



Universidade Federal
de São João del-Rei

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ADAPTAÇÃO DA METODOLOGIA 5220-D DO STANDARD METHODS PARA A
DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) SEM
DIGESTÃO POR AQUECIMENTO ARTIFICIAL DA AMOSTRA**

MICHELLE LAYRA CUNHA REZENDE

OURO BRANCO - MG
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MICHELLE LAYRA CUNHA REZENDE

**ADAPTAÇÃO DA METODOLOGIA 5220-D DO STANDARD METHODS PARA A
DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO), SEM
DIGESTÃO POR AQUECIMENTO ARTIFICIAL DA AMOSTRA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Orientadores:

Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves

Prof. Dr. Eduardo Prado Baston

OURO BRANCO – MG

2020

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R467a Rezende, Michelle Layra Cunha.
Adaptação da metodologia 5220-D do Standard
Methods para a determinação da demanda química de
oxigênio (DQO) sem digestão por aquecimento
artificial da amostra / Michelle Layra Cunha Rezende
; orientador Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves;
coorientador Prof. Dr. Eduardo Prado Baston. -- Ouro
Branco, 2020.
75 p.

Dissertação (Mestrado - Engenharia Química) --
Universidade Federal de São João del-Rei, 2020.

1. DQO. 2. Matéria orgânica. 3. Quantificação. 4.
Adaptação de metodologia. 5. Validação de metodologia.
I. Naves, Prof. Dr. Fabiano Luiz, orient. II.
Baston, Prof. Dr. Eduardo Prado, co-orient. III.
Titulo.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 9 / 2020 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.022740/2020-78

Ouro Branco-MG, 27 de novembro de 2020.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **MICHELLE LAYRA CUNHA REZENDE**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 27 DE NOVEMBRO DE 2020.

BANCA EXAMINADORA:

"Assinado por concordância com Ata de Defesa realizada por videoconferência"

Profa. Dra. Larissa Carvalho Soares Amaral

IF SUDESTE MG

(Assinado digitalmente em 28/11/2020 08:56)
CRISTIANE MEDINA FINZI QUINTAO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
GABIN (11.00)
Matrícula: 1861356

(Assinado digitalmente em 27/11/2020 20:05)
FABIANO LUIZ NAVES
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (12.29)
Matrícula: 1985765

Para verificar a autenticidade deste documento entre em
<https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **9**, ano:
2020, tipo: **NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA**, data de emissão: **27/11/2020** e o código
de verificação: **b78465e997**

***Dedico este trabalho a Deus, por permitir mais essa conquista, aos meus pais
Olímpio e Márcia e aos meus irmãos Larissa e Vinícius.***

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por permitir mais essa conquista e por proporcionar a emoção de viver esse momento.

Aos meus pais, Olímpio e Márcia, por acreditarem em mim e nunca medirem esforços diante as dificuldades. Sem o amor e dedicação deles não teria chegado tão longe.

À Larissa e ao Vinícius, irmãos amados, que estiveram sempre ao meu lado em todos os momentos, dando força e coragem para persistir até o final.

Ao Professor Fabiano pela confiança deste trabalho, pela paciência e dedicação, colaborando com todo o seu conhecimento. Sou muito grata pela confiança depositada em mim e por essa parceria que se iniciou na graduação e se estendeu ao mestrado. Obrigada por ser meu orientador, referência como profissional e exemplo como pessoa.

Agradeço a Universidade Federal de São João Del Rei, por ser sede deste programa, pela infraestrutura e material cedidos para que a conclusão desse projeto pudesse se concretizar. Agradeço também a todos os mestres do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Campus Alto Paraopeba pelos ensinamentos e aos amigos e colegas de curso.

Muito obrigada a todos!

Resumo

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro global utilizado como indicador de conteúdo orgânico em amostras líquidas, bem como para o monitoramento de estações de tratamento de efluentes líquidos. Dessa forma, a metodologia proposta para análise de DQO em amostras aquosas, visa contribuir e facilitar o processo de determinação de matéria orgânica em estações de tratamento de efluentes a fim de poupar gastos e tempo. Atualmente, o método para determinar a Demanda Química de Oxigênio (DQO) mais empregado para refluxo fechado é a Metodologia 5220D do Standard Methods, no qual tubos com amostras contendo biftalato de potássio, sulfato ácido de prata, dicromato de potássio e água destilada são levados a um digestor e posteriormente deixados para resfriar antes de suas respectivas absorvâncias serem medidas e sua DQO calculada. Esse processo apresenta alguns inconvenientes no que diz respeito à digestão, pois as amostras devem ser digeridas por um período de aproximadamente duas horas antes da leitura das absorvâncias. Com o intuito de otimizar o tempo de análise desse método, o presente estudo foi desenvolvido considerando que, somente o calor de diluição da solução de sulfato ácido de prata adicionada ao procedimento, gera calor suficiente para que a reação aconteça, sendo possível suprimir o aquecimento por fontes de calor externas. Os resultados obtidos pela Metodologia 5220D e pela Adaptação proposta pelo presente trabalho, foram comparados e validados, baseados nas normas do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). A principal vantagem desse modelo é a economia de tempo, de gasto com a compra do equipamento e também a redução de energia elétrica, devido à não utilização do bloco digestor.

Palavras-chaves: DQO; matéria orgânica; quantificação; adaptação de metodologia; validação de metodologia.

Abstract

Chemical oxygen demand (COD) is a global parameter used as an indicator of organic content in liquid samples, as well as for monitoring liquid effluent treatment plants. Thus, the proposed methodology for analyzing COD in aqueous samples, aims to contribute and facilitate the process of determining organic matter in wastewater treatment plants in order to save costs and time. Currently, the method used to determine the Chemical Oxygen Demand (COD) most used for closed reflux is the Standard Methods 5220D Methodology, in which tubes with samples containing potassium biftalate, silver acid sulfate, potassium dichromate and distilled water are taken to a digester and then left to cool before their respective absorbances are measured and their COD calculated. This process has some disadvantages with regard to digestion, as the samples must be digested for a period of approximately two hours before reading the absorbances. In order to optimize the analysis time of this method, the present study was developed considering that, only the heat of dilution of the silver acid sulfate solution added to the procedure, generates enough heat for the reaction to happen, being possible to suppress the heating external heat sources. The results obtained by the 5220D Methodology and the Adaptation proposed by the present work, were compared and validated, based on the norms of the National Institute of Metrology, Quality and Technology (INMETRO). The main advantage of this model is the saving of time, expenses with the purchase of the equipment and also the reduction of electric energy, due to the non-use of the digester block.

Keywords: COD; organic matter; quantification; methodology adaptation; methodology validation.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	VI
1. INTRODUÇÃO	7
2. OBJETIVOS	10
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	10
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1. QUALIDADE DA ÁGUA.....	11
3.1.1. <i>Padrão de descarte de efluentes</i>	12
3.2. MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	15
3.2.1. <i>Demanda Bioquímica de Oxigênio</i>	15
3.2.2. <i>Oxigênio Dissolvido</i>	16
3.2.3. <i>Carbono Orgânico Total</i>	16
3.3. DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	17
3.4. VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA.....	19
3.4.1. <i>Precisão</i>	20
3.4.2. <i>Robustez</i>	21
3.4.3. <i>Seletividade</i>	21
3.4.4. <i>Sensibilidade</i>	22
3.4.5. <i>Métricas Para Validação Estatística</i>	22
3.4.5.1. Gráfico de Probabilidade.....	22
3.4.5.2. Estatística de Anderson-Darlin.....	23
3.4.5.3. Teste de Hipótese.....	23
3.4.5.4. Correlação Linear de Pearson (r).....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. FLUXOGRAMA DO PROCESSO.....	27
4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES.....	28
4.2.1. <i>Preparo das Soluções</i>	29

4.3. METODOLOGIA 5220D	30
4.4. ADAPTAÇÃO DA METODOLOGIA 5220D	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. ANÁLISE DE CADA EFLUENTE	33
5.2. COMPARAÇÃO ENTRE A METODOLOGIA 5220D E ADAPTAÇÃO	43
5.3. VALIDAÇÃO.....	45
6. CONCLUSÕES	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
APÊNDICES	58
APÊNDICE A – ELABORAÇÃO DO PORTA-TUBO ISOLADO.....	58
APÊNDICE B – VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DENTRO DO PORTA TUBO ISOLADO.....	60
APÊNDICE C – TABELAS	61
ANEXOS	67
ANEXO A – CURVA ANALÍTICA.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma do processo.	27
Figura 2. Porta tubo revestido de lã de vidro.	31
Figura 3. Relação entre DQO padrão (5220D) e a DQO modificada (adaptada) para a amostra de Bifitalato de Potássio.	33
Figura 4. Distribuição de probabilidade para DQO padrão (5220D) e modificada (adaptada) para o bifitalato de potássio.	34
Figura 5. Relação entre DQO padrão (5220D) e a DQO modificada (adaptada) para a amostra de Fenol.	35
Figura 6. Distribuição de probabilidade para DQO padrão (5220D) e modificada (adaptada) para o fenol.	36
Figura 7. Relação entre DQO padrão (5220D) e a DQO modificada (adaptada) para a amostra de Álcool Terc-Butílico.	37
Figura 8. Distribuição de probabilidade para DQO padrão (5220D) e modificada (adaptada) para o álcool terc-butílico.	38
Figura 9. Relação entre DQO padrão (5220D) e a DQO modificada (adaptada) para a amostra de Lixiviado de Aterro Sanitário (bruto).	39
Figura 10. Relação entre DQO padrão (5220D) e a DQO modificada (adaptada) para a amostra de Lixiviado de Aterro Sanitário (diluído).	40
Figura 11. Correlação entre as Demandas Químicas de Oxigênio para o lixiviado diluído.	41
Figura 12. Distribuição de probabilidade para DQO padrão (5220D) e modificada (adaptada) para o lixiviado diluído	42
Figura 13. Correlação entre cada par de DQO com e sem digestão por aquecimento artificial, para efluentes orgânicos.	44
Figura 14. Correlação de Pearson para DQO 5220 e DQO Adaptada (proposta) do álcool terc-butílico.	47
Figura 15. Índice de Capacidade para Metodologia Proposta - Bifitalato de Potássio.	48
Figura 16. Índice de Capacidade para Metodologia Proposta - Fenol.	49
Figura 17. Índice de Capacidade para Metodologia Proposta - Lixiviado de Aterro Sanitário.	50

