerando um subproduto que pode ser utilizado nos processos de recuperação/extração de Ag, Hg e Cr [23].

### **3.7.3. Periculosidade e toxicidade**

A periculosidade é a característica apresentada por substâncias que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, pode apresentar: risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices e riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada [24]. A periculosidade das substâncias depende, em geral, dos seguintes fatores: natureza (inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade), concentração, persistência e bioacumulação, mobilidade e degradação [25]. Toxicidade é a propriedade potencial que o agente tóxico possui de provocar, em maior ou menor grau, um efeito adverso em consequência de sua interação com o organismo [21].

Na determinação de DQO, o analista está exposto a substâncias como Hg e Cr (VI). O mercúrio é um metal com elevado potencial tóxico, no organismo ele é altamente reativo, podendo induzir modificações estruturais e funcionais [26]. Cromo no estado hexavalente é altamente tóxico, mutagênico e carcinogênico para homens e animais, causando danos à pele, membranas mucosas e trato respiratório [27]. O uso do ácido sulfúrico na determinação de DQO aumenta a periculosidade da análise, pois essa substância causa queimaduras em contato com a pele ou mucosa. Portanto, a manipulação desses reagentes e exposição do analista a essas substâncias, torna o ensaio perigoso para quem o realiza. Logo, estudos de fontes alternativas para realizar a DQO são de extrema importância. Não só no aspecto ambiental e financeiro, quanto de saúde.

### **3.7.4. Tempo de análise**

O tempo de análise é o somatório do tempo necessário para o preparo da amostra,

determinação e tratamento dos dados. Cada método utilizado para determinação de DQO tem seu tempo de análise baseado nesses itens. A necessidade de digestão, ou não, influencia diretamente no tempo de análise, pois é o que demanda mais tempo para a determinação de DQO. O tempo de digestão é um parâmetro crítico que influencia diretamente na oxidação de substâncias na amostra de água [28].

#### 4. METODOLOGIA

No presente estudo foi feita uma revisão dos dados presentes na literatura sobre a DQO, publicados entre 2017 e 2021. Para o estudo foram feitas pesquisas na base de dados da *Web of Science*, utilizando as seguintes palavras-chaves para a busca: “*Chemical Oxygen Demand*” e “*determination*”. Na realização desta pesquisa foram encontrados diversos resultados qualitativos e quantitativos, precisamente 286 publicações.

O primeiro critério de inclusão foi o ano de publicação do artigo, pois o objetivo da pesquisa foi encontrar inovações para determinação de DQO. Essa busca resultou em um grande número de publicações nos últimos 5 anos, sendo assim não houve a necessidade de novas buscas em anos anteriores a 2017. O tipo de amostra escolhido para este estudo foi de efluentes líquidos e águas superficiais, portanto publicações que realizaram estudos em amostra de outra natureza foram excluídas deste trabalho. O critério mais importante foi avaliar se as publicações tinham como objetivo desenvolver novos métodos analíticos ou modificar métodos já existentes, pois as inovações na metodologia para determinação de DQO eram o maior objetivo do presente estudo.

No final desta busca chegou-se a um total de 20 artigos que se enquadraram nos critérios descritos acima. Cada artigo foi classificado de acordo com o método analítico empregado. Posteriormente, os artigos foram agrupados em relação aos métodos analíticos.

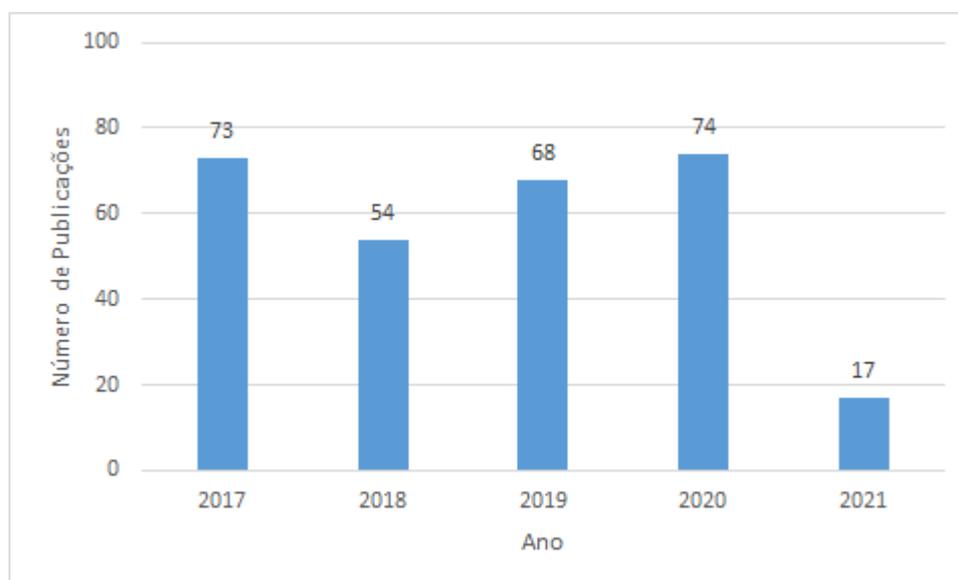
O método de determinação da DQO do *Standard Methods* [1] é o método de referência e mais amplamente empregado, inclusive para a validação de novos métodos, sendo assim, ele foi incluído nessa revisão. Esse é um método consolidado e portanto, os detalhes dele não são discutidos em artigos. As publicações, em geral, trazem informações sobre LD, porém, o *Standard Methods* não expõe essa informação. Por isso, foi consultada uma empresa, a qual solicitou que não fosse identificada, que utiliza os métodos para determinação de DQO do *Standard Methods* em suas análises de rotina, para obtenção dos dados de LD.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. AVALIAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Na Figura 3 são apresentadas as 286 publicações divididas por ano. O alto interesse pelo assunto se mantém constante ao longo dos últimos 5 anos. Foi feita uma análise dessas publicações excluindo aquelas que não tinham como objetivo principal o desenvolvimento de novos métodos analíticos ou modificar métodos já existentes. Após, os artigos remanescentes foram avaliados quanto a natureza da amostra, sendo que somente aqueles que tratavam do desenvolvimento de métodos analíticos de análise de amostras de efluentes líquidos e águas superficiais, foram incluídos. Com isso, chegou-se a um total de 20 artigos que abordam o tema de interesse dessa revisão.

