



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA

THIAGO TEIXEIRA DA SILVA

**OTIMIZAÇÃO DA ANÁLISE DE NITROGÊNIO AMONÍACAL EM ÁGUAS DE
RESERVATÓRIOS E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO**

FORTALEZA

2016

THIAGO TEIXEIRA DA SILVA

OTIMIZAÇÃO DA ANÁLISE DE NITROGÊNIO AMONÍACAL EM ÁGUAS DE
RESERVATÓRIOS E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

Monografia apresentada ao Curso de Química
do Departamento de Química da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Profa. Dr^a. Helena Becker.

FORTALEZA

2016

S584o

Silva, Thiago Teixeira da.

Otimização da análise de nitrogênio amoniacal em águas de reservatórios e caracterização do resíduo / Thiago Teixeira da Silva. – 2016.

37 f. : il. color.

Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Bacharelado em Química, Fortaleza, 2016.

Orientação: Profa. Dra. Helena Becker.

1. Nitrogênio amoniacal. 2. Fenóis. 3. Berthelot. I. Título.

CDD 540

THIAGO TEIXEIRA DA SILVA

OTIMIZAÇÃO DA ANÁLISE DE NITROGÊNIO AMONICAL EM ÁGUAS DE
RESERVATÓRIOS E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

Monografia submetida à Coordenação do
Curso de Química Bacharelado da
Universidade Federal do Ceará, como requisito
parcial à obtenção do grau de Bacharel em
Química.

Aprovada em: 04/02/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr.^a ~~Helena~~ Becker (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Prof. Dr.^a Simone da Silveira Sá Borges
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Prof. Dr. Ruth Maria Bonfim Vidal
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por todas as bênçãos recebidas.

A meus pais Reinaldo Gomes da Silva e Roseane Teixeira da Silva, por me amarem, educarem e apoiarem em minhas decisões.

A minha namorada e futura esposa Marianna de Andrade Saraiva, pelo amor, carinho, respeito e companhia que só ela pode transmitir a minha vida, além de incentivar minha “criança interior”.

Aos meus irmãos Matheus Teixeira e Fellipe Teixeira, por me fazerem feliz brincando e conversando “besteiras” juntos.

A Prof. Dr^a. Helena Becker, pela excelente orientação nesse trabalho e na vida como cidadão e futuro químico.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr^a. Simone da Silveira Sá Borges e Prof. Dr^a. Ruth Maria Bonfim Vidal por terem aceitado esse convite, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos professores da graduação que fizeram parte direta e indiretamente do meu aprendizado e da minha formação profissional, em especial ao professor Luiz Lopes (Luizinho) por acreditar em mim e me auxiliar a prosseguir minha formação acadêmica.

A minha amiga e coorientadora Juliana Monteiro, pela imensa ajuda, paciência e diversão que me proporcionou em todas as etapas da produção deste trabalho.

A todos meus amigos de graduação, em especial a Francisco Wagner e Marcos Vinícius pelos diversos momentos juntos de estudo, “zoeira” e preocupação com provas.

Aos bolsistas e voluntários do LAQUIM: Clara, Edvânia, Catarina, Larissa, Samuel, Erivelton e Ádila, por muitas risadas, muitos conselhos e muita dedicação em trabalhar e ajudar o outro.

Aos meus amigos da carona pela alegria que transmitem todas as manhãs.

A Marvel, por me proporcionar momentos incríveis durante minha graduação e me tornar um herói.

A Universidade Federal do Ceará por todo aprendizado recebido dentro e fora das salas de aula durante esses primeiros 4 anos.

“Não há sentido em ser crescido se você não pode ser infantil às vezes.”

Doctor Who

RESUMO

A análise de nitrogênio amoniacal, segundo reação de Berthelot, apresenta a problemática do uso de fenol, composto que se acumula em organismos e pode trazer malefícios a saúde. Decorrente disto, os resíduos gerados dessa análise comumente são armazenados para que não sejam despejados indevidamente. Esse trabalho planeja otimizar por redução da produção de resíduo e por redução do uso do fenol, além de caracterizar o resíduo. Utilizando a metodologia de Berthelot, foi proposto reduzir proporcionalmente a análise para gerar menos resíduo, além de propor utilizar quantidades variadas de fenol para comparar os resultados. Quanto a caracterização, foram medidos alguns parâmetros semanalmente para caracterizar o resíduo. Os resultados indicaram redução de 60% no volume gerado. Também apresentaram uma situação de máxima absorvância em 640 nm ao variar a quantidade de fenol para 2 mL. Além disso, de acordo com metodologia de Koroleff, o uso de 0,08 mL de fenol geraria um resíduo com concentração de fenol muito inferior ao procedimento original, sendo essa análise agora realizada em 683 nm e testes comparativos com a metodologia original mostraram que a otimização foi eficiente, gerando ao final $0,7 \text{ g L}^{-1}$ de fenol (redução de 79,1% do procedimento original). O estudo da caracterização indicou a diminuição do pH, do fenol total e da absorvância em 640 nm com o passar do tempo, enquanto o DQO manteve-se praticamente constante nesse período. Com esse trabalho pode-se estudar e determinar maneiras de quantificar $\text{NH}_{3,4}$ com produção menor do resíduo e concentração reduzida de fenol nestes. A caracterização apresentou comportamento dos parâmetros no resíduo, fornecendo informações para futuro tratamento.

Palavras-chave: Berthelot. Fenol. Miniaturização.

ABSTRACT

The ammonia nitrogen analysis, according to reaction of Berthelot, presents the problem of phenol use, compound that accumulates in organisms and can bring harm to health. Arising from this, the waste generated from this analysis are commonly stored so they are not dumped improperly. This work plan to optimize by reducing the production of waste and by reducing the use of phenol, and characterize the waste. Using the Berthelot method has been proposed to reduce proportionally the analysis to generate less waste, and to propose using varying amounts of phenol to compare the results. The characterization, some parameters were measured weekly for characterize the residue. The results indicated a 60% reduction in the generated volume. Also showed a situation of maximum absorbance at 640 nm by varying the amount of phenol to 2 ml. Furthermore, according to Koroleff methodology, the use of 0,08 mL of phenol generate a residue having much lower phenol concentration of the original procedure and is now held in this analysis 683 nm and comparative tests with the original methodology showed that It was efficient optimization, generating at the end 0,7 g L⁻¹ of phenol (79,1% reduction from the original procedure). The study of the characterization indicated a decrease in pH, the total phenol and the absorbance at 640 nm with the passage of time, while the COD remained virtually constant during this period. With this work can be studied and determine ways to quantify NH_{3,4} with lower production of waste and reduced phenol concentration in these. The characterization presented behavior of parameters in waste, providing information for future treatment.

Keywords: Berthelot. Phenol. Miniaturization.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	Análise de nitrogênio amoniacal	13
2.2	Fenol	14
2.3	Breve histórico do uso de fenol na análise de nitrogênio amoniacal	15
2.4	Estudo do resíduo da análise de nitrogênio amoniacal	16
2.4.1	<i>pH</i>	16
2.4.2	<i>Fenol total</i>	16
2.4.3	<i>Demanda química de oxigênio</i>	17
3	OBJETIVOS	17
3.1	Objetivos gerais	17
3.2	Objetivos específicos	17
4	METODOLOGIA	18
4.1	Reagentes e equipamento	18
4.2	Análise de nitrogênio amoniacal e otimização por redução de volume	18
4.3	Otimização por redução do uso de fenol	19
4.4	Elaboração dos resíduos real e sintético	19
4.4.1	<i>Resíduo Real (RR)</i>	19
4.4.2	<i>Resíduo Sintético (RS)</i>	19
4.5	Caracterização dos resíduos	20
4.5.1	<i>pH</i>	20
4.5.2	<i>Absorbância em 640 nm</i>	20
4.5.3	<i>Fenol total</i>	20
4.5.4	<i>Varredura UV-VIS</i>	21
4.5.5	<i>Demanda química de oxigênio</i>	21
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1	Otimização da análise de nitrogênio amoniacal	22
5.1.1	<i>Otimização por miniaturização</i>	22
5.1.2	<i>Otimização por redução do uso de fenol</i>	22
5.2	Análise comparativa da metodologia original e da otimizada	27
5.3	Caracterização dos resíduos	28

5.3.1	<i>pH</i>	28
5.3.2	<i>Fenol total</i>	30
5.3.3	<i>Demanda química de oxigênio</i>	33
6	CONCLUSÃO	35
7	REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

O nitrogênio é o elemento mais abundante na atmosfera do planeta compondo 78% desta (CHAGAS, 2007). Apresenta-se na biosfera sob diversas formas inorgânicas (NO_3^- , NO_2^- , NH_3 , NH_4^+), além das formas orgânicas.