Figura A. 1. Ilustração do revestimento do porta-tubo. (a) porta-tubo; (b) vista superior do porta-tubo revestido com a lã de vidro; (c) vista lateral do porta-tubo revestido com a lã de vidro; (d) vista lateral do porta-tubo revestido com a lã de vidro e o papelão.	59
Figura A. 2. Curva para a variação da temperatura dentro do porta-tubo isolado....	60
Figura A. 3. Curva analítica padrão (biftalato de potássio).	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Padrões de lançamentos de efluentes – parâmetros orgânicos. Adaptado (CONAMA, 2011).	13
Tabela 2. Padrões de lançamentos de efluentes – parâmetros inorgânicos. Adaptado (CONAMA, 2011).	14
Tabela 3. Erros envolvidos na realização de um teste de hipótese (MEYER, 1983).25	
Tabela 4. Reagentes utilizados.....	28
Tabela 5. Anova para regressão entre os valores de DQO diluídas para metodologia padrão e modificada.	41
Tabela 6. ANOVA Biftalato de Potássio.	45
Tabela 7. ANOVA Fenol.....	45
Tabela 8. ANOVA Álcool Terc-Butílico.	45
Tabela 9. ANOVA Lixiviado de Aterro Sanitário.....	46
Tabela A. 1. Alíquotas de diluição para os efluentes (sintéticos e real).....	61
Tabela A. 2. Dados obtidos para o biftalato de potássio.	61
Tabela A. 3. Dados obtidos para o fenol.....	62
Tabela A. 4. Dados obtidos para o álcool terc-butílico.....	62
Tabela A. 5. Dados obtidos para o lixiviado de aterro sanitário bruto.	63
Tabela A. 6. Dados obtidos para o lixiviado de aterro sanitário diluído.	63
Tabela A. 7. DQO e desvio padrão para biftalato de potássio.	64
Tabela A. 8. DQO e desvio padrão para fenol.	64
Tabela A. 9. DQO e desvio padrão para álcool terc-butílico.....	65
Tabela A. 10. DQO e desvio padrão para lixiviado bruto.	65
Tabela A. 11. DQO e desvio padrão para lixiviado diluído.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CECR - Concentração do Efluente no Corpo Receptor;

CENO - Concentração de Efeito Não Observado;

CL50 - Concentração Letal Mediana;

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente;

COT – Carbono Orgânico Total;

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio;

DQO – Demanda Química de Oxigênio;

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia;

NDIR - Detector de Infravermelho Não Dispersivo;

OD – Oxigênio Dissolvido;

UV – Ultra Violeta;

1. INTRODUÇÃO

A qualidade da água para consumo, bem como em corpos receptores, pode indicar o nível de qualidade de vida de um país ou região. Sendo assim, muitos países tem se empenhado no monitoramento constante de rios e cursos d'água, verificando os parâmetros, químicos, biológicos e nutrientes em geral (CHANG et al., 2001). A identificação desses compostos ou espécies em corpos receptores, é uma das chaves para intervenções ambientais para melhoramento da qualidade da água (MICCOLI et al., 2013). Uma melhor qualidade de vida, bem como desenvolvimento ecológico e econômico em um país ou região, se deve principalmente a qualidade da água em suas reservas determinado a partir dos índices de qualidade de água (WQI) (LEŠČEŠEN et al., 2018). Dentre esses índices, a capacidade de autodepuração de um curso d'água, se faz primordial para compreender o nível de oxigênio dissolvido na água, o que conseqüentemente favorece a manutenção de espécies de importância, como pequenas algas que produzem oxigênio.

A crescente poluição ambiental em corpos d'água é ocasionada por diversos tipos de efluentes tanto líquidos, quanto sólidos e gasosos, originados de indústrias farmacêuticas, têxteis, alimentícias, dentre outras. O monitoramento ambiental e o controle do descarte de um determinado efluente são realizados através de diversos parâmetros analíticos, capazes de indicar o potencial poluidor de um efluente e a eficiência de um processo, a fim de diminuir a carga orgânica ou inorgânica presente nesse efluente (BRAGA, 2005; LOPES, 2017).

Os parâmetros de descarte de um efluente em corpos receptores devem estar dentro das normas previstas e definidas através de órgãos ambientais. No entanto, a quantificação da carga orgânica é um dos parâmetros que deve ser sempre considerado, por estar diretamente relacionados com o consumo de oxigênio do corpo receptor após lançamento. Infelizmente, grandes concentrações de compostos orgânicos recalcitrantes são despejados em corpos receptores sem um tratamento específico. Vários estudos em desenvolvimento, utilizam o parâmetro de DQO para a verificação do déficit de oxigênio em corpos receptores, principalmente, utilizando DQO para previsão multi-objetiva e multivariada para obtenção e compreensão das relações entre os parâmetros abordados (FOROUGH KAMYAB-TALESH et al., 2019). A demanda química, proporciona a verificação do déficit de oxigênio na água bem como teor de compostos recalcitrantes. Além disso, a relação de demanda química

de oxigênio com demanda bioquímica de oxigênio, pode indicar a necessidade ou não de um pré-tratamento, antes de um tratamento biológico ser aplicado.

Muitos pesquisadores utilizam dessa medida para a quantificação da eficiência de determinados tipos de tratamentos de resíduos, orgânicos (BOD AND SECONDARY, 1995; GILBERT, 1987; HSU et al., 2007; LEPOT et al., 2016; SALAZAR et al., 2009; WATHUGALA AND SUZUKI, 1987). Algumas modificações no contexto da metodologia analítica para determinação da DQO têm sido feitas, afim de reduzir o tempo de digestão de duas horas, como proposto pelo Standard Methods (2012). Jardim and Rohwedder, (2000), utilizaram micro-ondas na substituição do processo de digestão das amostras de DQO, utilizando alíquotas menores e tempos reduzidos de apenas 7 minutos, verificando a estabilização da DQO do lixiviado de aterro sanitário em 5 minutos com aplicação de ultrassom. No trabalho de Chen et al., (2005), um sensor de TiO₂ fotocatalítico foi preparado e utilizado para análise por injeção em fluxo (FIA) para determinação da demanda de oxigênio, utilizando solução de D-glucose como matéria orgânica presente em solução.

Yushu e colaboradores (2014), propuseram, com o objetivo de eliminar a interferência de íons cloretos, a adição de uma amostra de água e ácido sulfúrico concentrado em um tubo espiral, na proporção de 1:4-9, com um gás inerte à temperatura ambiente canalizado, adicionando dicromato de potássio para a realização da digestão, quantificando assim, o teor de dicromato de potássio e calculando a Demanda Química de Oxigênio. Pisutpaisal e Sirisukpoca (2014) em seu estudo, determinaram a DQO em águas residuais através da utilização do ozônio como agente oxidante. Li e colaboradores (2015), propuseram uma metodologia que determina rapidamente a DQO de águas residuais com alta taxa de cloreto, através da diluição das amostras.

Há outras formas de estimação da matéria orgânica presente na água como carbono orgânico total (COT), no entanto é indispensável a instrumentação de análise, o qual possui um custo elevado para aquisição. Uma das deficiências da análise de COT se encontra justamente em não obter informações a respeito da matéria orgânica oxidável, responsável pela eutrofização de corpos receptores (Viana da Silva et al., 2011). Portanto DQO e DBO são as medições responsáveis por este tipo de quantificação, o que demonstra sua importância na verificação de potenciais poluidores e conseqüentemente em projeto de instalações de tratamento de efluentes.

Uma das críticas principais para o trabalho, é que para soluções sintéticas preparadas em laboratório, geralmente a interferência é mínima no resultado final da DQO. No entanto, para efluentes reais, que geralmente são compostos por inúmeros conjuntos de compostos orgânicos e inorgânicos, o resultado final de DQO pode ser comprometido.

Neste contexto da importância destas formas de quantificação da matéria orgânica, a redução do tempo de resposta de uma análise, denota a redução de custos, correções e tomadas de decisão em projetos mais imediatas. O presente projeto propõe uma adaptação da Metodologia 5220D, para determinação de DQO sem utilização do processo de digestão por aquecimento artificial. Para isso, foram utilizadas três soluções sintéticas para simular efluentes e um efluente real que possuía elevada carga orgânica recalcitrante, mesmo em sistemas extremamente oxidantes. A hipótese é que o calor liberado pela reação de dissolução do ácido sulfúrico em água é suficiente para digerir a matéria orgânica, eliminando do processo a utilização da placa digestora.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Propor e descrever uma adaptação da metodologia para a determinação de DQO, substituindo a etapa de digestão térmica da amostra proposta para a Metodologia 5220D do Standard Methods, a fim reduzir o gasto com energia e tempo de análise.

2.2. Objetivos Específicos

- Validar a adaptação da metodologia proposta e comparar com a metodologia atualmente empregada, a fim de comprovar a eficiência da adaptação da tecnologia estudada;
- Avaliar aplicabilidade da metodologia proposta em relação à demanda química de oxigênio independente do material orgânico a ser analisado presente em compostos sintéticos ou efluentes reais;
- Verificar a possibilidade de eliminar a etapa de digestão através do aquecimento artificial da amostra, considerando apenas a temperatura do tubo liberada a partir do calor de dissolução do ácido sulfúrico concentrado;
- Verificar a precisão, robustez, linearidade, seletividade e sensibilidade da metodologia proposta, independente do efluente a ser analisado, juntamente com testes de repetibilidade e reprodutibilidade afim de determinar o índice de exatidão a partir do fator cpk – Índice de Capacidade de um Processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Qualidade da água

A água é a substância química mais abundante do planeta Terra ocupando 75% do seu volume. Deste total, 97% refere-se a águas em mares e oceanos, o restante, 0,65% encontra-se em rios, lagos e águas subterrâneas (DESONIE, 2007). A água é essencial à vida, nota-se cada vez mais a preocupação com a sua qualidade, uma vez que diversas doenças são causadas pelo contato, seja por ingestão ou apenas contato físico, com águas contaminadas (DI BERNARDO *et al.*, 2002).

A qualidade da água está relacionada tanto com fenômenos naturais como também com a atuação do homem. Estas condições naturais estão relacionadas às consequências de precipitação atmosférica, como os escoamentos superficiais e infiltrações no solo. Por outro lado, a interferência do homem se dá tanto por despejos domésticos e industriais gerados, como também a inserção de agroquímicos no solo, em que ambos contribuem para a introdução de compostos na água afetando sua qualidade (SPERLING, 2014).

O comprometimento da sociedade com a qualidade da água devido à interferência do homem agravou depois da Revolução Industrial, em que além da crescente inserção de produção de bens de consumo, que conseqüentemente gera resíduos lançados ao meio ambiente, houve também uma explosão demográfica, o que é um fator agravante para o ambiente já que é necessária uma sólida infraestrutura para captar os despejos de uma população que cresceu de 1 bilhão para 6 bilhões na virada do século XXI (SAMPAIO, 2012).

Diante aos agravantes relacionados ao meio ambiente, fez-se necessário a união de diferentes áreas do conhecimento - científico, técnico e jurídico - em prol de questões ambientais, o que inclui as questões relacionadas à qualidade água, a fim de garantir que gerações atuais e futuras possam fazer uso de água com qualidade e abundância. (SAMPAIO, 2012). Os requisitos de qualidade da água estão relacionados com a aplicação prevista para a mesma. Dessa forma, alguns parâmetros são avaliados conforme a finalidade que a água será destinada, podendo ser para o abastecimento doméstico, a irrigação, a geração de energia, a agricultura, entre outros (SPERLING, 2014).