Figura 3 - Gráfico da análise de resultados do número de publicações por ano, nos últimos 5 anos, para as buscas por “Chemical Oxygen Demand” e “Determination” na base de dados da Web of Science.

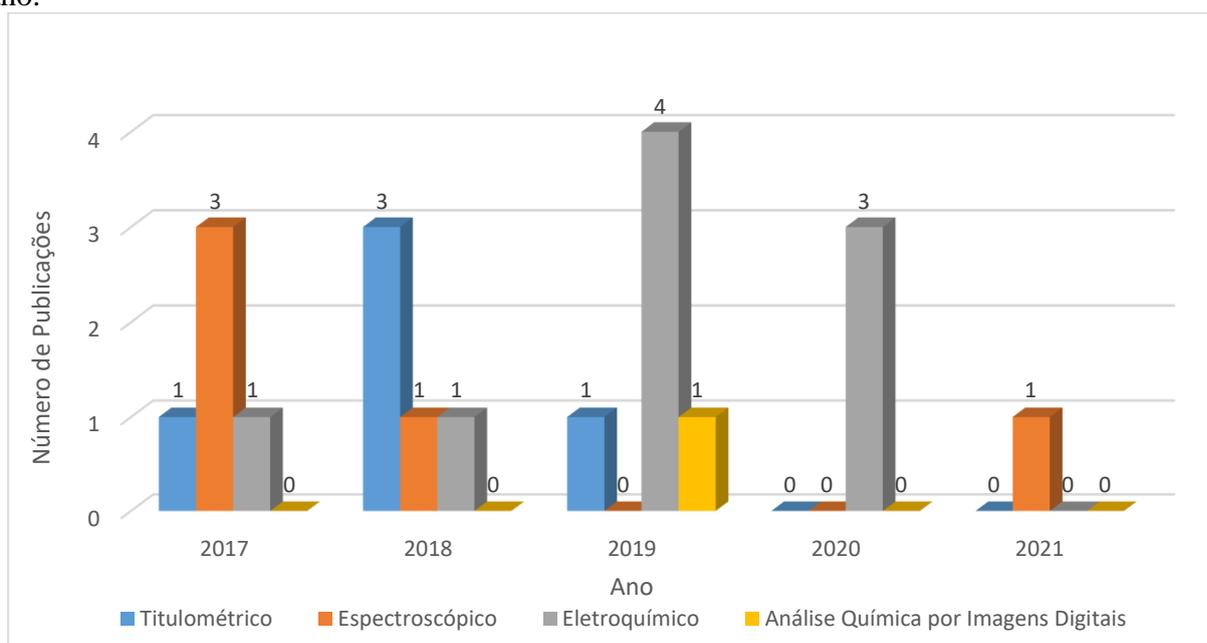


Fonte: adaptado da *Web of Science* (banco de dados). Disponível em <http://apps.webofknowledge.com/> (via Portal Capes). Acesso em: 9 fev. 2021.

Os 20 artigos selecionados para a revisão foram divididos de acordo com o método analítico empregado, sendo eles método titulométrico, espectroscópico, eletroquímico e análise química por imagens digitais. Na Figura 4, é possível observar o número de publicações para cada método analítico por cada ano. Apenas um artigo envolvendo a análise química por imagens digitais se enquadra nos critérios de seleção e foi publicado em 2019. Conforme a Figura 4, em 2017 a maioria

das publicações empregava o método espectroscópico, já em 2018 o número de artigos publicados referentes ao método titulométrico triplicou. O método eletroquímico teve um aumento no número de publicações em 2019, quadruplicando em relação a 2018, que apesar de diminuir em quantidade no ano de 2020, se manteve superior aos outros métodos. O único artigo publicado em 2021, que se enquadra aos critérios aqui estabelecidos, até o presente momento emprega o método espectroscópico.