A amônia (NH_3) é um composto largamente usado pelas indústrias, sendo utilizada na fabricação de corantes, explosivos, produtos de limpeza, fertilizantes e na síntese de medicamentos. A síntese desse composto, em escala mundial, é realizada pelo processo de Haber-Bosch.



No solo e em corpos hídricos, a amônia é produzida pela ação de bactérias (*rhizobium*) e pela decomposição de proteínas e excretas

A quantificação dessa espécie é mundialmente realizada pelo método colorimétrico de fenato (Reação de Berthelot) (APHA, 2005). No entanto, o resíduo gerado por essa metodologia contém elevadas quantidades de fenol, composto tóxico e nocivo à saúde.

No Laboratório de Análises Químicas (LAQUIM) da Universidade Federal do Ceará (UFC) essas análises são realizadas diariamente, em amostras de açúcares da Região Metropolitana de Fortaleza, que são coletadas e encaminhadas ao LAQUIM pela Companhia de Gestão de Recursos Hídricos do estado do Ceará (COGERH).

O resíduo gerado por essas análises é armazenado em garrafas plásticas e guardadas no LAQUIM, ocasionando um acúmulo destes no laboratório. Até a finalização deste trabalho foram contabilizados mais de 80 litros de resíduo armazenados desde 2008.

Este trabalho visa estudar e otimizar a análise de nitrogênio amoniacal, além de averiguar algumas características do resíduo para um futuro tratamento e disposição.

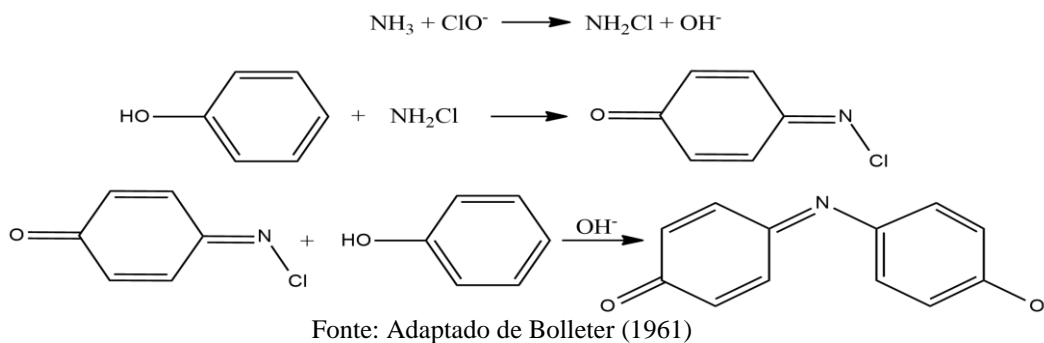
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Análise de nitrogênio amoniacal

A análise de nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_{3,4}$) consiste em quantificar a amônia e/ou íon amônio ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) presente em amostras de água de corpos hídricos e posteriormente suas concentrações individuais podem ser estabelecidas. Nitrogênio amoniacal também pode ser analisado em carnes (ROCHA; GRANER; MAGNANI, 1989) e no sangue (VAN SLYKE; HILLER, 1933).

A determinação de nitrogênio amoniacal se baseia na formação do complexo azul de indofenol resultante da reação da amônia/íon amônio ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) com compostos fenólicos na presença de um agente oxidante e catalisado por nitroprussiato de sódio, em meio altamente alcalino (APHA, 2005). Este método é descrito pela reação de Berthelot. Essa reação, com mecanismo não totalmente compreendido, é apresentada a seguir.

Figura 1 – Mecanismo de formação do complexo azul de indofenol



Reportado pela primeira vez em 1859, Berthelot notou que obteve uma coloração azul em solução quando amônia, fenol e hipoclorito foram misturados (SALÓRZANO, 1969, SEARLE; META, 1984).

A análise desse parâmetro é importante, pois o excesso desta espécie na água pode afetar a vida de seres aquáticos, principalmente os peixes. Além disso, o nitrogênio amoniacal pode ser considerado um indicativo de poluição (POHLING, 2009). De acordo com a resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, a quantidade máxima permitida para nitrogênio amoniacal total depende do pH do corpo hídrico, como apresentado pela tabela 1.

Tabela 1 – Valor máximo permitido de $\text{NH}_{3,4}$ para diferentes pHs.

Concentração (mg L^{-1} de N)	
$\text{pH} \leq 7,5$	3,7
$7,5 < \text{pH} \leq 8,0$	2,0
$8 < \text{pH} \leq 8,5$	1,0
$\text{pH} > 8,5$	0,5

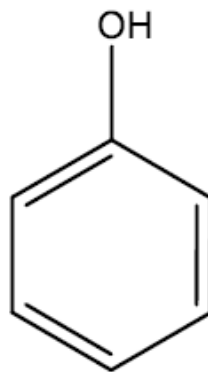
Fonte: Adaptado de CONAMA 357/2005

Embora a reação de Berthelot seja a metodologia mais empregada na quantificação de nitrogênio amoniacal, apresenta como desvantagem a utilização do fenol, que é nocivo à saúde e ao meio ambiente.

2.2 Fenol

Composto orgânico de fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, sólido cristalino à temperatura ambiente. Muito solúvel em álcool etílico, éter e outros solventes polares. Seus pontos de fusão e ebulição são, respectivamente, $41\text{ }^\circ\text{C}$ e $182\text{ }^\circ\text{C}$ (RHODIA, 2007).

Figura 2 – Molécula de fenol



Fonte: Autor

Composto largamente utilizado na fabricação de desinfetantes, corantes orgânicos, herbicidas, além da síntese de fármacos, como a aspirina.

Apresenta elevada toxicidade e bioacumulação mesmo em baixas concentrações. É rapidamente absorvido após exposição via inalatória, dérmica e oral podendo causar queimaduras em contato com a pele e os olhos. A superexposição pode causar fraqueza muscular, paralisia, convulsões, coma, e até a morte. Esse composto e seus derivados são classificados pela Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (EPA-Environmental Protection Agency) como substâncias perigosas e poluentes primários (MALATO *et al.* 1997).

De acordo com a resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, a quantidade máxima permitida de fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)

é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Decorrente disso há a preocupação quanto à produção de rejeitos industriais e laboratoriais com valores de fenol acima do permitido.

Pela metodologia para análise de nitrogênio amoniacal – Reação de Berthelot – o resíduo gerado possui concentração aproximada de $3,35 \text{ g L}^{-1}$, valor esse muito superior ao que é recomendado pela CONAMA 430/2011 (cerca de 6700 vezes maior). Por isso busca-se estudar uma otimização, a fim de produzir resíduos menos concentrados.

2.3 Breve histórico do uso de fenol na análise de nitrogênio amoniacal

Para quantificação de nitrogênio amoniacal a metodologia empregada mundialmente em diversos laboratórios é o método colorimétrico de fenato, tendo como diferença em algumas análises a quantidade e/ou concentração do fenol. Nesse breve estudo é dado enfoque na solução de fenol, em sua preparação e a concentração deste no resíduo da análise.

Em 1969, a metodologia proposta por Koroleff utilizava 35 g de fenol dissolvidos em 1000 mL de água destilada (35 g L^{-1}) (KOROLEFF, 1969). Dessa solução foi retirado 1 mL para ser adicionado à amostra e diluídos para volume final de 50 mL. No resíduo, a concentração de fenol de $0,7 \text{ g L}^{-1}$.