Os parâmetros que refletem a análise da qualidade da água, avalia as suas características físicas, químicas e biológicas. São parâmetros para caracterizar a água em geral, seja residuárias, de abastecimento, mananciais ou corpos receptores. Em relação às características físicas, os parâmetros analisados são: cor, turbidez, temperatura, sabor e odor. Já as características químicas envolvem parâmetros como pH, alcalinidade, acidez, dureza, salinidade, oxigênio dissolvido, presença de matéria orgânica, cloretos, fósforo, agroquímicos, metais pesados, dentre outros elementos. E, por fim, as características biológicas que são aquelas relacionadas à presença de inúmeros microrganismos no meio aquático dentre eles algas e microrganismos patogênicos (LIBÂNIO, 2016).

3.1.1. Padrão de descarte de efluentes

O Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, é o órgão brasileiro responsável por regulamentar o controle de lançamento de efluentes nos corpos d'água receptores. Desde a década de 70 existe o controle dos recursos hídricos bem como o lançamento de efluentes no país (BORSOI; TORRES, 1997). A Resolução n°. 357 criada em 2005 trata sobre o assunto e essa já foi editada algumas vezes, sendo atualmente substituída pela Resolução n°. 430 que a complementa e apresenta condições, parâmetros, padrões e diretrizes para o controle do lançamento de efluentes (CONAMA, 2011).

A partir dessas resoluções, torna-se possível a classificação e enquadramento de corpos d'água (em doces, salobras e salinas), tornando-se factível determinar os padrões de lançamento exigidos para cada classe. Nesse contexto, define-se também no documento alguns valores limítrofes para padrão de descarte, como: capacidade de suporte do corpo receptor, Concentração de Efeito Não Observado-CENO, Concentração do Efluente no Corpo Receptor-CECR, Concentração Letal Mediana-CL50, entre outras. Além disso, a Resolução menciona sobre casos excepcionais, de comprovatório interesse público, para lançamento direto de efluentes em corpos d'água em desacordo com as condições e padrões estabelecidos. Esse deve ser em caráter temporário, apresentando algumas medidas que visem neutralizar o impacto, bem como tratamento para este lançamento e se adequar a algumas exigências (CONAMA, 2011).

No documento ainda, encontram-se as condições e padrões de lançamento de efluentes determinadas, como por exemplo (CONAMA, 2011):

- O pH deve estar entre 5 e 9;
- A temperatura deve ser inferior a 40°C. Além disso, a variação de temperatura do corpo receptor limita-se a 3°C na fronteira da zona de mistura;
- Inexistência de materiais flutuantes;
- Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): necessário a retirada mínima de 60% de DBO sendo que, este valor só poderá ser reduzido caso seja realizado um estudo de autodepuração do corpo hídrico que evidencie atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor; entre outras condições.

Para os padrões de lançamento de efluentes, encontra presente na Resolução diversos elementos e substâncias, orgânicos e inorgânicos, com suas respectivas concentrações máximas, em mg L⁻¹, conforme disposto nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Padrões de lançamentos de efluentes – parâmetros orgânicos. Adaptado (CONAMA, 2011).

Parâmetros	Valores máximos (mg L ⁻¹)
Benzeno	1,20
Clorofórmio	1,00
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2trans)	1,00
Estireno	0,07
Etilbenzeno	0,84
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,50
Tetracloroeto de carbono	1,00
Tricloroetano	1,00
Tolueno	1,20
Xileno	1,60

Tabela 2. Padrões de lançamentos de efluentes – parâmetros inorgânicos. Adaptado (CONAMA, 2011).

Parâmetros	Valores máximos (mg L⁻¹)
Arsênio total	0,50
Bário total	5,00
Boro total (não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,00
Cádmio total	0,20
Chumbo total	0,50
Cianeto total	1,00
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,20
Cobre dissolvido	1,00
Cromo hexavalente	0,10
Cromo trivalente	1,00
Estanho total	4,00
Ferro dissolvido	15,00
Fluoreto total	10,00
Manganês dissolvido	1,00
Mercúrio total	0,01
Níquel total	2,00
Nitrogênio amoniacal total	20,00
Prata total	0,10
Selênio total	0,30
Sulfeto	1,00
Zinco total	5,00

Segundo Sperling (2014), o principal problema de poluição das águas nos países em desenvolvimento, como é o caso do Brasil, deve-se a presença de matéria orgânica que gera o consumo de oxigênio dissolvido. A matéria orgânica da água é necessária aos seres heterótrofos, na sua nutrição, e aos autótrofos, como fonte de sais nutrientes e gás carbônico. Entretanto, em grandes quantidades, o aumento do consumo de oxigênio provoca desequilíbrios ecológicos, podendo causar a extinção dos organismos aeróbicos.

3.2. Métodos para a Determinação da Matéria Orgânica

A matéria orgânica despejada em corpos receptores é composta principalmente por proteína, carboidratos, fenóis, gordura e óleos, dentre outros. Em consequência dessa diversidade de componentes orgânicos nas águas residuárias, determiná-los é um processo difícil e, para isso, utilizam-se normalmente métodos indiretos para a quantificação dessa matéria (SPERLING, 2014).

3.2.1. Demanda Bioquímica de Oxigênio

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é um parâmetro indicativo do consumo de oxigênio durante a degradação biológica da matéria orgânica (demanda carbonácea) juntamente com o oxigênio usado na oxidação de produtos inorgânicos em um certo período de tempo. O oxigênio também é utilizado para oxidar formas reduzidas de nitrogênio (demanda nitrogenada), pelo metabolismo de microrganismos aeróbios, que promovem a estabilização desta matéria orgânica presente no meio líquido (APHA *et al.*, 2012).

A análise de DBO retrata a quantidade de oxigênio necessária para que o metabolismo bacteriano possa estabilizar a matéria orgânica presente em corpos hídricos. A oxidação bioquímica é um processo geralmente lento, quando comparado com via química, e que dependerá dentre outros fatores, da população biológica envolvida e da temperatura. Um tempo demasiadamente grande pode ser necessário para uma completa oxidação biológica, mas para propósitos práticos pode-se considerar que esta reação seja completada em 20 dias, uma vez que neste período há uma oxidação de cerca de 95% a 99% da matéria orgânica. Devido a morosidade do processo de análise de DBO, esse período de 20 dias pode-se tornar inviável perante a finalidade da análise (controle), determinando-se assim o prazo de 5 dias para o ensaio de DBO, quando 60% a 70% da matéria orgânica esteja oxidada (APHA *et al.*, 2012; BASTOS, 2015).

Desta forma, a determinação desse parâmetro pode ocorrer avaliando-se a diferença de concentração de oxigênio dissolvido em amostra de água por um período de 5 dias e temperatura de 20 °C. Portanto, se a amostra apresenta DBO de 5 mg L⁻¹ serão necessárias, a esse período e temperatura mencionadas acima, 5 mg de

oxigênio dissolvido para estabilizar a matéria orgânica biodegradável em 1 litro de amostra dessa água (LIBÂNIO, 2016).

3.2.2. Oxigênio Dissolvido

O oxigênio é uma espécie química de importância vital nos corpos hídricos, geralmente transferido pelo ar atmosférico ou de forma artificial por compressores em estações de tratamento, ou então, sendo gerado por microalgas que se encontram presentes na zona eufótica dos corpos receptores. As reações químicas e fotoquímicas do oxigênio na atmosfera são essenciais para o equilíbrio e preservação das espécies na Terra. Em detrimento disso, a quantificação do Oxigênio Dissolvido (OD) é considerada como um dos parâmetros mais significativos em relação a qualidade de um ambiente aquático (BRASIL, 2014; MELO JÚNIOR, 2019).

A solubilidade do oxigênio na água é influenciada por distintos fatores ambientais, como a temperatura da água, pressão parcial do oxigênio e salinidade da água. As variações nos teores de oxigênio dissolvido estão associadas aos processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos corpos d'água. Para a manutenção da vida aquática aeróbica são necessários teores mínimos de oxigênio dissolvido de 2 mg L⁻¹ a 5 mg L⁻¹, exigência de cada organismo (BRASIL, 2014).

A concentração de oxigênio disponível mínima necessária para sobrevivência das espécies piscícolas é de 4 mg L⁻¹ para a maioria dos peixes e de mg L⁻¹ para trutas. Em condições de anaerobiose (ausência de oxigênio dissolvido) os compostos químicos são encontrados na sua forma reduzida (isto é, não oxidada), a qual é geralmente solúvel no meio líquido, disponibilizando, portanto, as substâncias para assimilação pelos organismos que sobrevivem no ambiente. À medida em que cresce a concentração de oxigênio dissolvido os compostos vão se precipitando, ficando armazenados no fundo dos corpos d'água (APHA *et al.*, 2012; BRASIL, 2014).

3.2.3. Carbono Orgânico Total

O Carbono Orgânico Total (COT) é um indicador de concentração de matéria orgânica em águas naturais. A medida desse método determina diretamente o teor de

carbono da matéria orgânica dissolvida e não dissolvida presente na água, desempenhando um papel fundamental na avaliação da eficiência da purificação de águas residuais de processo. A sua quantificação é utilizada numa ampla gama de aplicações como a caracterização de águas para consumo humano, subterrânea, de superfície e águas residuais (LIBÂNIO, 2016).

A determinação de carbono ligado organicamente a moléculas orgânicas deve ser dividida em unidades de carbono simples e convertidas em uma forma molecular simples, para que possa ser medida quantitativamente. Os métodos de COT utilizam temperaturas elevadas, catalisadores e oxigênio, ou temperaturas mais baixas (<100°C) com radiação ultravioleta (UV), oxidantes químicos, oxidação em estado supercrítico, ou combinações destes para converter a matéria orgânica em CO₂. Este é purgado da amostra e transferido através de um gás de arraste inerte e medido diretamente por um Detector de Infravermelho Não Dispersivo (NDIR), ou pode ser reduzido a metano e medido com um detector de ionização de chama ou pode ser titulado quimicamente. Outra alternativa seria a separação do CO₂ da fase líquida da amostra por uma membrana seletiva de CO₂ para água ultrapura na qual o aumento da condutividade da água corresponde à presença de CO₂ proveniente da amostra (APHA *et al.*, 2012; PEREIRA, 2016).

3.3. Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um parâmetro global utilizado para o acompanhamento da qualidade do efluente em estações de tratamento e como indicador dos compostos orgânicos em águas residuárias e superficiais. A DQO é definida como a parcela correspondente de O₂ consumido na oxidação química da matéria orgânica, na presença de fortes oxidantes. A quantidade de matéria orgânica pode ser calculada com base na quantidade de oxigênio dissolvido no meio. Ou seja, essa metodologia é baseada na oxidação da amostra em meio ácido por um agente oxidante forte, mediante o aquecimento em um bloco digestor. (LIBÂNIO, 2016; APHA *et al.*, 2012)

O método para determinar a Demanda Química de Oxigênio em Refluxo Fechado pelo Método Colorimétrico, mais empregado é o proposto pela Metodologia 5220D do Standard Methods (2012), no qual tubos com amostras contendo biftalato

de potássio, sulfato de mercúrio, dicromato de potássio e água destilada são levados a um digestor a temperatura de $150^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante um período de duas horas. A metodologia é baseada na oxidação da amostra em meio ácido por um agente oxidante forte, mediante o aquecimento artificial. O estado da técnica cita o método 5220 D do Standard Methods (2012) sempre como referência padrão na análise de DQO.