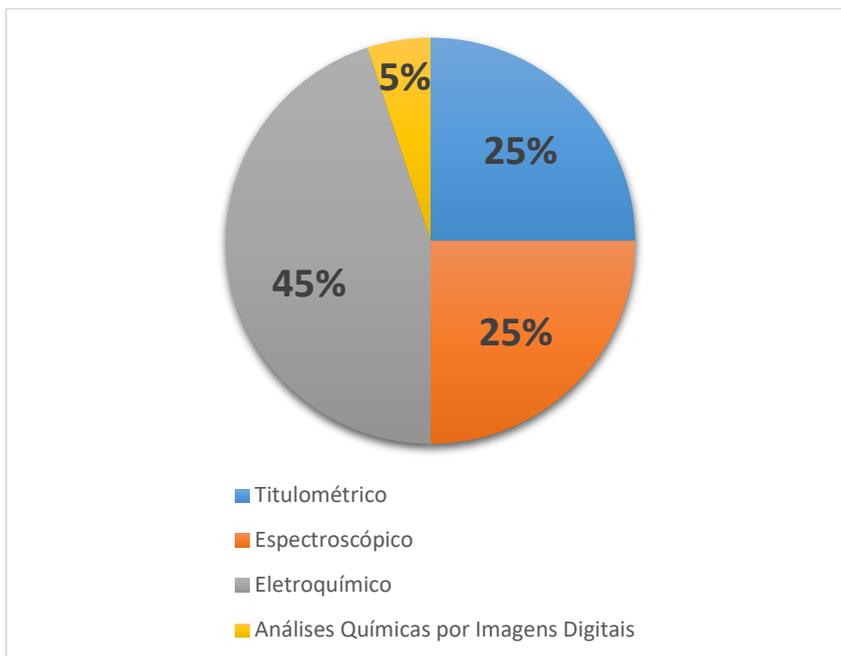
Figura 4 - Gráfico da distribuição do número de publicações de cada método analítico por ano.



Fonte: autora, 2021.

Para uma melhor visualização do número total de publicações de cada método analítico empregado, dentre os 20 artigos finais, a Figura 5 mostra a percentagem de artigos publicados para cada método analítico.

Figura 5 - Gráfico da percentagem de publicações por método analítico empregado.



Fonte: autora, 2021.

O método analítico mais aplicado nos artigos estudados foi o método eletroquímico. Isso pode ser explicado por haver inúmeros tipos de eletrodos diferentes a serem estudados para aplicação na determinação da DQO e por não empregarem a etapa de digestão. Os métodos eletroquímicos geralmente utilizam equipamentos de menor porte, que podem ser transformados em equipamentos portáteis, o que aumenta o interesse por eles devido a crescente procura por alternativas para a determinação de DQO em campo [29, 30] e que aumentem a velocidade da análise/obtenção do resultado.

O único artigo empregando a análise química por imagens digitais [31] explica o valor de 5%, logo após temos os métodos titulométrico e espectroscópico com a mesma percentagem. A menor percentagem de publicações que empregam o método titulométrico deve-se ao fato de ser o método mais estabelecido, dentre os métodos estudados neste trabalho, utilizados na determinação de DQO. Apesar de ser um dos métodos analíticos mais utilizados na determinação de DQO, poucas são as modificações que foram feitas. A Figura 4 corrobora com esta ideia, mostrando que nenhum artigo usando esta metodologia foi publicado nos anos de 2020 e 2021. Dentre os artigos encontrados, algumas das alterações propostas foram em equipamentos [33, 35], na digestão [34] e nos reagentes [32, 36].

Em relação ao método espectroscópico, pode-se dizer que é um método que abrange muitas metodologias diferentes. Portanto, tem muito a ser pesquisado, ou seja, a DQO pode ser

determinada por novos métodos espectroscópicos, como os métodos de quimioluminescência e espectrofotometria de absorção molecular. Isto é confirmado pela análise da Figura 4, que mostra que a única publicação de 2021 emprega o método espectroscópico. Os artigos que utilizam esses métodos buscam, principalmente, diminuir o uso de substâncias perigosas, gerando menos resíduo, e reduzir o tempo de análise.

## 5.2. AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS

A seguir serão discutidos os artigos encontrados nessa revisão, os quais foram separados de acordo com o método analítico empregado, com base nos parâmetros descritos na metodologia. A discussão com relação a custos será feita de forma qualitativa, devido a dificuldade de mensurar o custo de cada método analítico. Os impactos ambientais serão abordados com base na natureza dos reagentes empregados em cada método analítico.

### 5.2.1. Método titulométrico

Na Tabela 3 são apresentados os artigos em que se emprega o método titulométrico, com seu ano de publicação, princípio do método, reagentes e equipamentos utilizados e limite de detecção. Além disso, para comparação, são, também, apresentados os dados do método de referência do *Standard Methods*. Essas informações serão discutidas, a seguir, conforme os parâmetros elencados como críticos, nos Objetivos.

Tabela 3 – Publicações classificadas como método titulométrico, organizadas em relação ao ano de publicação, princípio do método, reagentes e equipamentos e limite de detecção (LD).