No procedimento de análise de Harwood e Kühn, em 1970, foi preparada uma solução estoque que continha 500 g de fenol dissolvidos em metanol e diluídos para 800 mL neste mesmo solvente (625 g L^{-1}) (J. E. HARWOOD; A. L. KÜHN, 1970). Seguido do preparo de outras soluções e diluições, o volume final de efluente continha $18,75 \text{ g L}^{-1}$ de fenol.

No estudo realizado por Kempers, em 1974, foi utilizado 7 g de fenol dissolvidos em 100 mL de água destilada (70 g L^{-1}) (KEMPERS, 1974). A concentração de fenol no resíduo gerado por essa metodologia foi de $5,6 \text{ g L}^{-1}$.

Na tabela 2 são dispostas as concentrações de fenol nos resíduos para estes e outros estudos realizados na quantificação de nitrogênio amoniacal.

Tabela 2 – Concentração final de fenol em diferentes estudos.

Cientistas	Concentração de fenol (g L^{-1})
Koroleff (1969)	0,7
Harwood e Kühn (1970)	18,75
Kempers (1974)	5,6
Jaenicke (1974)	8,3
Scheiner (1967)	12,0

Fonte: Adaptado de Searle (1984)

Na metodologia de Harwood e Kühn é usada grande quantidade de fenol, que implica um longo tempo de exposição do analista ao composto durante sua pesagem, podendo acarretar riscos à saúde. A metodologia de Koroleff gerou um resíduo com concentração bem menor, comparada aos outros procedimentos apresentados.

No LAQUIM, a solução fenólica é preparada utilizando 10 g de fenol, sendo dissolvido e diluído com etanol 95% para volume de 100 mL (100 g L⁻¹). Para o estudo de otimização da análise realizada no LAQUIM optou-se pelo procedimento de Koroleff, a fim de obter concentração residual semelhante.

2.4 Estudo do resíduo da análise de nitrogênio amoniacal

O resíduo de NH_{3,4} produzido não deve ser descartado, devido a elevada concentração de fenol neste. Se faz necessário estudar esse resíduo, a fim de ver o comportamento deste frente a alguns parâmetros, para poder caracteriza-lo e posteriormente realizar um tratamento adequado a partir dessas e outras informações.

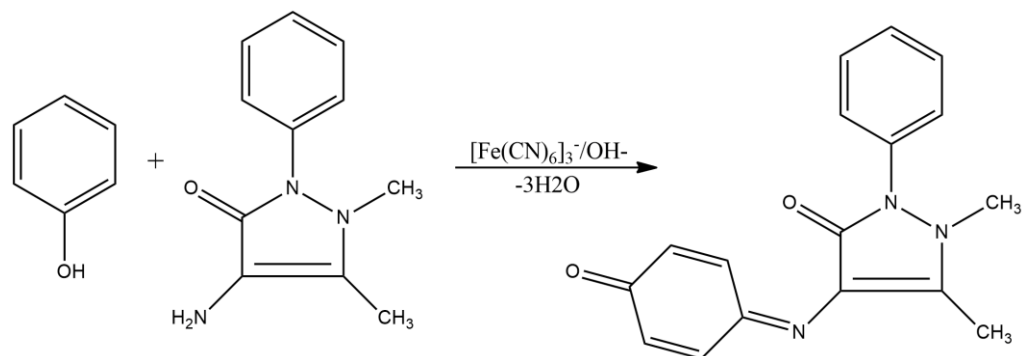
2.4.1 pH

A medida do potencial Hidrogeniônico (pH) é importante porque pode influenciar na compreensão de equilíbrio químicos que ocorram no resíduo, além de ser um dos primeiros e mais simples parâmetros a serem medidos.

2.4.2 Fenol total

Este método determina fenol, *orto* e *meta* substituídos, e sob pH adequado, *para* substituídos, no qual os substituintes são um carboxil, halogênio, metoxil ou ácido sulfônico (APHA, 2005). O procedimento recomendado pela legislação é o método colorimétrico com 4 – aminoantipirina. Este procedimento permite quantificar e analisar alguma tendência desses compostos no resíduo.

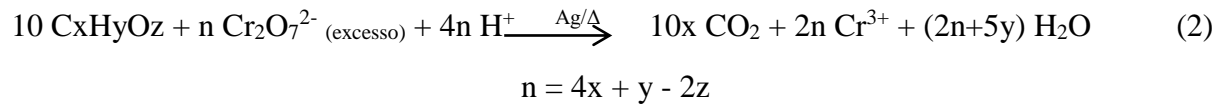
Figura 3 – Reação de fenol com 4 – aminoantipirina.



Fonte: Autor

2.4.3 Demanda química de oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é usada como uma medida de oxigênio equivalente da matéria orgânica contida na amostra que é susceptível a oxidação por um forte oxidante químico em condições controladas (temperatura e tempo de reação) (POHLING, 2009).



A equação mostra que o Cr (III) formado como produto da reação do dicromato com o material oxidável é proporcional à DQO, assim sendo possível a caracterização espectrofotométrica desse cátion como medida indireta do parâmetro em questão.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

Otimizar a análise de nitrogênio amoniacal pelo método colorimétrico do fenato e estudar comportamento do resíduo gerado frente alguns parâmetros.

3.2 Objetivos específicos

Implementar uma miniaturização da análise de nitrogênio amoniacal.

Realizar estudo de otimização utilizando quantidades menores de fenol.

Verificar uma metodologia baseada na otimização de Koroleff.

Caracterizar os resíduos real e sintético.

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e equipamento

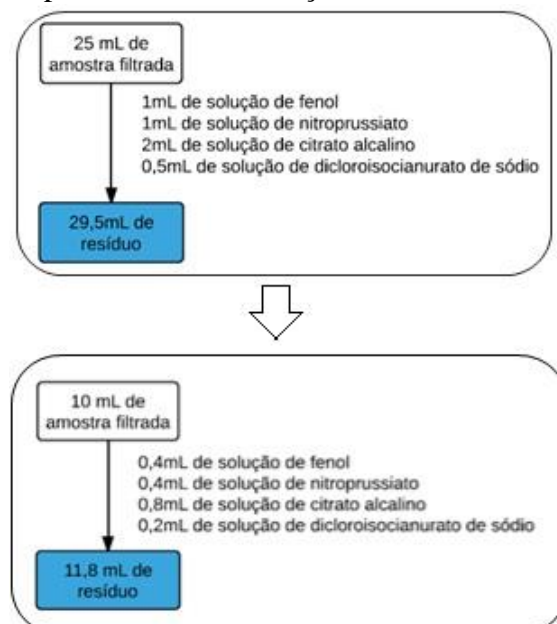
As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (Milli-Q) e reagentes de grau analítico (PA). Foi utilizado espectrofotômetro PerkinElmer modelo Lambda 25.

4.2 Análise de nitrogênio amoniacal e otimização por redução de volume

A metodologia empregada é a indicada pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Em um tubo Falcon de 50 mL colocar 25 mL da amostra filtrada, e adicionar, em sequência, 1 mL da solução de fenol (100 g L^{-1}), 1 mL da solução de nitroprussiato de sódio ($0,5\% \text{ m/v}$), 2 mL da solução de citrato alcalino (2 g L^{-1}) e 0,5 mL da solução de hipoclorito de sódio (5 g L^{-1}). Agitar bem. Deixar desenvolver a coloração por, no mínimo, uma hora, ao abrigo da luz, sendo que o complexo azul de indofenol tem estabilidade de 24 horas. A leitura de absorbância foi realizada em 640 nm com cubeta de 1 cm de caminho óptico.

Na miniaturização foi proposto reduzir de 25 mL de amostra filtrada para 10 mL, realizando uma redução proporcional dos reagentes. Utilizou-se 10 mL da amostra filtrada, 0,4 mL da solução de fenol, 0,4 mL da solução de nitroprussiato de sódio, 0,8 mL da solução de citrato alcalino e 0,2 mL da solução de dicloroisocianurato de sódio.

Figura 4 – Fluxograma representativo de redução da análise de nitrogênio amoniacal.



Fonte: Autor

4.3 Otimização por redução do uso de fenol

Nessa nova otimização foi proposto variar a quantidade de fenol utilizado na análise já otimizada com 10 mL de amostra. Em 10 mL de amostra filtrada, foram adicionados diferentes valores da solução de fenol, que varia de 0,02 mL até 0,4 mL, mantendo as quantidades dos outros reagentes usados na análise.