O método 5220D proposto pelo Standard Methods (2012) apresenta as seguintes etapas:

- *Etapa 1:* Preparação do Padrão de Teste;
- *Etapa 2:* Preparação do Reagente Sulfato Ácido de Prata;
- *Etapa 3:* Preparação da Solução Padrão para Digestão de Dicromato de Potássio;
- *Etapa 4:* Tratamento da Amostra;
- *Etapa 5:* Digestão da Amostra;
- *Etapa 6:* Medida da Redução Química.

Modificações no contexto analítico da DQO estão sendo estudadas, com a finalidade de reduzir o tempo de digestão de duas horas, conforme proposto pela Metodologia 5220D do Standard Methods (2012). Jardim e Rohwedder, (2000), utilizaram micro-ondas na substituição do processo de digestão das amostras de DQO, utilizando alíquotas menores e tempos reduzidos de apenas 7 minutos. Neste trabalho, foi possível verificar a estabilização da DQO do lixiviado de aterro sanitário em 5 minutos com aplicação de ultrassom. Um dos grandes empecilhos da aplicação deste trabalho na metodologia de determinação de DQO, é que o gasto com ultrassom pode ainda ser bem elevado em termos energéticos.

No trabalho de Chen e colaboradores, (2005), um sensor de TiO_2 fotocatalítico foi preparado e utilizado para análise por injeção em fluxo (FIA) para determinação da demanda de oxigênio. Neste trabalho foi utilizado solução de D-glucose como matéria orgânica presente em solução em concentrações de 0,5 a 235 mg L^{-1} . Como neste trabalho foi utilizado como substância padrão a D-glucose, há uma possibilidade da necessidade de realizar a mesma metodologia para outros compostos, inclusive efluentes reais, que possuem grande concentração de outros compostos recalcitrantes, como realizado por Jardim e Rohwedder, (2000).

Yushu e colaboradores (2014) propuseram, com o objetivo de eliminar a interferência de íons cloretos, a adição de uma amostra de água e ácido sulfúrico concentrado em um tubo espiral, na proporção de 1:4-9, com um gás inerte à temperatura ambiente canalizado, adicionando dicromato de potássio para a realização da digestão, quantificando o teor de dicromato de potássio e calculando a Demanda Química de Oxigênio. A metodologia proposta pelos pesquisadores pode eliminar a interferência dos íons cloreto e reduzir o tempo de análise. Entretanto, a metodologia não se mostrou eficiente para amostras com alta concentração de compostos recalcitrantes, optando assim pela metodologia convencional.

Pisutpaisal e Sirisukpoca (2014), determinaram a DQO em águas residuais através da utilização do ozônio como agente oxidante. Porém, as análises só foram rápidas para faixas de DQO entre 0 a 80 mg.O₂ L⁻¹.

Li e colaboradores (2015), propuseram uma metodologia que determina rapidamente a DQO de águas residuais com alta taxa de cloreto, através da diluição das amostras. Sendo uma possível alternativa para o problema apontado no estudo de Yushu e colaboradores (2014).

Por sua vez, a metodologia proposta no presente trabalho em estudo, não apresenta o processo de aquecimento artificial por duas horas à 150 °C através da placa digestora conforme descrito na Metodologia 5220D do Standard Methods (2012), sendo essa etapa substituída pelo próprio calor da reação de oxidação do dicromato de potássio com o ácido sulfúrico, dada após a homogeneização dos reagentes. Considerando o aquecimento da amostra à uma temperatura de 180 °C, proveniente ao calor liberado por essa reação, sendo suficiente para digerir a matéria orgânica, descartando assim a necessidade da utilização da placa digestora e resultando em economia considerável de energia e tempo.

3.4. Validação de Metodologia Analítica

A validação de um método analítico baseia-se na verificação dos requisitos específicos que são adequados para a finalidade pretendida. Segundo Mesquita (2013), independente da metodologia utilizada, é importante que ela seja devidamente validada. Uma vez que estes devem estar descritos de forma detalhada de modo a

qualquer pesquisador possa executar, garantindo a qualidade metrológica dos ensaios e a confiabilidade técnica dos resultados obtidos (PEREIRA, 2016).

A validação de um método analítico também é importante para garantir a comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade dos resultados, pois quando um método é validado são utilizadas as mesmas referências definidas internacionalmente, como padrões e materiais de referência, para garantir a qualidade dos resultados gerados, pois estes resultados são, muitas vezes, importantes para a tomada de decisões, comparação com valores legislados, entre outras comparações. (MARQUES, 2015)

3.4.1. Precisão

A precisão avalia a dispersão dos resultados obtidos em ensaios independentes, repetidos sobre a mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões em condições definidas. Assim, é possível verificar se o método tem capacidade de repetir e reproduzir os resultados obtidos em análises sobre a mesma amostra/padrão. Contudo, é recomendado o uso de amostras reais, de modo a minimizar o efeito matriz que pode influenciar os resultados obtidos bem como a avaliação da precisão. (MARTINS, 2016; PEREIRA, 2016)

A precisão é avaliada normalmente por meio da reprodutibilidade, repetitividade e precisão intermediária. É expressa em medidas como o desvio padrão e o desvio padrão relativo. A análise de precisão é dada pelas seguintes condições (MARQUES, 2015; INMETRO, 2011; INMETRO, 2012):

- *Reprodutibilidade*: é a precisão de medição sob um conjunto de condições de reprodutibilidade (diferentes locais, diferentes operadores, diferentes sistemas de medição) em uma mesma amostra utilizando o mesmo método de análise;
- *Repetitividade*: é a precisão de medição sob um de condições de repetitividade, o mesmo procedimento de medição, mesmo operador, mesmo sistema de medição, mesmas condições de operação e mesmo local, utilizando em uma mesma amostra em curto espaço de tempo;

- *Precisão Intermediária*: inclui o mesmo procedimento de medição, mesmo operador, mesmo sistema de medição, mesmas condições de operação e mesmo local, a mesma amostra por um período de tempo extenso.

3.4.2. Robustez

A robustez de um método analítico corresponde à capacidade do método produzir o mesmo resultado, mantendo o seu desempenho analítico inalterável perante pequenas alterações das condições experimentais (OLIVEIRA, 2016). Observa-se através deste parâmetro que quanto maior a robustez de uma metodologia maior a insensibilidade de fatores experimentais alterados deliberadamente. Desta forma o método continua a conduzir a valores concordantes, independente das alterações efetuadas. Sendo assim, quanto maior a robustez de um método, maior a confiança do mesmo quanto à sua precisão (MARTINS, 2016).

3.4.3. Seletividade

A seletividade de um método é a capacidade de identificar e distinguir um analito em particular numa mistura complexa sem interferência de outros componentes. A matriz da amostra pode conter componentes que interferem no desempenho da medição. Os interferentes podem aumentar ou reduzir o sinal, a magnitude do efeito também pode depender da concentração (OLIVEIRA, 2016).

As possíveis interferências podem ser avaliadas através de testes de recuperação. Estes devem ser realizados em várias amostras, com a mesma matriz, variando a concentração de padrão adicionado em concentrações conhecidas. Desta forma, um método analítico encontra-se apto quando é considerado seletivo, sendo assim possível recuperar o analito, dentro de um intervalo de aceitação (MESQUITA, 2013; MARQUES 2015).

3.4.4. Sensibilidade

A sensibilidade avalia a capacidade que um método/equipamento possui para distinguir pequenas diferenças de concentração do analito. Em curva de calibração, a sensibilidade corresponde à derivada de 1ª ordem da curva nessa zona de concentração. Na prática a sensibilidade pode ser obtida pelo declive da curva de calibração, como resultado, o método terá mais sensibilidade quanto mais pequenas forem as variações e maior as variações da resposta do equipamento, ou seja, quanto maior for o declive (PEREIRA 2016).

$$\text{Sensibilidade } (m) = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (1)$$

Em que a sensibilidade (m) é definida como o menor incremento da concentração de analito (Δx) necessário para dar origem a uma variação detectável no valor do sinal lido (Δy) (MARTINS, 2016).

3.4.5. Métricas Para Validação Estatística

3.4.5.1. Gráfico de Probabilidade

O Gráfico de Probabilidade determina e compara o quanto os dados e os parâmetros se encaixam em uma distribuição específica. A estimativa dos parâmetros, que é o verdadeiro valor da medição (tais como a média), é calculada a partir de uma amostra aleatória extraída da população. Em geral, amostras maiores e com menor variabilidade populacional, fornecem estimativas mais precisas e com maior acurácia (MAGALHÃES, 2014).

A representação gráfica retrata a distribuição acumulativa real dos dados observada na amostra, juntamente com os intervalos de confiança de distribuição acumulativas, baseando em parâmetros estimados a partir da amostra. A avaliação estatística do Gráfico de Probabilidade baseia-se nas estimativas dos parâmetros de distribuição, na estatística de Anderson-Darlin e em um p -value, que auxiliam na avaliação do ajuste de distribuição dos dados. (MAGALHÃES, 2014; HIRATA, 2013)

3.4.5.2. Estatística de Anderson-Darlin

A estatística de Anderson-Darling (AD) estabelece o quanto os dados seguem uma distribuição em particular. Para um conjunto de dados e distribuição especificados, quanto melhor a distribuição se ajusta aos dados, menor será essa estatística (ENGMANN, 2011). Utilizada para calcular o índice *p-value* para o teste de qualidade do ajuste, a estatística de AD auxilia na determinação de qual distribuição se ajustará da melhor forma aos dados trabalhados. Os *p-values* calculados a partir da estatística ajudam a determinar qual modelo de distribuição usar para uma análise de capacidade ou uma análise de confiabilidade. A estatística AD também é usada para testar se uma amostra de dados vem de uma população com uma distribuição específica (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

As hipóteses para o teste Anderson-Darling são:

- H_0 : Os dados seguem uma distribuição específica;
- H_1 : Os dados não seguem uma distribuição específica.

Para valores de *p-value* do teste de Anderson-Darling menores do que o nível de significância escolhido (normalmente 0,05 ou 0,10), conclui-se que os dados não seguem a distribuição especificada. Ao comparar o ajuste de diversas distribuições, a distribuição com o maior *p-value*, normalmente, possuirá um ajuste mais próximo aos dados, e as distribuições que possuírem *p-values* similares, a escolha das distribuições deverá ser com base no conhecimento prático (MONTGOMERY, 2013).

A estatística de Anderson-Darling é aplicada na comparação do ajuste de várias distribuições, a fim de determinar qual deles é o melhor. Entretanto, para a conclusão de qual distribuição é a melhor, a estatística de Anderson-Darling deve ser substancialmente menor do que as outras. Quando as estatísticas são próximas umas das outras, faz-se necessário a aplicação de critérios adicionais, como os gráficos de probabilidade, para escolher qual o melhor a ser aplicado.