Referência	Ano de Publicação	Princípio	Reagentes e Equipamentos	LD (mg L <sup>-1</sup> )
[1]	2017	Método padrão <i>Standard Methods</i> , utilizando K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> com refluxo aberto	HgSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Indicador: Ferroína Titulante: (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sistema de refluxo com aquecimento e condensador	4,92*

[32]	2017	Método titulométrico com refluxo aberto utilizando $\text{KMnSO}_4$ no lugar do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{MnSO}_4$ $\text{KMnSO}_4$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{AgNO}_3$ $\text{Al(OH)}_3$ Indicador: Ferroína Titulante: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2$ Sistema de refluxo com aquecimento e condensador	-
[33]	2018	Titulação fotométrica com injeção em micro-fluxo	$\text{HgSO}_4$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Indicador: Ferroína Titulante: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2$ Sistema de titulação de micro-fluxo	-
[34]	2018	Método do $\text{KMnSO}_4$ com modificação no aparelho de digestão de amostra	$\text{KMnSO}_4$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ Indicador: solução de amido Titulante: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Copo de vidro borossilicato de 100 mL sem bico e vidro de relógio borossilicato em banho-maria	0,18
[35]	2018	Digestão assistida por micro-ondas	$\text{KMnSO}_4$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ Titulante: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2$ Micro-ondas com display digital titulador potenciométrico automático Eletrodo de referência de calomelano Eletrodo de Pt	0,33
[36]	2019	Uso do Dihidrogênio Fosfato de Manganês (II) $[\text{Mn(H}_2\text{PO}_4)_2]$ como catalisador	$\text{H}_3\text{PO}_4$ $\text{HgSO}_4$ $\text{Mn(H}_2\text{PO}_4)_2$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Indicador: Ferroína Titulante: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2$ Sistema de refluxo com aquecimento e condensador	-

Fonte: autora, 2021.

\* Valor de LD informado pela empresa consultada.

Apesar de nem todos os artigos apresentarem o limite de detecção, observa-se que os LD encontrados são baixos. O valor de LD mais alto foi o informado pela empresa consultada, mas

ainda assim é um valor bem baixo comparado a legislação [9]. O uso de reagentes potencialmente nocivos ou tóxicos, como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HgSO}_4$  e  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  são perigosos para os analistas quando manipulados. Na maioria dos métodos titulométricos, é utilizado uma grande quantidade desses reagentes tóxicos, sendo esta uma grande desvantagem do método. No trabalho de Kolb, Bahadir e Teichgräber (2017) [32] chega-se a utilizar 10 vezes mais  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , substância altamente perigosa ao ser manipulada pelo analista, que no método padrão. Porém, no trabalho de Rho *et al.* (2018) [34], a modificação na capacidade volumétrica do aparelho de digestão da amostra diminui a quantidade de reagentes usados, sua maior vantagem perante os outros artigos titulométricos.

O custo do método titulométrico é elevado pela quantidade de reagentes utilizados e, conseqüentemente, pelo gasto com o tratamento de resíduos. Dentre as 5 publicações classificadas como método titulométrico, 3 artigos são por métodos clássicos e 2 são por métodos instrumentais, o que afeta diretamente nos custos de implementação do método. A maioria das metodologias utiliza apenas vidrarias de métodos clássicos, como buretas, pipetas, condensadores e chapas de aquecimento. Porém, os trabalhos de Cao *et al.* (2018)[35] e Zhang *et al.* (2018)[33] utilizam equipamentos instrumentais que encarecem o valor da análise. Na titulação potenciométrica não há necessidade do uso de indicador, porém, o equipamento é muito mais caro que um indicador. Portanto, comparando o método de análise, o custo do método titulométrico vai depender se a metodologia utiliza método clássico ou instrumental.

O tempo de análise é alto, principalmente pela necessidade de digestão, que normalmente é de 2 horas. A utilização de várias soluções contribui para o aumento do tempo de análise, uma vez que, precisa-se de um tempo específico para a preparação das soluções. Assim como a preparação da amostra para ser digerida também requer tempo. Após o resfriamento da amostra, que demora no mínimo 30 minutos, a titulação em si, necessita de muito cuidado para ser realizada, levando-se cerca de 5 a 10 minutos para sua execução. Por isso, o trabalho de Rao *et al.* (2019) [36], propõe o uso do  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  como catalisador, que no método padrão é o  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , para reduzir o tempo de digestão.

### 5.2.2. Método espectroscópico

A partir das informações de cada publicação estudada e seguindo os parâmetros de avaliação foram analisados os artigos abordando o método espectroscópico (Tabela 4). Os dados do método de referência do *Standard Methods* foram apresentados para fins de comparação.

Tabela 4 - Publicações classificadas como método espectroscópico em relação ao ano de publicação, princípio do método, reagentes e equipamentos e limite de detecção (LD).

Referência	Ano de Publicação	Princípio	Reagentes e Equipamentos	LD (mg L <sup>-1</sup> )
[1]	2017	Método colorimétrico padrão de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> com refluxo fechado seguido de leitura no espectrofotômetro	HgSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Bloco digestor	-
[37]	2017	Método DQO de 3 etapas: onde o excesso de pirogalol(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ) após a digestão é medido pela reação de quimioluminescência com permanganato	KMnSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Conjunto experimental de injeção em fluxo Detector de fotodiôdo	0,082
[38]	2017	Método DQO em 3 etapas: K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> como reagente oxidante reação do composto orgânico com KMnSO <sub>4</sub> foi detectado por quimioluminescência	KMnSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Detector de quimioluminescência	0,083
[39]	2017	Uso de peróxido de hidrogênio como agente oxidante para substituir o cromo (VI) com digestão de 1 hora sob radiação UV para decompor o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e reduzir o tempo de reação	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HgSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Lâmpada UV	-
[40]	2018	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) usando papel filtro	Papel filtro Laser refletido entre 2 espelhos para gerar plasma	3,908
[41]	2021	Adaptação de micro volume do método de refluxo fechado do <i>Standard Methods</i>	HgSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Bloco digestor	-

Fonte: autora, 2021.