4.4 Elaboração dos resíduos real e sintético

4.4.1 Resíduo Real (RR)

Com amostra filtrada, foi preenchido até a aferição um balão volumétrico de 1 litro. Transferiu-se esse volume para um béquer de 2 litros, adicionando em seguida os reagentes em quantidades proporcionais para 1 litro de solução (40 mL da solução de fenol, 40 mL da solução de nitroprussiato de sódio, 80 mL da solução de citrato alcalino e 20 mL da solução de hipoclorito de sódio), agitando ao final com bastão de vidro. O béquer com o resíduo foi recoberto com filme de PVC e deixado em abrigo da luz

Figura 5 – Resíduo Real



Fonte: Autor

4.4.2 Resíduo Sintético (RS)

A preparação dessa solução foi semelhante ao do resíduo real, substituindo o uso da amostra filtrada por água Milli-Q recém-coletada.

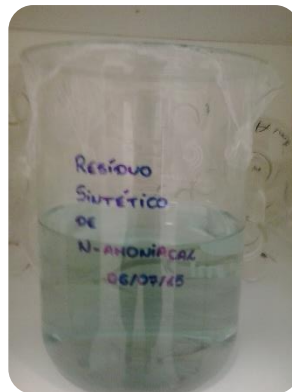


Figura 6 – Resíduo Sintético

Fonte: Autor

4.5 Caracterização dos resíduos

As análises dos seguintes parâmetros foram realizadas semanalmente.

4.5.1 pH

A medida de pH para cada resíduo é realizada com o pHmetro da marca Digimed modelo DM-2P.

4.5.2 Absorbância em 640 nm

A medição desse parâmetro consiste em ler a absorbância da solução residual em 640 nm com cubeta de 1 cm de caminho óptico com o objetivo de monitorar o decaimento da cor do azul do indofenol.

4.5.3 Fenol total

A análise foi realizada de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Adicionar um pouco de água destilada e 0,11mL do resíduo num béquer de 25 mL, seguido de 2,5 mL de NH_4OH (1 mol L^{-1}). Medir o pH da solução e ajustar para $7,9 \pm 0,1$ com tampão de fosfato. Transferir a solução para um balão de 100 mL,

adicionar 1 mL de 4-aminoantipirina (20 g L^{-1}), 1 mL de hexacianoferrato de potássio (80 g L^{-1}) e aferir o balão. Ler a absorvância em 500 nm, após 15 minutos, em cubeta de 1 cm de caminho óptico.

4.5.4 Varredura UV-VIS

Em um balão de 10 mL adicionar 0,1 mL do resíduo e aferir com água destilada. Agitar bem. A varredura foi realizada na faixa de 190 nm a 800 nm, utilizando cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico.

4.5.5 Demanda química de oxigênio

O método para quantificação desse parâmetro segue as indicações de Graner, Zuccari e Pinho (1998).

Em um tubo de vidro para digestão ácida adicionar 5mL de amostra (solução diluída 100x dos resíduos), 5 mL de solução digestora (dicromato e sulfato de mercúrio (II) em meio fortemente ácido) e 10 mL de solução catalítica (sulfato de prata em meio fortemente ácido). Com um funil de vidro recobrir o tubo e levar para aquecimento (entre 140°C e 150°C) em um bloco digestor durante 2 horas. Após esse período, esperar o resfriamento a temperatura ambiente e realizar a leitura de absorvância em 430 nm com cubeta de 1 cm de caminho óptico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização da análise de nitrogênio amoniacal

5.1.1 Otimização por miniaturização

A opção pela miniaturização apresenta como vantagem maior segurança, economia e preocupação ambiental, além de menor tempo de preparação dos reagentes e análises, devido à utilização de quantidade menor de reagentes (JARDIM, 200?).

A realização das análises dessa maneira gerou um volume residual de 11,8mL, representando uma redução de 60% tanto na quantidade de fenol presente quanto no volume de resíduo produzido. Com isso, possibilitou também a realização de 150% a mais de análises por soluções preparadas.

5.1.2 Otimização por redução do uso de fenol

Os testes realizados utilizando volumes variados da solução de fenol (0,4 – 0,3 – 0,2 – 0,1 – 0,08 – 0,04 – 0,02 mL) são apresentados abaixo.

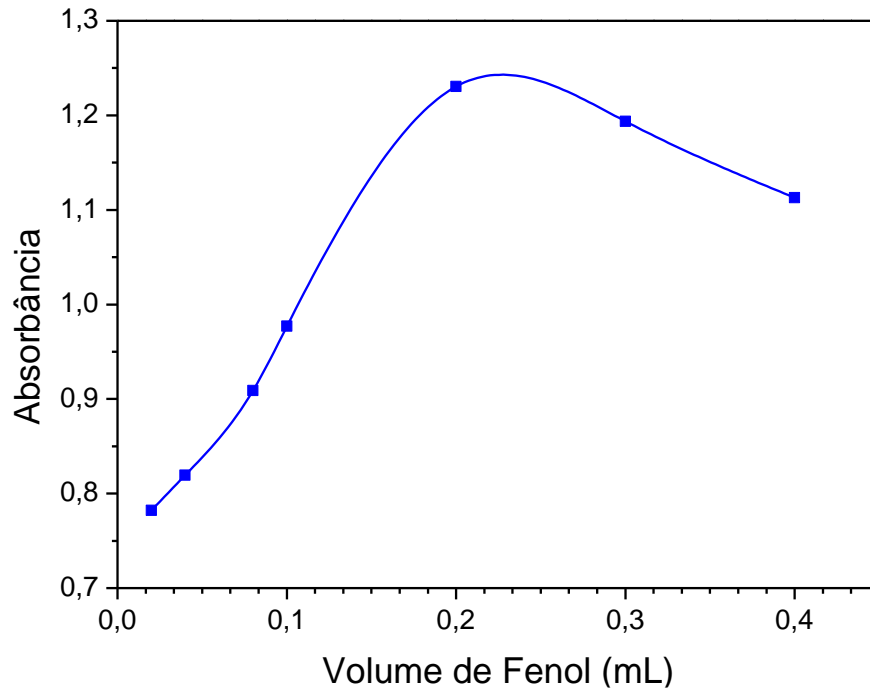
Tabela 3 – Absorbâncias (640 nm) da solução padrão de 1 mg L⁻¹ de NH_{3,4} com diferentes volumes de fenol.

Volume de fenol (mL)	Absorbâncias			Média
0,4	1,1325	1,0970	1,1091	1,1128
0,3	1,1808	1,2410	1,1593	1,1937
0,2	1,2640	1,2049	1,2222	1,2304
0,1	0,9532	1,0025	0,9755	0,9771
0,08	0,9084	0,9150	0,9037	0,9090
0,04	0,8155	0,7664	0,8762	0,8194
0,02	0,7847	0,7975	0,7641	0,7821

Fonte: Autor

Com esses dados, foi elaborado um gráfico que relaciona as absorbâncias médias com volume utilizado.

Gráfico 1 – Variação da absorbância (640 nm) com volume de fenol utilizado.



Fonte: Autor

É possível observar o aumento da absorbância com o aumento do volume da solução de fenol, atingindo absorbância máxima 1,2304 no volume de 0,2 mL, tendo um decréscimo dessa absorbância em seguida. Comportamento semelhante foi também constatado por Weatherburn (WEATHERBURN, 1967).

Desse modo, foram realizados mais testes comparativos utilizando o volume de 0,4 mL e 0,2 mL (situação de máxima absorbância), como apresentado na tabela 4.

Tabela 4 – Absorbâncias (640 nm) da solução padrão de 1 mg L^{-1} de $\text{NH}_3,4$ com 0,4 mL e 0,2 mL de fenol.