3.4.5.3. Teste de Hipótese

O Teste de Hipótese é uma regra de decisão, que permite aceitar ou rejeitar uma hipótese formulada sobre um determinado parâmetro populacional, baseando-se

em informações contidas numa amostra aleatória. Segundo Montgomery e Runger (2003), a Hipótese Estatística é uma afirmação feita sobre um parâmetro populacional em estudo e pode ser dividida em duas partes complementares:

- Hipótese Nula (H_0): É a hipótese que será testada, ou seja, admite-se a ausência de diferenças entre os parâmetros testados.
- Hipótese Alternativa (H_1): É a hipótese utilizada como alternativa à hipótese nula, isto é, a hipótese que é aceita quando a hipótese nula é rejeitada.

Se uma hipótese estatística especifica o valor do parâmetro, ela é referida como hipótese simples; se não, é referida como composta. A hipótese preferencial é H_0 e é sustentada como verdadeira, a menos que os dados se coloquem firmemente contra ela. Em tal caso, H_0 seria rejeitada a favor de H_1 . Rejeitar erradamente H_0 é visto como um erro mais grave do que não rejeitar H_0 quando H_1 é verdadeira (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

De acordo com Montgomery (2013), a tomada de decisões sobre a aceitação ou rejeição de uma hipótese está baseada apenas em informações em uma amostra, dois tipos de erros podem ser cometidos:

- Erro Tipo I: É o erro cometido ao rejeitar H_0 quando ela é verdadeira. A probabilidade de cometer esse erro é representada por α e define o nível de significância do teste.
- Erro tipo II: É o erro cometido ao rejeitar H_0 quando ela é falsa. A probabilidade de cometer esse erro é representada por β .

A probabilidade de rejeitar uma hipótese incorreta é representada por $1 - \beta$, denominada de Poder do Teste. A Tabela 3 resume a natureza dos erros envolvidos em um processo de decisão de através dos Testes de Hipótese (MEYER, 1983).

Tabela 3. Erros envolvidos na realização de um teste de hipótese (MEYER, 1983).

Decisão	HIPÓTESES	
	H_0 verdadeira	H_0 falsa
Aceitar H_0	Decisão correta ($1-\alpha$)	Erro Tipo II (β)
Rejeitar H_0	Erro Tipo I (α)	Decisão Correta ($1-\beta$)

Para que um teste de hipóteses seja considerado bom, deve-se ter uma pequena probabilidade de rejeitar H_0 , se esta for verdadeira, mas também, uma grande probabilidade de rejeita-las se ela for falsa (MAGALHÃES, 2014). Os erros Tipo I e II são inversamente correlacionados, isto é, o aumento da probabilidade de ocorrência de um, reduz a probabilidade de ocorrência do outro turno. Deve-se salientar que a única forma de diminuir as probabilidades α e β simultaneamente, é aumentando o tamanho da amostra.

Existem duas opções para expressar a conclusão final de um teste de hipóteses:

- Comparar o valor da estatística teste com o valor obtido a partir da distribuição teórica, para um valor pré-fixado do nível de significância (α);
- Quantificar a chance do que foi observado ou resultados mais extremos, sob a hipótese nula, H_0 , ser verdadeira. Essa opção baseia-se na probabilidade de ocorrência de valores iguais ou superiores ao assumido pela estatística teste, dado que a hipótese H_0 é verdadeira. Este número é chamado de probabilidade de significância ou *p-value*.

De acordo com Montgomery e Runger (2003), o *p-value* é o menor nível de significância, conduzindo à rejeição da hipótese nula, H_0 , conforme os dados fornecidos. Podendo afirmar então que há significância estatística quando o *p-value* é menor que o nível de significância adotado (α). O *p-value* é denotado também como nível descritivo do teste, nome dado à probabilidade de se observar um resultado, tão ou mais extremo que o da amostra, considerando que a hipótese nula seja verdadeira (MAGALHÃES, 2014).

Normalmente, considera-se um p -value de 0,05 como parâmetro de avaliação do sistema, H_0 . Caso este valor seja inferior a 0,05, a hipótese nula é rejeitada. Em contrapartida, no caso contrário, não há evidências que permitem rejeitá-la (o que não significa, automaticamente, que seja verdadeira) (MONTGOMERY, 2013).

3.4.5.4. Correlação Linear de Pearson (r)

A correlação é uma medida do grau de associação ou dependência entre duas variáveis quantitativas contínuas. O coeficiente de correlação linear tem como objetivo indicar o nível de intensidade que ocorre na correlação entre as variáveis, podendo ser positivo ou negativo (CORREA, 2003). Uma das formas de medir o coeficiente de correlação linear foi desenvolvida por Pearson e recebe o nome de Coeficiente de Correlação de Pearson. Este coeficiente mede o grau de ajuste dos valores em torno de uma reta.

O Coeficiente de Pearson (r) é dado por:

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] * [n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}} \quad (1)$$

Onde r é o Coeficiente de Pearson; n o número de observações; x_i variável independente e y_i variável dependente.

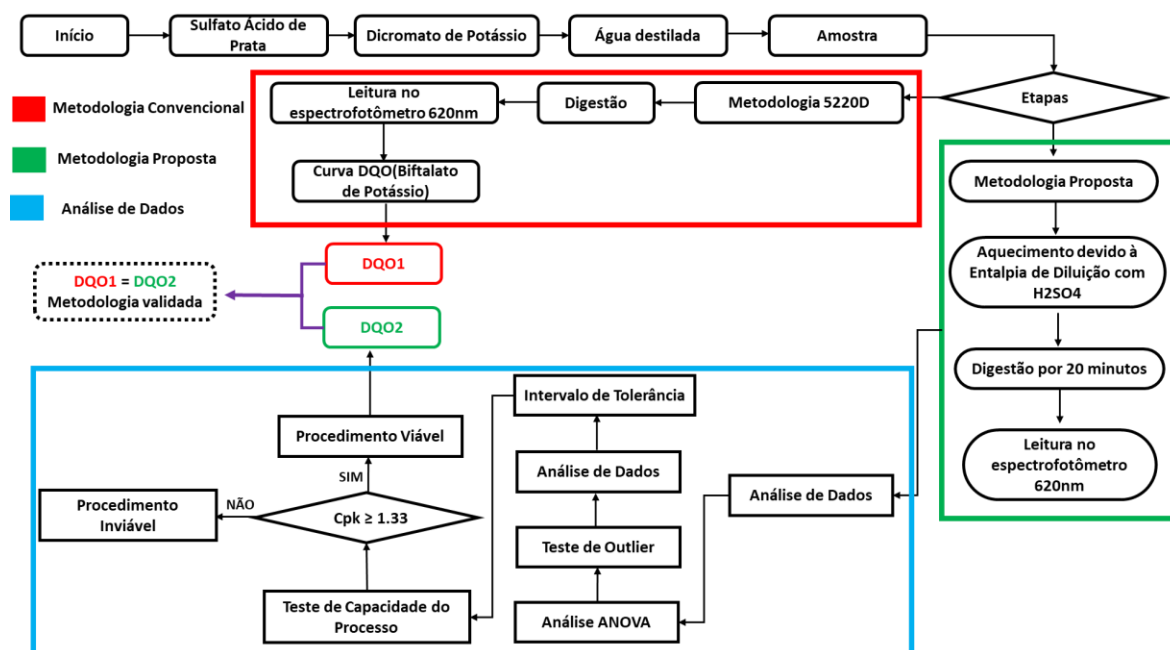
O coeficiente de correlação varia de -1 a +1. Uma correlação positiva ($r > 0$) indica que as variáveis variam no mesmo sentido, ou seja, se uma variável aumenta seu valor, a outra também aumentará. A correlação negativa ($r < 0$) indica que as variáveis variam em sentido contrário, ou seja, se uma variável aumenta o seu valor, a outra diminuí, e vice e versa. Quando o coeficiente for igual à zero, indica que não há uma relação linear entre as variáveis (MAGALHÃES, 2014).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Fluxograma do Processo

A pesquisa desenvolvida para a validação da Adaptação da Metodologia 5220D do Standard Methods, sem uso de digestão artificial, foi realizada utilizando-se da exploratória de vários ensaios de DQO's para os efluentes estudados, conforme elucidado no fluxograma apresentado na Figura 1.

Figura 1. Fluxograma do processo.



Para as análises de DQO's foram utilizados quatro tipos de efluentes: três sintéticos e um real. Os sintéticos foram o biftalato de potássio por ser padrão para a curva analítica, o fenol e o álcool terc-butílico pelas cadeias carbônicas que apresentam. O efluente real foi um lixiviado de aterro sanitário.

O processo para a obtenção dos valores de DQO foi dividido em duas etapas. A primeira etapa foi realizada conforme proposto pela Metodologia 5220D do Standard Methods, utilizando um termorreator para a digestão da amostra. A segunda foi através da análise de DQO sem o processo de digestão por aquecimento artificial, podendo dessa forma comparar os valores obtidos em cada uma das metodologias.

Após a realização das análises de DQO's, verificou-se qual a relação entre cada um dos conjuntos de medidas através de uma correlação. Dessa forma, foi possível ajustar os valores de DQO's, conforme a concentração de cada um dos conjuntos de amostras analisadas e validar a metodologia conforme os parâmetros do Inmetro.

Para a validação da adaptação da metodologia proposta, realizou-se a análise de *Variância*, comparando os efeitos dos tratamentos realizados em cada um dos grupos de efluentes sintéticos e real. Possibilitando assim a verificação da *Repetibilidade*, *Reprodutibilidade* e do *Índice de Capacidade do Processo (Cpk)*.

4.2. Reagentes e Soluções

A realização dos experimentos foi através da utilização de reagentes químicos classificados dentro da classe de reagentes de grau analítico, conforme descrito da Tabela 4. Proporcionando assim a confiabilidade nos resultados finais.

Tabela 4. Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula Química	Marca
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Alphatec
Álcool terc-butílico	C ₄ H ₁₀ O	Vetec
Biftalato de Potássio	C ₈ H ₅ KO ₄	Dinâmica
Dicromato de Potássio	K ₂ Cr ₂ O ₇	Alphatec
Fenol	C ₆ H ₅ OH	Vetec
Sulfato de Prata	Ag ₂ SO ₄	Synth

4.2.1. Preparo das Soluções

As soluções para a digestão das amostras foram preparadas conforme a metodologia para a determinação da DQO em Refluxo pelo Método Colorimétrico, descrita em APHA (2012). A solução de *Sulfato Ácido de Prata* (solução ácida) foi preparada pesando e adicionando-se 6,7 g de sulfato de prata em 1000 mL de ácido sulfúrico concentrado, deixando em seguida a mistura em repouso por 2 dias. Após o tempo de repouso, a solução foi agitada para completar a homogeneização, sendo mantida e armazenada em um frasco de vidro âmbar.