O limite de detecção não foi abordado em todos os artigos, mas os valores de LD encontrados são distintos, de 0,082 a 3,908 mg L<sup>-1</sup>, o que comprova a grande variedade de metodologias pertencentes a esse método, como citado anteriormente. Ainda assim, a maioria dos artigos apresentam baixo valor de LD em relação a legislação vigente [9]. O método colorimétrico padrão, se destaca por usar uma quantidade significativamente menor de reagentes e amostra do que o método titulométrico padrão [1]. Sendo assim a geração de resíduos, comparando esses dois métodos, é de mais de 20 vezes menor no método colorimétrico. Essa quantidade de reagente

utilizada é geralmente baixa, portanto, a geração de resíduo também é baixa, não só para o método colorimétrico, mas também pode-se considerar isso para os métodos espectroscópicos em geral. Conseqüentemente, a manipulação de menor quantidade de reagentes tende a reduzir a exposição do analista a substâncias tóxicas e perigosas. Portanto, as maiores vantagens dos métodos espectroscópicos são a diminuição da geração de resíduos e exposição do analista.

O custo de reagentes é menor, porém, o valor dos equipamentos é mais elevado. Bloco digestor de DQO, espectrofotômetros em geral, células de quimioluminescência e lâmpadas diversas possuem maior custo de aquisição, inclusive de manutenção, do que os equipamentos dos métodos clássicos. Entretanto, o gasto com tratamento de resíduos é bem menor que no método titulométrico.

Assim como no método titulométrico, o método colorimétrico necessita de digestão, preparação de soluções e preparação da amostra para ser digerida. Porém, após a digestão e resfriamento da amostra, a leitura no espectrofotômetro é muito mais rápida, conseqüentemente, consegue-se analisar um maior número de amostras. Nas outras metodologias pertencentes ao método espectroscópico também há a necessidade de digestão. Em geral cada metodologia utiliza um tempo de digestão diferente. O único caso que não utiliza a digestão é o do trabalho de Ye *et al.* (2018) [40], onde um papel filtro é imerso na amostra, retira-se e aguarda-se até que ele esteja semi-seco, após, é emitido um feixe de laser sobre o papel gerando um plasma, e então o espectrômetro ligado a um computador coleta os dados espectrais. O método proposto por Ye *et al.* (2018) [41] é muito mais vantajoso em relação aos demais métodos espectroscópicos por não requerer a digestão, gerando menos resíduos e sendo mais rápido. Portanto, a necessidade ou não de digestão da amostra é a maior influenciadora no tempo de análise.

### 5.2.3. Método eletroquímico

Os artigos que empregam o método eletroquímico com seu ano de publicação, princípio do método, reagentes e equipamentos utilizados e limite de detecção estão descritos na Tabela 5. A partir dessas informações, os parâmetros de avaliação e comparação foram analisados.

Tabela 5 - Publicações classificadas como método eletroquímico em relação ao ano de publicação,

princípio do método, reagentes e equipamentos e limite de detecção (LD).

Referência	Ano de Publicação	Princípio	Reagentes e Equipamentos	LD (mg L <sup>-1</sup> )
[6]	2017	Eletrodo de carbono vítreo modificado com nano-Cu	NaOH Eletrodo: pasta de alumina, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, filme de Cu CuSO <sub>4</sub> NaClO <sub>4</sub> Potenciostato/galvanostato	1,7
[16]	2018	Eletrodos modificados de nano-Cu	NaOH Eletrodo: CuSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , filme de nano-Cu Potenciostato/galvanostato	1,07
[29]	2019	Eletrodo 3D Au-NPs/TNTAs/Ti	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Eletrodo: malhas e fios de Ti, HF, HNO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH e CH <sub>3</sub> (CO)CH <sub>3</sub> e nanopartículas de Au Sensor fotoeletroquímico	0,18
[17]	2019	Eletrodo CuONf/Cu modificado (eletrodo de CuO/Cu coberto com um filme de Nafion)	Eletrodo: Cu, NaOH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, DMF, Nafion Potenciostato	2,11
[2]	2019	Eletrodo de nanofio (NWE) CuO/Cu auto-suportado (CuO/CuNWE) usando voltametria cíclica	Eletrodo: nanofios de Cu, Cu(OH) <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , Estação de trabalho eletroquímica	2,3
[30]	2019	Sensor fotoeletroquímico com base no transistor de efeito de campo usando uma porta estendida com matrizes de nanotubos de TiO <sub>2</sub> 3D	Eletrodo: malha de titânio, nanotubos de TiO <sub>2</sub> 3D, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>3</sub> (CO)CH <sub>3</sub> , HF, HNO <sub>3</sub> Célula fotoeletroquímica	0,12
[42]	2020	Sensor fotoquimiorresistor produzido por m-BiVO <sub>4</sub> depositado em uma superfície de vidro FTO	Eletrodo: m-BiVO <sub>4</sub> , Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O, HNO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> OH, vidro FTO	0,05
[43]	2020	Eletrodo modificado de Ni NPs/UGO	NaOH, Fe(CN) <sub>6</sub> , Eletrodo: Flocos de GO, Nafion, nanopartículas de Ni Estação de trabalho eletroquímica	0,02

[44]	2020	Eletrodo FTO/WO <sub>3</sub> /BiVO <sub>4</sub>	Eletrodo: SnO <sub>2</sub> dopado com F, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>3</sub> (CO)CH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , WO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , VOSO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> COONa Célula fotoeletrocatalítica	-
------	------	---	--	---

Fonte: autora, 2021.