Volume de fenol (mL)	Absorbâncias							Média
0,2	1,2640	1,2049	1,2222	1,3011	1,2999	1,2596	1,1661	1,2454
0,4	1,1325	1,0970	1,1091	1,0566	1,1319	1,1505	1,1510	1,1184

Fonte: Autor

A partir desses resultados, foi realizado estudo estatístico (ANOVA), indicando que não há diferença, estatisticamente, no uso de 0,4 mL ou 0,2 mL da solução de fenol. Assim, foi optado por utilizar nas análises 0,2 mL de fenol.

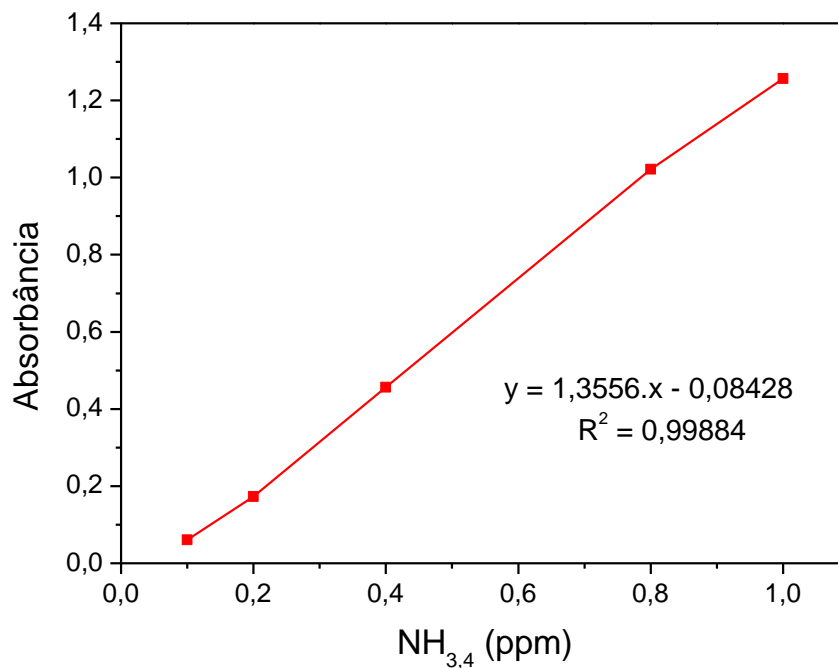
Foram preparadas soluções padrões de $\text{NH}_{3,4}$ com diferentes concentrações, utilizando essa metodologia otimizada. A curva de calibração a partir dos resultados obtidos é apresentada no gráfico 2.

Figura 7 – Soluções padrões da análise de $\text{NH}_{3,4}$ com 0,2 ml de fenol ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$).



Fonte: Autor

Gráfico 2 – Curva de calibração da análise de $\text{NH}_{3,4}$ com 0,2 ml de fenol.



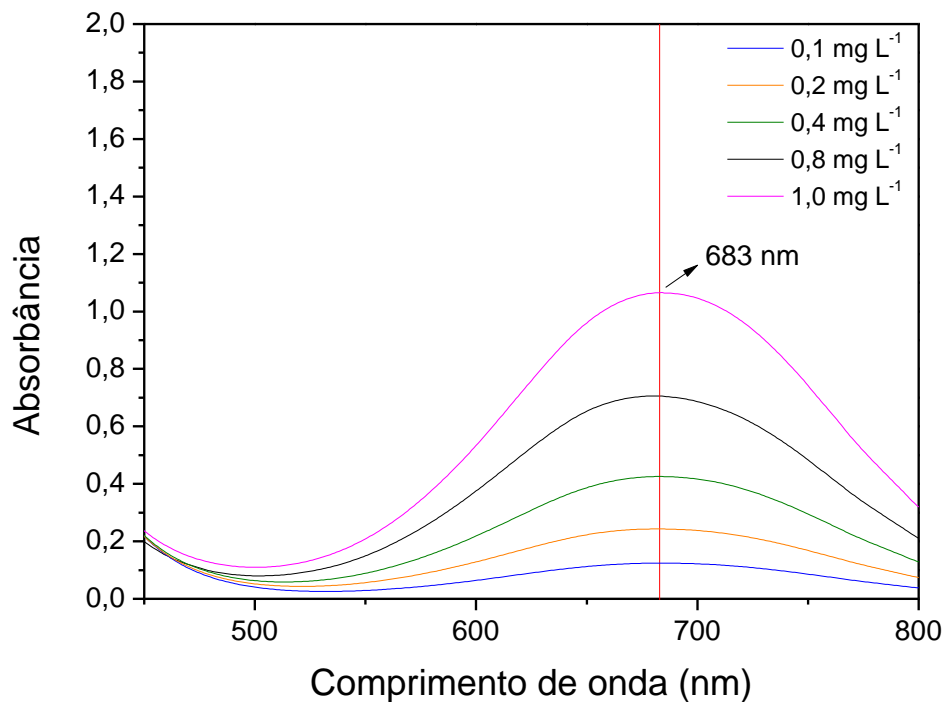
Fonte: Autor

O volume final residual da análise foi reduzido para 11,6 mL (60,67%) e também diminuiu a concentração de fenol nesse resíduo em 49,25% ($3,35 \text{ g L}^{-1}$ para $1,70 \text{ g L}^{-1}$). No entanto esse valor de concentração ainda é superior ao valor máximo permitido pela CONAMA 430/2001 ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$ de fenol), indicando que deve-se prosseguir nos estudos e otimizações para obter uma concentração final menor deste composto. Dessa maneira, optou-se por realizar

a otimização de modo a gerar um resíduo com concentração semelhante aos experimentos de Koroleff em 1969 ($0,7 \text{ g L}^{-1}$ de fenol).

Para produzir resíduo com a concentração almejada, foram utilizados 0,08 mL da solução de fenol 100 g L^{-1} no procedimento com redução de volume (10 mL de amostra). Foi observada uma coloração esverdeada na solução de análise, sendo optado assim realizar varredura no intervalo de 800 - 190 nm

Gráfico 3 – Espectro UV-Vis das soluções padrões de $\text{NH}_{3,4}$ com 0,08 mL de fenol.



Fonte: Autor

A varredura apresentou uma absorbância máxima em 683 nm, distinto do valor 640 nm utilizado normalmente na metodologia tradicional.

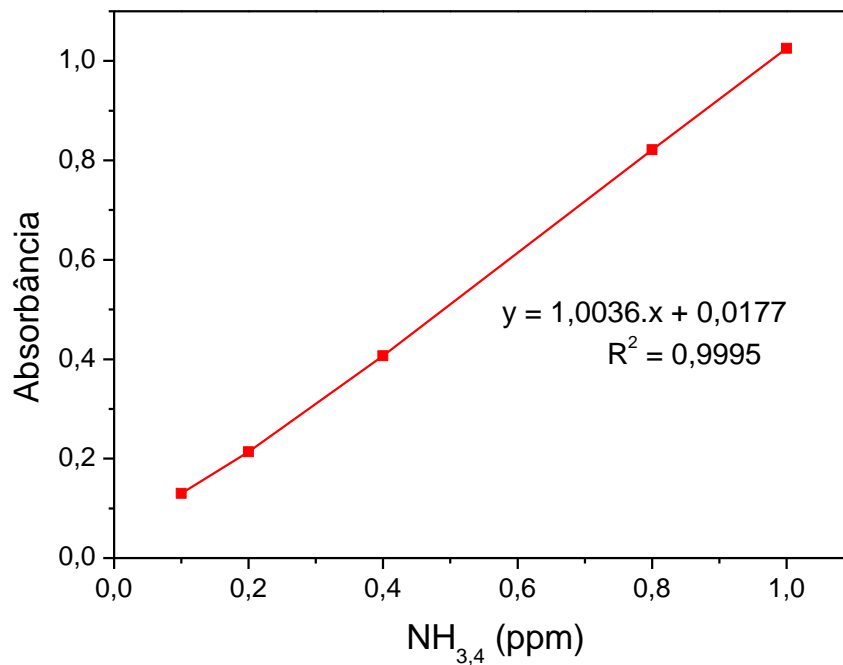
Para esse novo procedimento de análise, foram elaboradas 5 soluções padrões de diferentes concentrações e foram medidas as absorbâncias em 683 nm. A curva de calibração para essa nova situação é mostrada no gráfico 4.