Preparou-se a solução de *Dicromato de Potássio* adicionando-se em 500 mL de água destilada, 49 g de dicromato de potássio previamente seco em estufa a 150°C por 2 horas. Dissolveu-se em seguida a solução com água destilada até completar o volume de um balão volumétrico de 1000 mL, armazenada posteriormente em um frasco de vidro âmbar.

Os efluentes sintéticos foram preparados e também armazenadas em frascos de vidro âmbar. O primeiro efluente sintético a ser analisado, a solução de *Biftalato de Potássio*, foi preparado através da pesagem e secagem de 3,2 gramas do sal em uma estufa por duas horas a 105°C, transferindo em seguida para um dessecador para o resfriamento do mesmo. Após o resfriamento, pesou-se 1,444 mg de $C_8H_5KO_4$ seco, diluindo em seguida em 1000 mL de água destilada. O biftalato de potássio possui uma DQO teórica de 1,176 mg O_2 /mg o que leva a solução preparada a ter uma DQO teórica de 2000mg O_2 /L.

As soluções de *Fenol* e *Álcool Terc-Butílico* foram preparadas baseando na solubilidade em água de cada um dos compostos, apresentando as seguintes concentrações: 1 g L^{-1} para solução de fenol e 0,78 g L^{-1} para o álcool terc-butílico.

O *Lixiviado (Chorume)*, efluente real utilizado na pesquisa, foi fornecido pelo Aterro Sanitário do Consórcio ECOTRES, localizado na cidade de Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais – Brasil. A amostra foi coletada em frascos de 50 litros de polietileno de alta densidade, acondicionada e resfriada a temperatura de $4^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$. Para a realização da análise de DQO, o efluente foi diluído em 6 vezes com água destilada, devido à concentração elevada de matéria orgânica na amostra, que é uma característica de efluentes lixiviados de aterros sanitários.

4.3. Metodologia 5220D

A determinação da Demanda Química de Oxigênio foi realizada segundo a Metodologia 5220D proposto pelo Standard Methods (2012), para análises em Refluxo Fechado pelo Método Colorimétrico. Os ensaios foram realizados em frascos de digestão *Hach*, previamente lavados com solução de ácido sulfúrico a 20%, a fim de eliminar qualquer tipo de contaminação com matéria orgânica.

O tratamento das amostras foi realizado variando a concentração de cada efluente em dez pontos, todos em triplicada. O protocolo realizado para a análise de DQO foi:

- Adicionou-se 2,5 mL de solução de sulfato ácido de prata com o auxílio de uma pipeta graduada;
- Em seguida 0,5 mL de solução de dicromato de potássio medido em micropipeta, previamente calibrada, de 500µmL, da marca *Digipet*;
- 0,3 mL de água destilada medido em micropipeta de 1000µmL, também previamente calibrada;
- 2,0 mL de efluente a ser analisado (variando o volume de efluente de 0,2 em 0,2 mL e completando com água destilada até atingir o volume de 2 mL), medido em micropipeta de 1000 µmL, assim como as demais, previamente calibrada e da marca *Digipet*.

Após a preparação, os tubos foram vedados e agitados até a homogeneização completa das amostras, sendo em seguida, digeridas em um bloco digestor *Cienlab* por 2 horas a ± 150 °C. É importante ressaltar que, o volume de cada componente seja conhecido e que o volume total seja o mesmo para cada recipiente de reação.

A medida da redução química foi realizada após a retirada das amostras do bloco digestor, sendo resfriadas naturalmente até atingirem a temperatura ambiente. Em seguida, foi realizada a leitura das absorbâncias, conforme descrito no Standard Methods, no comprimento de onda de 620 nm em um espectrofotômetro *Shimadzu UV-VIS 3600*, utilizando cubetas de quartzo. Podendo assim, depois da leitura da absorbância obtida, quantificar da Demanda Química de Oxigênio.

A solução de biftalato de potássio foi utilizada, também, para a construção da *Curva Analítica*, conforme descrito no Anexo A. O cálculo da DQO, segundo Standard Methods é dado pela seguinte equação:

$$DQO(mgO_2L^{-1}) = \frac{Absorbância+0,00161}{3,10422 \times 10^{-4}} \quad (3)$$

4.4. Adaptação da Metodologia 5220D

A preparação das amostras para as análises de DQO da adaptação da Metodologia 5220D foram conforme proposto pelo Standard Methods (2012), realizando as análises em triplicata e variando a concentração de cada efluente em dez pontos. O protocolo de análise de DQO consiste em adicionar, nesta ordem, 2,5 mL de solução de sulfato ácido de prata, 0,5 mL de solução de dicromato de potássio, 0,3 mL de água destilada e 2,0 mL de efluente a ser analisado (variando o volume de efluente de 0,2 em 0,2 mL e completando com água destilada até atingir o volume de 2 mL).

Entretanto, após a preparação, vedação e agitação dos tubos até a homogeneização completa, as amostras foram acondicionadas em um porta tubo revestido com lã de vidro (isolante térmico – Apêndices A e B), ilustrado na Figura 2, e deixadas em repouso por um período de vinte minutos, considerando assim o calor proveniente da reação como meio digestor.

Figura 2. Porta tubo revestido de lã de vidro.



Após o resfriamento, as amostras foram decantadas e para o efluente real, centrifugadas em uma centrífuga *Fanem Centrífuga Excelsa II 206 BL*, a 3.000 rpm

durante 5 minutos, para a remoção de sólidos sobrenadantes. Posteriormente, realizou-se a leitura das absorbâncias no comprimento de onda de 620 nm em um espectrofotômetro *Shimadzu UV-VIS 3600*, utilizando cubetas de quartzo. Desta forma, determinando-se assim, através da Equação 3, a demanda química de oxigênio das mesmas.

A entalpia, quantidade de energia em forma de calor, de dissolução do ácido sulfúrico em água é de 815 kJ/mol de ácido diluído na água. Considerando o tempo de digestão para análise de DQO sendo de duas horas a 150°C, conforme a Metodologia 5220D, é possível determinar a energia necessária para o bloco digestor de 600 W.h. A energia proveniente da dissolução do ácido sulfúrico em 2 mL de água para processo de digestão é de 36 kJ. Assim, é possível notar que mesmo a partir da dissolução do ácido sulfúrico em água, a liberação de energia é grande e, portanto, a partir dessa premissa, subtemde-se a possibilidade de substituir o bloco digestor.

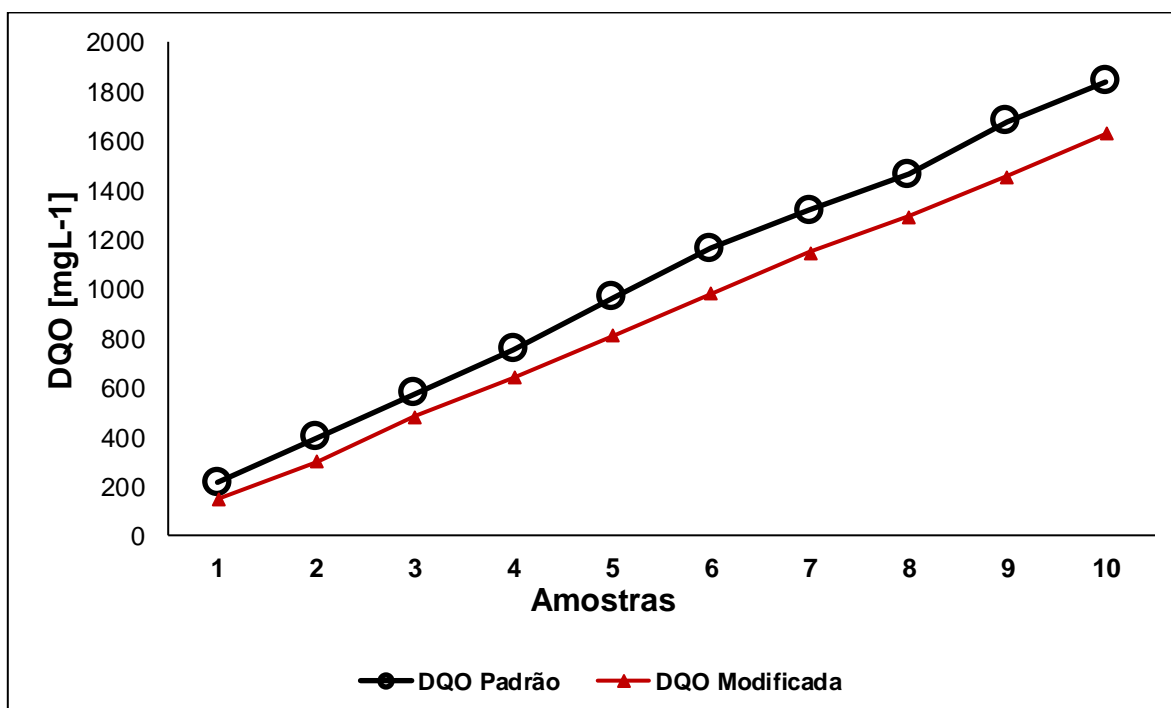
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise de cada efluente

Para determinar as DQO's relativas (pela metodologia 5220D e pela adaptação da metodologia) de cada um dos efluentes estabelecidos nesse trabalho, as foram realizadas conforme descrito no tópico *Materiais e Métodos*, em dez pontos distintos em triplicata e mais o branco, variando o volume do efluente (tanto os sintéticos quanto o real) de 0,2 em 0,2 mL e completando com água destilada até atingir o volume de 2 mL (Tabela A.1 – Apêndice C). Sendo possível dessa forma a construção de curvas relativas à cada conjunto de valores respectivo a cada efluente.

Inicialmente, realizou-se as análises dos efluentes sintéticos para depois realizar do efluente real. O primeiro efluente a ser analisado foi a solução de *Bifitalato de Potássio*, devido ao fato do mesmo ser o padrão utilizado na Metodologia 5220D (APHA *et al.*, 2012). As análises de DQO padrão e modificadas foram realizadas e os dados obtidos pela média de cada triplicata estão dispostos na Tabela A.2 (Apêndice C). A relação entre as DQO's pode ser observada na Figura 3.