O LD dos artigos citados na Tabela 5, variam entre 0,02 e 2,3 mg L<sup>-1</sup>, onde apenas um artigo não informa o LD. Porém, a maioria dos artigos possui um LD menor que 2 mg L<sup>-1</sup>, considerados limites de detecção baixos. O trabalho de Huang *et al.* (2019) [2] apresenta o maior LD dentre os artigos de eletroquímica estudados. Mesmo assim, esses valores se encontram bem abaixo da legislação e os autores relatam uma excelente correlação entre os valores de DQO obtido pelo método proposto e o método padrão de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, mostrando grande potencial para aplicação prática no controle da poluição da água.

Os reagentes usados variam conforme o eletrodo proposto, mas a maioria das metodologias foram criadas para a diminuição ou troca das substâncias tóxicas e perigosas, diminuindo os riscos do analista. Dessa forma, só é necessário preparar o eletrodo uma vez, ou seja, o analista só se expõe aos reagentes ao fazer a preparação do eletrodo. Pensando num modelo de eletrodo que venha a ser produzido em larga escala e comercializado, a exposição do analista será drasticamente reduzida.

Para a preparação de um eletrodo não é necessário grandes quantidades de reagentes, portanto, a geração de resíduos é a menor entre os métodos estudados. Sendo assim, o custo com os reagentes não deveria ser elevado, porém, algumas das substâncias utilizadas nesses eletrodos são de alto custo, como o ouro [29]. A instrumentação desse método também depende do material utilizado na preparação do eletrodo. Algumas metodologias possuem um custo elevado, devido a necessidade de eletrodo de referência, contra eletrodo [17] e potenciostato ou galvanostato [6, 16, 17]. Após o eletrodo pronto, a análise se torna muito rápida, sem a necessidade de digestão. A portabilidade para análise em campo é a maior vantagem desse método, já que a instrumentação, normalmente, é pequena e de fácil portabilidade.

#### 5.2.4. Análise química por imagens digitais

Apenas um artigo é descrito como análise química por imagens digitais (Tabela 6). De maneira similar as outras seções será abordada uma comparação com os conhecidos métodos

frente a esse descrito.

Tabela 6 – Publicação classificada como análise química por imagens digitais em relação ao ano de publicação, princípio do método, reagentes e equipamentos e limite de detecção (LD).

Referência	Ano de Publicação	Princípio	Reagentes e Equipamentos	LD (mg L <sup>-1</sup> )
[31]	2019	Processamento de imagens RGB combinado com ferramentas quimiométricas	AgNO <sub>3</sub> NaOH Ácido Peracético Glicerol Polivinilpirrolidona HCl Câmera digital	46,4

Fonte: autora, 2021.

O LD dessa metodologia é bem alto quando comparado com o dos outros métodos estudados, sendo essa sua principal desvantagem. Entretanto, considerando-se as Tabelas 1 e 2 da legislação [9], um valor de LD de 150 mg L<sup>-1</sup>, já é aceitável. Essa metodologia é vantajosa em relação a geração de resíduos e a simplicidade do método. O papel filtro é imerso na amostra e seco em temperatura ambiente. Esse processo leva em geral 15 minutos. Após, uma foto é tirada do papel filtro com o uso de uma câmera digital e os dados exportados e tratados em um computador. Já existem aplicativos [45] que capturam a imagem e as tratam, precisando apenas gerar um modelo matemático a partir de amostras analisadas pelo método padrão.

Essa análise produz, conseqüentemente, apenas resíduos sólidos, pois os reagentes ficam no papel, que possuem maior facilidade para o tratamento. Outra vantagem é o tempo de análise, já que essa metodologia não necessita de digestão, nem preparação de muitas soluções, apenas o preparo do papel filtro que deve ser trocado a cada amostra. Portanto, o custo com tratamento de resíduos é extremamente baixo e a pouca quantidade de reagentes necessário para reproduzir essa metodologia também é atrativa em relação ao baixo custo. A análise química por imagens digitais tem uma boa recuperação quando comparada ao método padrão, mostrando ser o melhor método pelo custo, versatilidade e pela possibilidade de ser portátil.

#### 5.2.5. Comparação entre os métodos reportados para a determinação da DQO

Todos os métodos avaliados apresentaram LD satisfatórios em relação a legislação brasileira [9]. A maior diferença está nos tipos e quantidades de reagentes, onde os métodos titulométricos e espectrométricos são os que utilizam os reagentes mais tóxicos e perigosos. Entretanto, os métodos titulométricos são os que consomem uma maior quantidade de reagentes e,

por conseguinte, são os que geram a maior quantidade de resíduos. Já os métodos eletroquímicos quase não usam substâncias de alta periculosidade e toxicidade e, quando isso ocorre, é apenas na preparação do eletrodo. Ainda assim, a análise química por imagens digitais é superior aos outros métodos, mesmo sendo a que apresenta maior LD, pois o seu resíduo é sólido, tornando-o o mais ecologicamente correto dentre os métodos estudados. Os métodos que necessitam de digestão para a preparação da amostra, métodos titulométricos e espectroscópicos, são os que apresentam maior tempo de análise. O uso de eletrodos no método eletroquímico, diminui drasticamente o tempo de análise, inclusive, é possível realizar a análise em campo. O custo com os métodos depende de vários fatores: quantidade e custo de reagentes, tempo de análise e instrumentação. O método eletroquímico possui um baixo custo comparado aos métodos titulométricos e espectrométricos; apesar da instrumentação mais cara, a quantidade de reagentes usados é muito baixa, não necessitando de muitos gastos com a recuperação ou descarte dos resíduos e, também com o curto tempo de análise é possível determinar DQO em um maior número de amostras. Porém, a análise química por imagens digitais possui vantagens em quase todos os parâmetros estudados, necessitando de pouco tempo de análise, baixo custo e baixo consumo de reagentes.