Figura 8 – Soluções padrões da análise de $\text{NH}_{3,4}$ com 0,08 ml de fenol ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$).



Fonte: Autor

Gráfico 4 – Curva de calibração da análise de $\text{NH}_{3,4}$ com 0,08 ml de fenol (683 nm).



Fonte: Autor

Para essa metodologia com 0,08 mL de fenol, o Limite de Detecção (LD) e o Limite de Quantificação (LQ) foram $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,16 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Com essa mudança no procedimento de análise, a solução inicial de fenol anteriormente de 100 g L^{-1} pode ser substituída por uma solução de 16 g L^{-1} para que seja utilizado 0,5 mL em vez de 0,08 mL, diminuindo erros que podem ser causados quando utilizamos uma menor quantidade de volume.

Em comparação ao procedimento original, o volume final residual da análise foi reduzido para 11,9 mL (59,66%) e a quantidade de fenol reduziu 92%, diminuindo mais ainda a concentração de fenol nesse resíduo em 58,82% ($1,70 \text{ g L}^{-1}$ para $0,7 \text{ g L}^{-1}$)

5.2 Análise comparativa da metodologia original e da otimizada

Foram coletadas 16 amostras em locais distintos pela COGERH e analisadas no momento da chegada destas ao LAQUIM pela metodologia original e pela metodologia otimizada (baseada em Koroleff). Os resultados, com suas respectivas equações, LD e LQ são apresentadas na tabela 5.

Tabela 5 – Resultados das amostras para as duas metodologias.

0,4 mL			0,08 mL		
$y = 0,90464.x - 0,00081$ (LD = 0,03 e LQ = 0,1)			$y = 1,0036.x + 0,0177$ (LD = 0,05 e LQ = 0,16)		
Amostras	Conc. Média (mg L ⁻¹)	Resultado	Amostras	Conc. Média (mg L ⁻¹)	Resultado
1	0,048	≤ LQ	1	0,150	≤ LQ
2	0,118	0,118	2	0,151	≤ LQ
3	0,054	≤ LQ	3	0,079	≤ LQ
4	0,008	≤ LQ	4	0,021	≤ LQ
5	1,711	1,711	5	1,790	1,790
6	1,783	1,783	6	1,833	1,833
7	0,029	≤ LQ	7	0,139	≤ LQ
8	0,008	≤ LQ	8	0,036	≤ LQ
9	0,028	≤ LQ	9	0,049	≤ LQ
10	0,018	≤ LQ	10	0,029	≤ LQ
11	0,024	≤ LQ	11	0,112	≤ LQ
12	0,025	≤ LQ	12	0,129	≤ LQ
13	0,052	≤ LQ	13	0,083	≤ LQ
14	0,095	≤ LQ	14	0,139	≤ LQ
15	0,004	≤ LQ	15	0,092	≤ LQ
16	0,054	≤ LQ	16	0,025	≤ LQ

Fonte: Autor

Os resultados para maioria das amostras foram abaixo do limite de quantificação. No entanto, comparando os resultados das amostras 5 e 6, percebe-se uma boa concordância entre os valores pelas duas metodologias, indicando que o método de análise que faz uso menor da solução de fenol é eficiente para a quantificação de nitrogênio amoniacal.

5.3 Caracterização dos resíduos

5.3.1 pH

As medidas de pH para o resíduo sintético (RS) e resíduo real (RR) estão apresentadas abaixo.

Tabela 6 – pH dos resíduos por semanas.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
RS	9,86	9,88	9,87	9,63	9,63	9,67	9,54	9,44	9,45	9,38
RR	9,85	9,81	9,85	9,74	9,56	9,43	9,54	9,35	9,3	9,36

Fonte: Autor

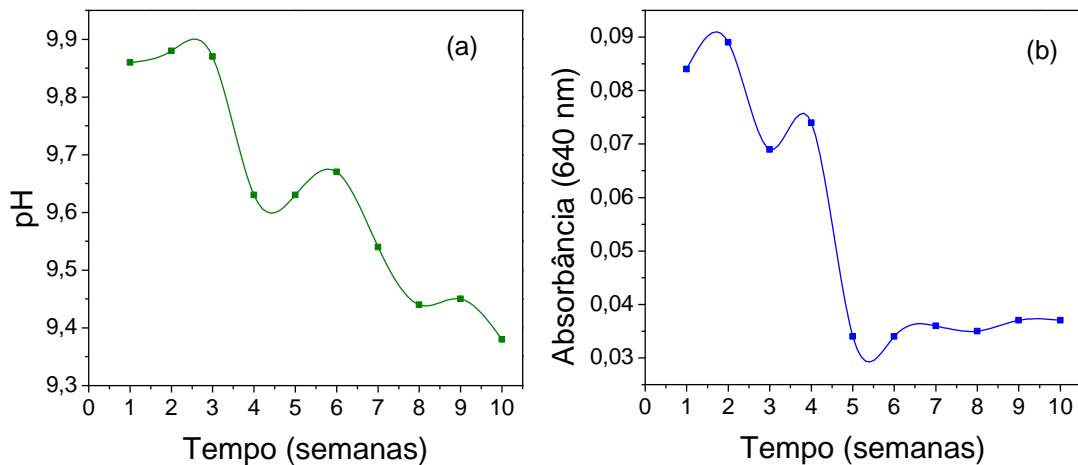
Em comparação a esses resultados, foram também medidas as absorvâncias do RS e RR em 640 nm nesse mesmo período, representado pela tabela a seguir.

Tabela 7 – Absorvância (640 nm) dos resíduos por semanas.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
RS	0,084	0,089	0,069	0,074	0,034	0,034	0,036	0,035	0,037	0,037
RR	0,454	0,471	0,442	0,450	0,433	0,382	0,372	0,364	0,355	0,351

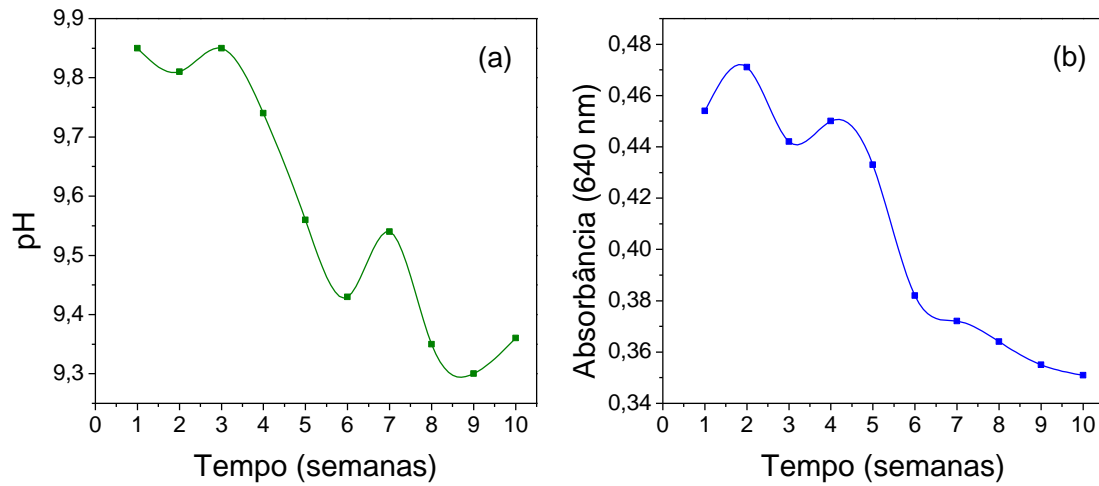
Fonte: Autor

Gráfico 5 – (a) pH x tempo e (b) Absorvância x tempo para o resíduo sintético (RS)