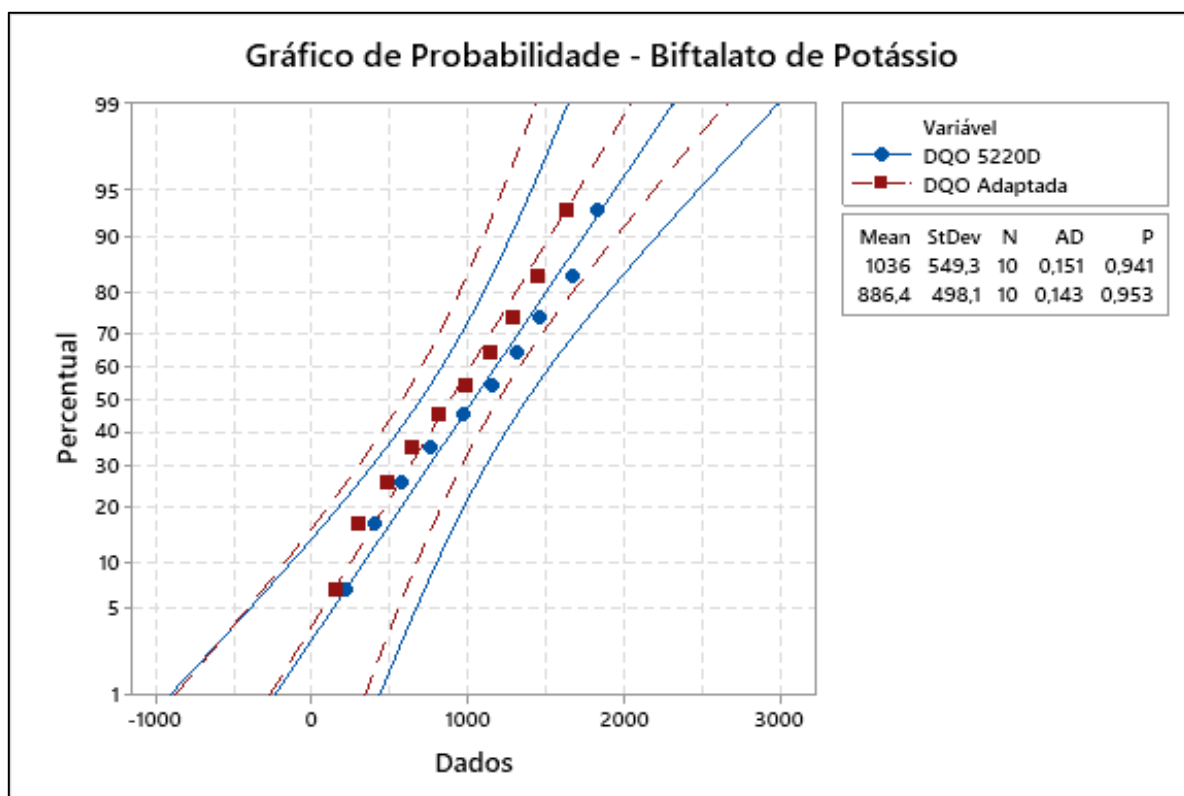
Figura 3. Relação entre DQO padrão (5220D) e a DQO modificada (adaptada) para a amostra de Bifitalato de Potássio.



Em relação ao comportamento dos resultados obtidos pela metodologia proposta (DQO modificada) e pela Metodologia 5220 (DQO padrão), a elevada correlação indica que os valores de DQO para cada metodologia, em termos estatísticos, são semelhantes. Baseando-se nesse comportamento, a indicação de elevada correlação, demonstra que os valores de DQO para cada uma das metodologias são basicamente os mesmos, quando comparados em termos estatísticos. Neste contexto, um teste *2-sample t* de comparação de médias foi utilizado para verificar a dependência linear entre as correlações.

Para o teste de comparação de média, a hipótese nula do teste foi aceita com *p-value* de 0,941, ou seja, quanto mais próximo de 1,0 o valor de *p-value* maior a dependência linear entre os pares de dados analisados. Afim de comparar os valores de DQO dentro de um intervalo de confiabilidade de 95%, ou seja, com uma margem de erro de 5%, praticamente equivalente ao erro emitido pela análise de DQO padrão. Isso pode ser observado pela Figura 4, que evidencia mais uma vez a dependência linear entre os valores de DQO.

Figura 4. Distribuição de probabilidade para DQO padrão (5220D) e modificada (adaptada) para o bifitalato de potássio.

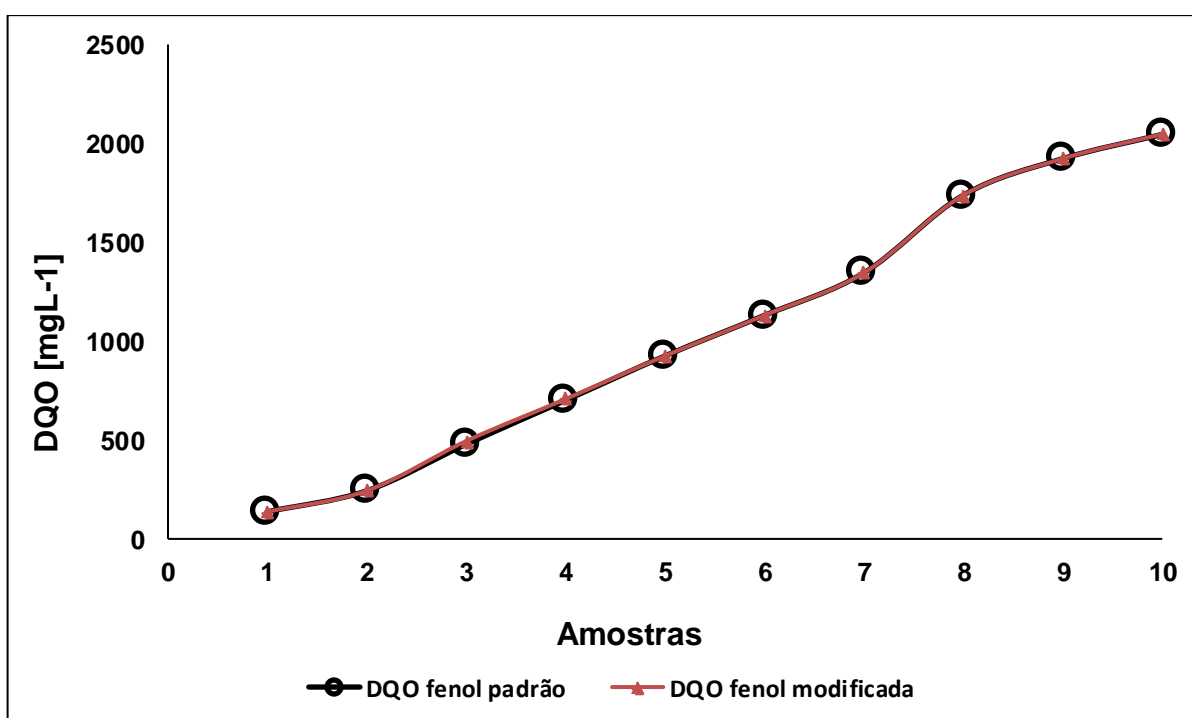


Através da Figura 4, é possível verificar que a dispersão dos conjuntos de pontos para DQO padrão e modificada para o biftalato é pequena. As diferenças são relativas a erros menores que 5% ao longo de cada par de pontos apresentados, o que contextua ainda um erro dentro da metodologia padrão de DQO. Verificando a distribuição de probabilidade para ambos resultados, conforme apresenta a Figura 4, é possível verificar que ambos conjuntos de pontos se encontram dentro dos limites do intervalo de confiabilidade.

O segundo efluente a ser analisado foi a solução de *Fenol*, composto poluente assim como os seus derivados, comumente presentes em efluentes industriais. São considerados também, poluentes orgânicos de alta perigosidade e de difícil eliminação, quando presentes em altas concentrações. Em baixas concentrações, o fenol pode ser tóxico ou letal a peixes, podendo provocar insalubridade à água potável, mesmo após a cloração (PALTRONIERI *et al.*, 2017).

Realizou-se as análises de DQO padrão e modificadas, da mesma forma que foi para a solução de biftalato de potássio, e os dados obtidos pela média de cada triplicada estão dispostos na Tabela A.3 (Apêndice C). A relação entre as DQO's pode ser observada nas Figura 5.

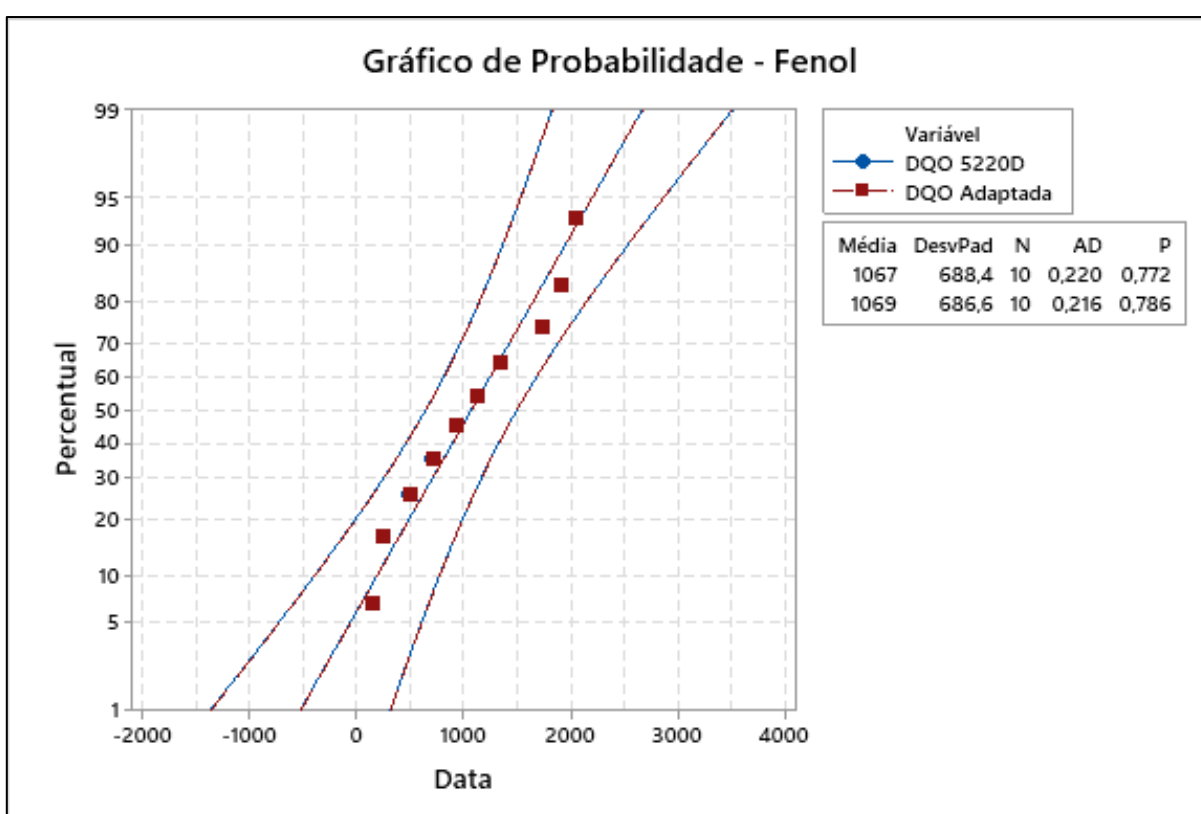
Figura 5. Relação entre DQO padrão (5220D) e a DQO modificada (adaptada) para a amostra de Fenol.



Observa-se pela Figura 5 que a solução de fenol possui uma dependência linear, em que os valores obtidos pela DQO modificada e pela DQO padrão se sobrepõem, o que evidencia o mesmo valor para ambas as análises.