## 6. CONCLUSÕES

A DQO é uma importante medição para o tratamento de efluentes e águas de superfície. Existem diversas técnicas para determinação da DQO. Assim, demonstrou-se que a determinação da DQO pode ser feita utilizando-se técnicas analíticas com diferentes princípios e que possuem diferentes vantagens e desvantagens. Cerca de 20 artigos foram analisados por suas metodologias, e todos apresentaram pontos positivos e negativos. No entanto, dentre os métodos aqui avaliados, o mais vantajoso é o que utiliza análise por imagens digitais, mesmo sendo o que método mais recente que apresenta apenas uma publicação, pois é o que apresenta menor periculosidade, utiliza menor quantidade de reagentes e, por consequência, gera menos resíduos, sendo o de menor custo e mais prático. Considerando-se a substituição de câmera digital e computador, para aquisição e tratamento das imagens, por um *smartphone*, o método poderá, facilmente, ser adaptado para ser empregado em análises *in loco*.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2017.
- [2] HUANG, X. *et al.* A Self-Supported CuO/Cu Nanowire Electrode as Highly Efficient Sensor for COD Measurement. **Molecules**, v. 24, n. 17, p. 3132, 28 ago. 2019.
- [3] HUE, D. T. K. *et al.* A 3-step chemiluminescence method for chemical oxygen demand measurement with dichromate oxidizing reagent. **Anal. Methods**, v. 9, n. 39, p. 5797–5805, 2017.
- [4] BARBOSA, D. N. R.; VARGAS, R. R. Estudo Comparativo Da DBO e DQO em Amostras de Águas Superficiais na Microbacia Cubas. **Revista Educação–UNG-Ser**, Guarulhos, SP, v. 11, n. 3, p. 53, 2017.
- [5] QUINTANA, G. *et al.* The Dichromate Method versus the Photoelectrochemical Method: the Synergistic Influence of Turbidity and Chlorides on Chemical Oxygen Demand Analysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 490-498, mar. 2018.
- [6] BADR, I. H. A. *et al.* Sensitive and Green Method for Determination of Chemical Oxygen Demand Using a Nano-copper Based Electrochemical Sensor. **Electroanalysis**, v. 29, n. 10, p. 2401–2409, out. 2017.
- [7] BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Resolução nº 357**. Brasília, DF, 17 mar. 2005.
- [8] BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Resolução nº 430**. Brasília, DF, 13 mai. 2011.
- [9] BRASIL. Conselho Estadual do Meio Ambiente-CONSEMA. **Resolução nº 355**. Porto Alegre, RS, 13 jul. 2017.
- [10] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**: Tradução da 9ª edição norte-americana. Cengage Learning Brasil, 2015.[11] MATOS, S. P. D. Técnicas de análise química - métodos clássicos e instrumentais. 1 ed. Editora Saraiva, 2015.
- [12] ZUCCARI, M. L. **A digestão pelo calor de diluição e a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes**. 1996. 89 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas, 1996.
- [13] WISKUR, S. L.; ANSLYN, E. V. Using a Synthetic Receptor to Create an Optical-Sensing Ensemble for a Class of Analytes: A Colorimetric Assay for the Aging of Scotch. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 41, p. 10109–10110, out. 2001.
- [14] ZHAO, Y. *et al.* An environment-friendly device for rapid determination of chemical oxygen demand in waters based on ozone-induced chemiluminescence technology. **Analytical Methods**, v. 11, n. 12, p. 1707–1714, 2019.
- [15] ZHANG, Z.; CHANG, X.; CHEN, A. Determination of chemical oxygen demand based on photoelectrocatalysis of nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes. **Sens. Actuat. B-Chem**, v. 223, p. 664–670,

2016.

[16] HASSAN, H. H. et al. Low cost chemical oxygen demand sensor based on electrodeposited nano-copper film. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 2, p. 171–180, fev. 2018.

[17] CARCHI, T. et al. A Nafion Film Cover to Enhance the Analytical Performance of the CuO/Cu Electrochemical Sensor for Determination of Chemical Oxygen Demand. **Sensors**, v. 19, n. 3, p. 669, 6 fev. 2019.

[18] DAMASCENO, D. *et al.* Multivariate Image Analysis in Chemistry: pH Measurements of Drinking Water. **Química Nova**, vol. 38, n. 6, p. 836-841, 2015.

[19] INMETRO (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA). Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos. Coordenação Geral de Acreditação: DOQ-CGCRE-008, revisão 09, jun. 2020.

[20] SANSEVERINO, A. M. Síntese Orgânica Limpa. **Química Nova**, vol. 23, n. 1, p. 102-107, 2000.