Fonte: Autor

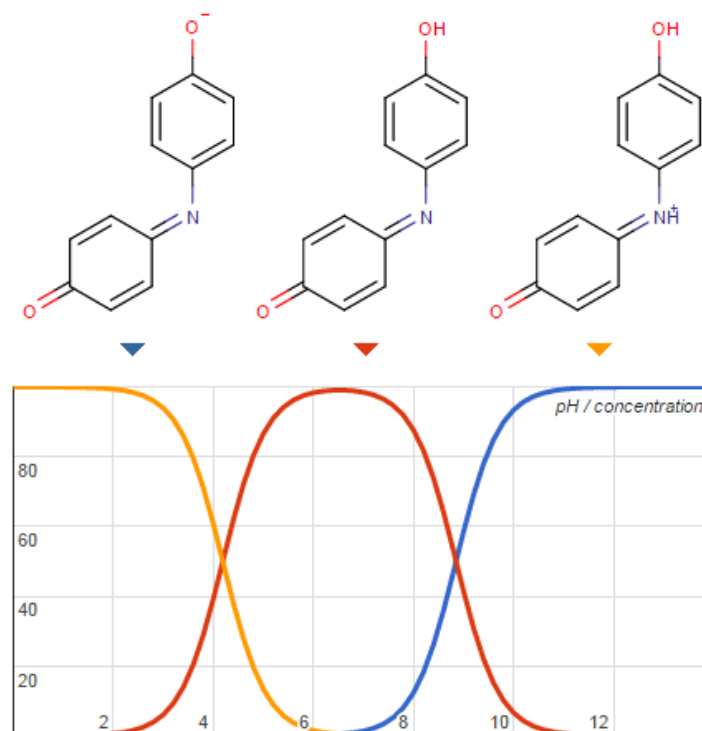
Gráfico 6 – (a) pH x tempo e (b) Absorbância x tempo para o resíduo real (RR)



Fonte: Autor

É observado que com a diminuição do pH ocorre também uma diminuição da absorbância nesse comprimento de onda, pela redução da quantidade do complexo azul de indofenol nos resíduos.

Figura 9 – Gráfico de distribuição do complexo azul de indofenol em diferentes pHs e estruturas correspondentes.



Fonte: Chemicalize (2016)

Como é apresentado na figura 9, a forma do complexo que garante a coloração azul (representado pela linha azul) na solução diminui com a redução do pH, corroborando com os resultados obtidos.

5.3.2 Fenol total

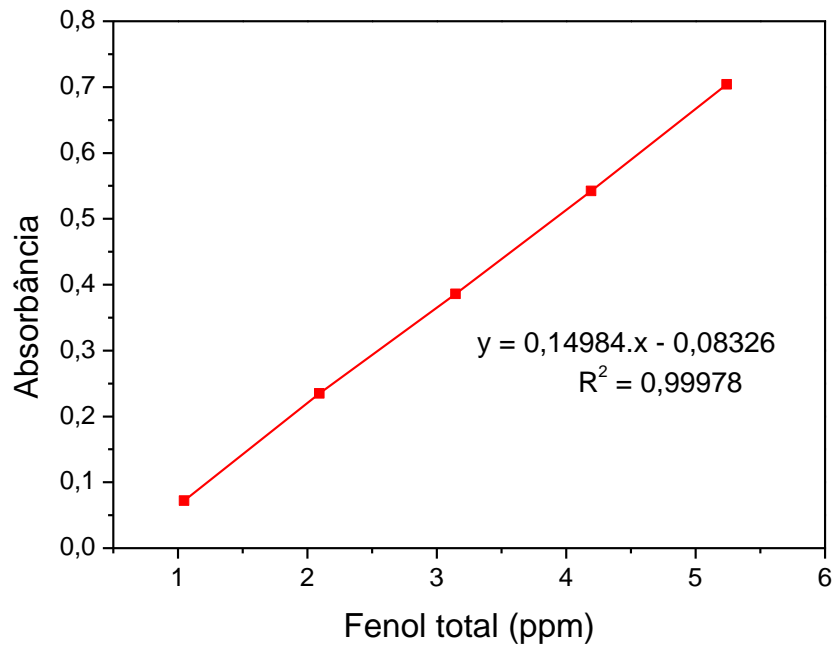
Foi elaborada uma curva de calibração de acordo com a metodologia descrita. Os resultados são apresentados no gráfico 7.

Figura 10 – Soluções padrões da análise de fenol total (1 mg L^{-1} a 5 mg L^{-1}).



Fonte: Autor

Gráfico 7 – Curva de calibração da análise de fenol total (500 nm).



Fonte: Autor

Utilizando a equação da reta proveniente da curva de calibração foram realizados os cálculos de concentração no RS e no RR, como apresentados na tabela 8.

Tabela 8 – Concentração de fenol total (g L^{-1}) por semanas

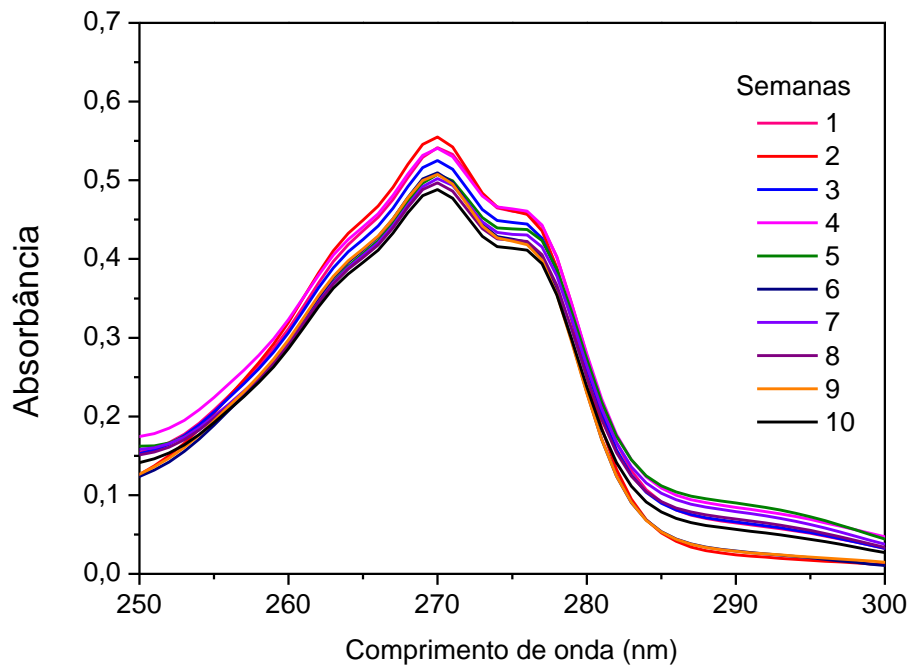
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
RS	3,11	2,40	3,24	3,48	-	3,05	2,76	2,71	2,85	2,61
RR	2,90	3,45	3,24	4,48	3,12	-	2,85	2,68	2,57	2,65

Fonte: Autor

Os valores excluídos (-) foram discrepantes quando comparados aos apresentados acima.

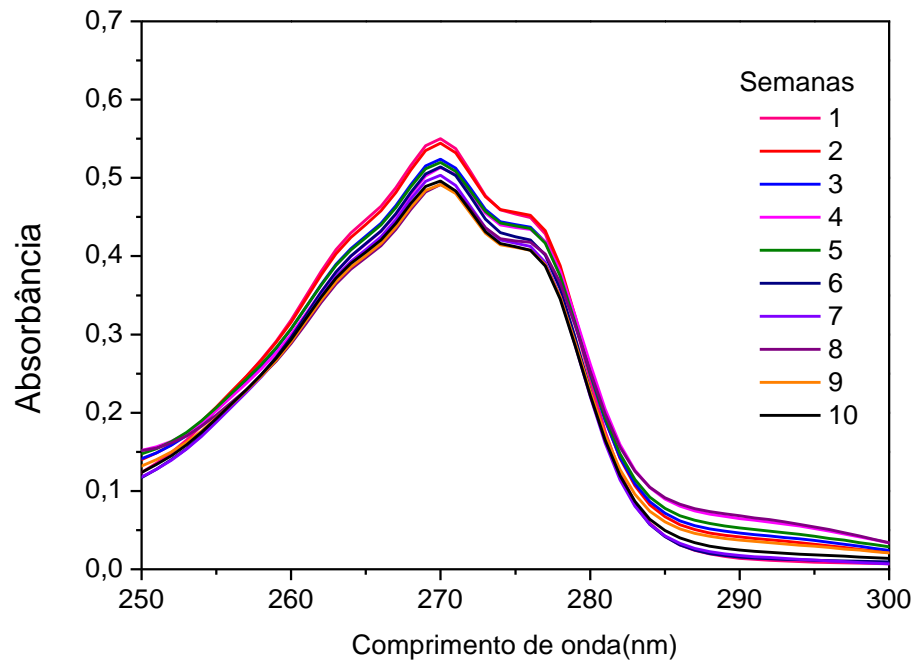
O comportamento dos resíduos no período estudado manteve-se praticamente constante. Apesar disso, nas semanas de 7 a 10 foi observada uma pequena tendência de diminuição da concentração. A análise de varredura para as soluções diluídas dos resíduos apresenta o comportamento do fenol (absorbância em 270 nm) com o passar do tempo.