[21] Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Química verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília, DF, 2010.

[22] MÁRQUEZ, F. **Manejo Seguro de Resíduos Peligrosos**. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Chile, 2004.

[23] MANUNGA, T. *et al.* Tratamiento de residuos de DQO generados en laboratorios de análisis ambientales. **Ing. Investig.**, Bogotá, v. 30, n. 2, p. 87-95, Aug. 2010.

[24] ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). Resíduos Sólidos: classificação, **NBR 10.004**, Rio de Janeiro, 2004.

[25] PROIN/CAPES; UNESP/IGCE. **Material Didático: arquivos de transparências**. Rio Claro: Departamento de Geologia Aplicada, 1999.

[26] FIGUEREDO, F. G. *et al.* Avaliação do Potencial Citoprotetor contra o Efeito Tóxico do Cloreto de Mercúrio e Antioxidante de *Lygodium venustum* SW. **Interfaces**, v. 3, n. 9, 2015.

[27] FUCK, W. F. **Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

[28] CHEN, X. *et al.* Determination of Chemical Oxygen Demand in Water Samples Using Gas-phase Molecular Absorption Spectrometry. **Analytical Sciences**, v. 36, n. 7, p. 841–846, 10 jul. 2020.

[29] SI, H.; ZHANG, X.; LIN, S. A Simple Flow Injection Sensing System for the Real-Time On-Line Determination of Chemical Oxygen Demand Based on 3D Au-NPs/TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays. **Frontiers in Materials**, v. 6, p. 238, 4 out. 2019.

[30] SI, H. *et al.* A real-time on-line photoelectrochemical sensor toward chemical oxygen demand determination based on field-effect transistor using an extended gate with 3D TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 289, p. 106–113, jun. 2019.

- [31] NÓBREGA, E. T. D. *et al.* A low-cost sensor based on silver nanoparticles for determining chemical oxygen demand in wastewater *via* image processing analysis. **Analytical Methods**, v. 11, n. 43, p. 5577–5583, 2019.
- [32] KOLB, M.; BAHADIR, M.; TEICHGRÄBER, B. Determination of chemical oxygen demand (COD) using an alternative wet chemical method free of mercury and dichromate. **Water Research**, v. 122, p. 645–654, out. 2017.
- [33] ZHANG, H. *et al.* New intelligent photometric titration system and its method for constructing chemical oxygen demand based on micro-flow injection. **Microchemical Journal**, v. 143, p. 292–304, dez. 2018.
- [34] RHO, T. *et al.* Optimization of Chemical Oxygen Demand Determination in Seawater Samples Using the Alkaline Potassium Permanganate Method. **Ocean Science Journal**, v. 53, n. 4, p. 611–619, dez. 2018.
- [35] CAO, X. *et al.* A rapid potentiometric titration method for measuring low-level chemical oxygen demand in organic wastewater containing synthetic phenothiazine dyes. **Analytical Methods**, v. 10, n. 16, p. 1902–1910, 2018.
- [36] RAO, S. N. *et al.* Oxidation of Organics using  $Mn(H_2PO_4)_2$  as a Catalyst for Rapid Determination of COD of Industrial Saline Effluents. **Materials Today**, v. 15, p. 638 – 644, 2019.
- [37] HUE, D. T. K. *et al.* A 3-Step Chemiluminescence Method for Chemical Oxygen Demand Measurement. **The Japan Society for Analytical Chemistry**, v. 33, 2017.
- [38] HUE, D. T. K. *et al.* A 3-step chemiluminescence method for chemical oxygen demand measurement with dichromate oxidizing reagent. **Anal. Methods**, v. 9, n. 39, p. 5797–5805, 2017.
- [39] CARBAJAL-PALACIOS, P. *et al.* A Greener UV and Peroxide-Based Chemical Oxygen Demand Test. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 8, p. 313, ago. 2017.
- [40] YE, S. *et al.* Rapid determination of water COD using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with partial least-squares and random forest. **Analytical Methods**, v. 10, n. 40, p. 4879–4885, 2018.
- [41] FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, ESTADO DE MÉXICO, MÉXICO *et al.* La demanda química de oxígeno con el procedimiento APHA/AWWA/WEF 5220 D para rango alto adaptado a microescala. **Tecnología y ciencias del agua**, v. 12, n. 1, p. 113–132, 1 jan. 2021.
- [42] ALVES, N. A. *et al.* Photochemiresistor Sensor Development Based on a Bismuth Vanadate Type Semiconductor for Determination of Chemical Oxygen Demand. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 16, p. 18723–18729, 22 abr. 2020.
- [43] LI, X. *et al.* Graphene oxide orientated by a magnetic field and application in sensitive detection of chemical oxygen demand. **Analytica Chimica Acta**, v. 1122, p. 31–38, jul. 2020.
- [44] KANGKUN, N.; PONCHIO, C. Photoelectrodeposition of  $BiVO_4$  layer on FTO/ $WO_3$  photoanodes for highly efficient photoelectrocatalytic chemical oxygen demand sensor applications. **Applied Surface Science**, v. 526, p. 146686, out. 2020.

[45] RADTKE, J. F.; MARTINS, J. S.; MACHADO, E. L. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) em Efluentes a partir da Aquisição de Imagens Digitais utilizando *Smartphone*. **Jovens Pesquisadores**, v. 9, n. 1, p. 21-34, 2019.