Gráfico 8 – Espectro UV/Vis do RS com o decorrer do tempo em semanas (Fator de diluição = 100)



Fonte: Autor

Gráfico 9 – Espectro UV/Vis do RR com o decorrer do tempo em semanas (Fator de diluição = 100)



Fonte: Autor

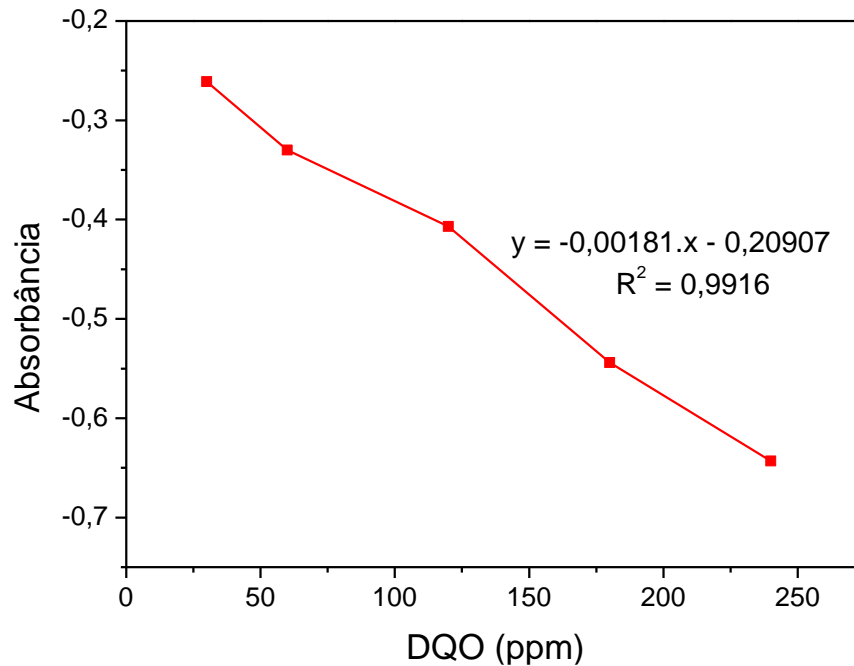
As absorbâncias para o fenol em 270 nm têm reduzido a cada semana de estudo, apresentando concordância com o observado pela análise de fenol total para o RS e o RR.

Essa redução da quantidade de fenol se deve a volatilidade deste composto. Seu coeficiente de partição ar-água (K_{aw}) é de $2,13 \cdot 10^{-5}$, sendo classificado como composto com volatilização controlada por difusão gasosa e temperatura (TRAPP; MATTHIES, 1998).

5.3.3 Demanda química de oxigênio

A curva de calibração para a análise de DQO é apresentada a seguir.

Gráfico 10 – Curva de calibração de DQO (30 mg L⁻¹ a 300 mg L⁻¹)



Fonte: Autor

Pela equação da reta associada a essa curva de calibração foi possível calcular as concentrações deste parâmetro no RS e RR no período de 10 semanas.

Tabela 9 – Concentração (mg L⁻¹) de DQO nos resíduos com decorrer do tempo.

Semanas	RS	RR
1	-	-
2	25500	-
3	27300	23700
4	26200	25900
5	29900	26200
6	29800	30000
7	26700	29600
8	29100	27000
9	27900	24200

10	24500	24000
Conc. Média (mg L⁻¹)	27433,33	26325
CV(%)	6,95	9,27

Fonte: Autor

Os valores excluídos (-) foram discrepantes quando comparados aos apresentados acima.

Para o período estudado, o DQO manteve-se praticamente constante para ambos resíduos, indicando a necessidade de algum tratamento nos resíduos para a redução desse parâmetro.

6 CONCLUSÃO

A miniaturização da análise de nitrogênio amoniacal reduziu em 60% a quantidade de fenol no resíduo produzido, além da redução de volume residual (29,5 mL para 11,8 mL). Por consequência, tornou possível a realização de 150% a mais de análises com a mesma quantidade de reagentes preparados.

Os resultados de otimização por redução do uso de fenol foram satisfatórios, reduzindo a concentração deste reagente em 49,25% no resíduo ao utilizar 0,2 mL (1,7 g L⁻¹ de fenol) e 79,10% ao utilizar 0,08 mL (0,7 g L⁻¹ de fenol), apesar de ainda serem superiores ao valor máximo permitido pela CONAMA 430/2011 (0,5 mg L⁻¹).

A caracterização dos resíduos real e sintético indicou o comportamento destes com o decorrer do tempo, dando indícios de redução natural, embora pequena, da quantidade de fenol e do complexo azul de indofenol presente. Quanto ao parâmetro DQO, observou que se manteve praticamente constante durante o período analisado. Esse estudo pode auxiliar no desenvolvimento ou otimização de métodos para posteriormente realizar o tratamento desse resíduo.

7 REFERÊNCIAS

APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2015**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 14 set. 2015.

GRANER, C. A. F.; ZUCCARI, M. L.; PINHO, S. Z. Determinação da demanda química de oxigênio em águas por espectrofotometria simultânea dos íons crômio (III) e dicromato. **Eclética Química**, [s.l.], v. 23, p.31-44, 1998.

J. E. HARWOOD; A. L. KÜHN. Colorimetric method for ammonia in natural waters. **Water Research**, v. 4, p. 805–811, 1970.

JARDIM, W. F.. Gerenciamento de Resíduos Químicos, [200?]. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/pdf/LivroCap11.PDF>>. Acesso em: 12 jan. 2016

KEMPERS, A. J. Determination of sub-microquantities of ammonium and nitrates in soils with phenol, sodiumnitroprusside and hypochlorite. **Geoderma**, v. 12, p. 201–206, 1974.

KOROLEFF, F. Direct determination of ammonia in natural waters as indophenol blue. **Naval Ship Research and Development Center**, 1969.

MALATO, S. et al. Low-Concentrating CPC Collectors for Photocatalytic Water Detoxification: Comparison with a Medium Concentrating Solar Collector. *Water Science and Technology*, v. 35, p. 157-164, 1997.

POHLING, R. **Reações químicas na análise de água**. Fortaleza: Arte Visual, 2009. 334 p.

RHODIA, **Ficha de informações de segurança de produtos químicos: Fenol**, 2007. Disponível em:< <http://www.fca.unicamp.br/portal/images/Documentos/FISPQs/FISPQ-%20FENOL.pdf>>. Acesso em: 24 jan. 2016.

ROCHA, J. C.; GRANER, C. A. F.; MAGNANI, R. Determinação espectrofotométrica de amônio em extratos de carne, com salicilato e hipoclorito, sem prévia neutralização dos digeridos sulfúricos. **Química Nova**, São Paulo, v. 4, n. 12, p.309-312, 1989.

SEARLE, P. L. The Berthelot or Indophenol Reaction and its use in the Analytical Chemistry of Nitrogen. **Analyst**, v. 109, p. 549-598, 1984.

TRAPP, S.; MATTHIES, M. **Chemodynamics and environmental modeling**. Heidelberg: Springer, 1998.

VAN SLYKE, D. D.; HILLER, A. Determination of ammonia in blood. **Journal of Biological Chemistry**, v. 102, p. 499–504, 1933.

WEATHERBURN, M. W. Phenol-Hypochlorite Reaction for Determination of Ammonia. **Analytical Chemistry**, v. 39, n. 8, p. 971–974, 1967.