Para comprovar que os dados obtidos para a solução de fenol são estatisticamente iguais, comparou-se os valores de DQO dentro de um intervalo de confiabilidade de 95%, conforme ilustrado na Figura 6.

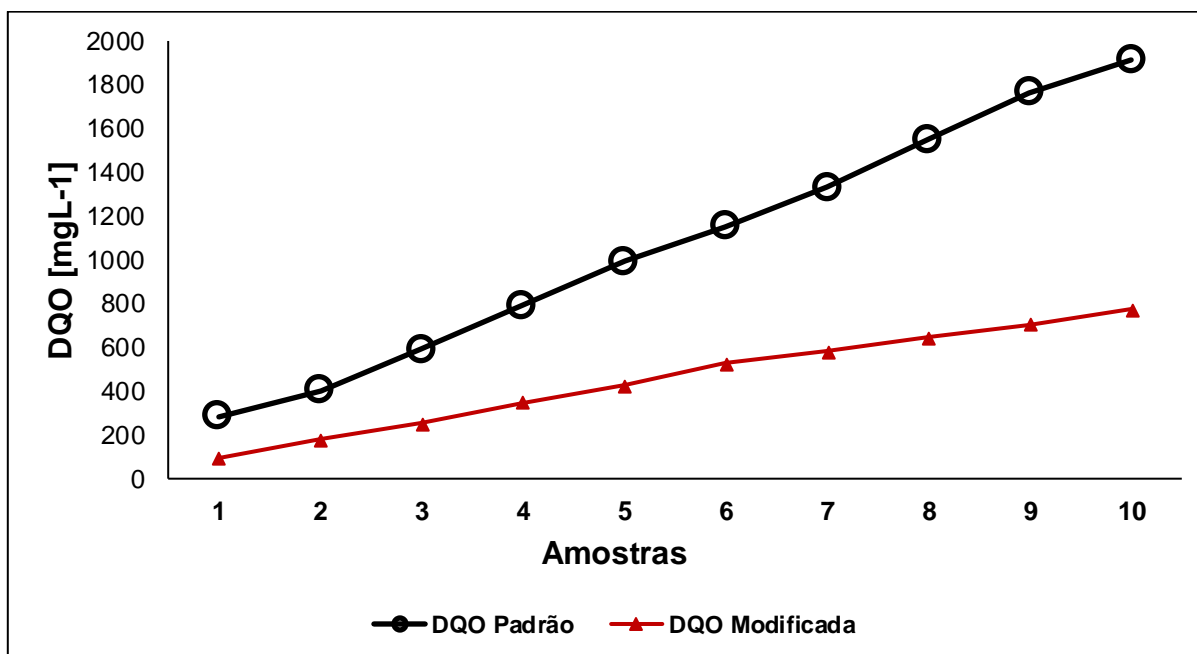
Figura 6. Distribuição de probabilidade para DQO padrão (5220D) e modificada (adaptada) para o fenol.



Analisando a Figura 6, observa-se que a dispersão dos conjuntos de pontos para DQO padrão e modificada para o fenol é nula, comprovando ambos conjuntos de pontos pertencem ao mesmo limite de intervalo de confiabilidade.

A solução de *Álcool Terc-Butílico* foi o terceiro efluente sintético a ser analisado. Assim como os demais efluentes sintéticos, realizou-se as análises de DQO, tanto para a metodologia 5220D quanto para adaptação proposta. Os dados obtidos pela média de cada triplicada, estão dispostos na Tabela A.4 (Apêndice C). A relação entre as DQO's pode ser observada na Figura 7.

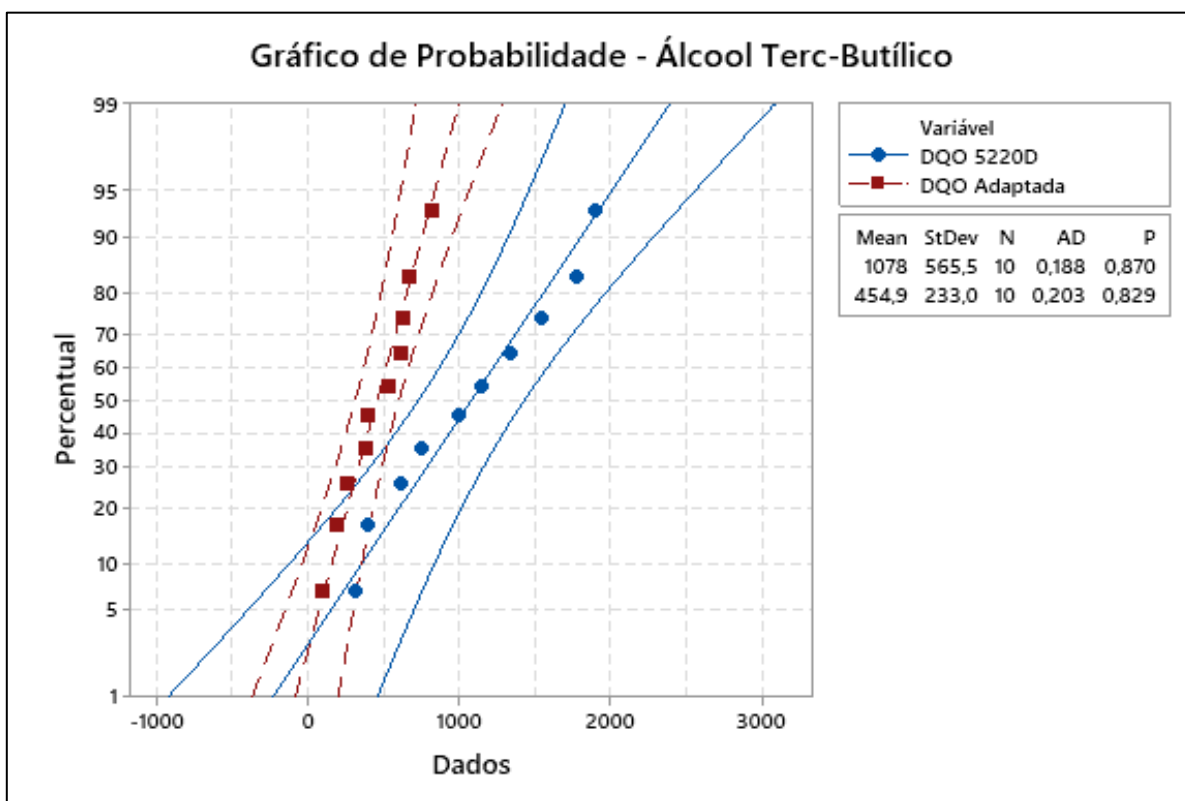
Figura 7. Relação entre DQO padrão (5220D) e a DQO modificada (adaptada) para a amostra de Álcool Terc-Butílico.



Observa-se, que diferente do biftalato de potássio e do fenol, o álcool terc-butílico apresentou uma dependência linear somente nas três primeiras amostras. A não linearidade é observada a partir do quarto ponto, quanto se observa a diferença nos valores obtidos para as DQO's. Observa-se também que os valores para a DQO padrão (5220D) foram maiores que os valores para a DQO modificada (adaptação).

Ao realizar o teste de comparação de média, com a confiabilidade de 95%, ficou evidente que os resultados apresentam o comportamento linear até ao terceiro ponto, conforme pode-se observar na Figura 8.

Figura 8. Distribuição de probabilidade para DQO padrão (5220D) e modificada (adaptada) para o álcool terc-butílico.

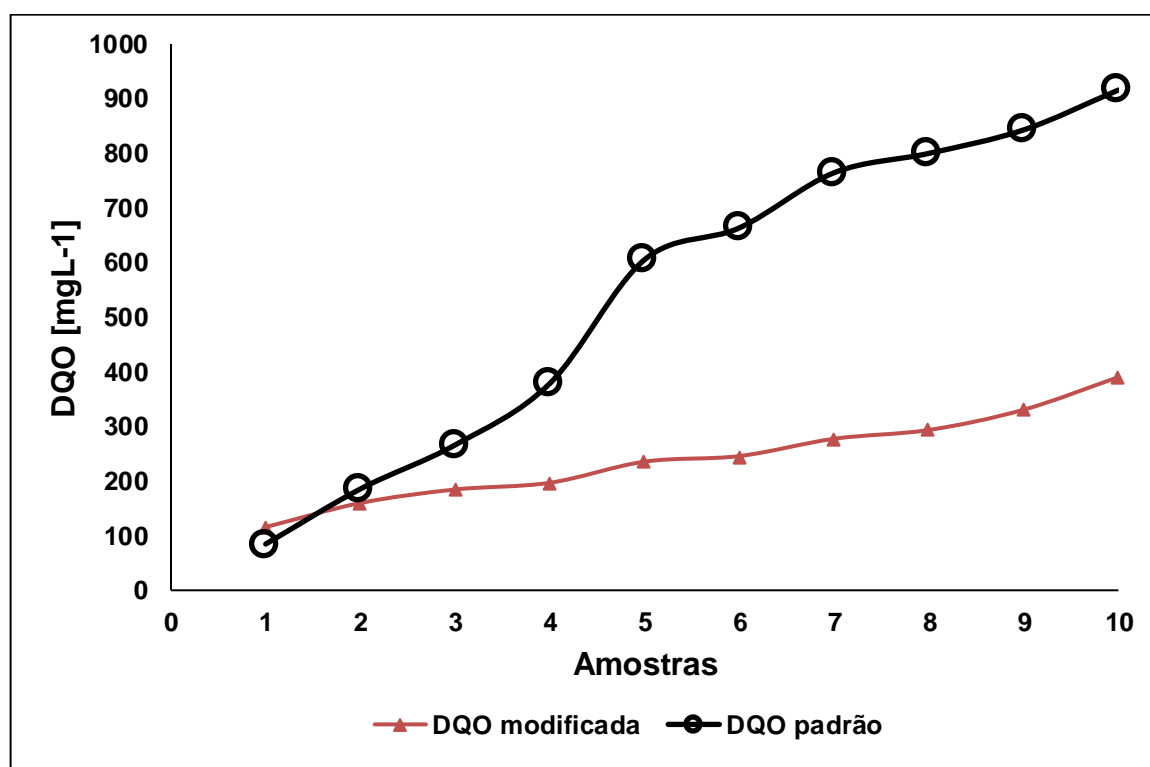


A não linearidade entre a relação dos dados obtidos entre a DQO conforme a metodologia 5220D e a DQO segundo a adaptação proposta, pode ser proveniente ao fato do calor fornecido pela reação de dissolução do ácido sulfúrico (o que se propõem na metodologia desenvolvida no presente trabalho), não foi suficiente para a digestão da amostra.

O lixiviado de aterro sanitário, efluente real utilizado para as análises, foi analisado seguindo os mesmos procedimentos realizados com os efluentes sintéticos. A escolha desse efluente é devido a sua complexidade relativa aos compostos orgânicos recalcitrantes presentes e o grande potencial poluidor em corpos de água subterrâneas e superficiais, que quando permeado para nascentes ou lençóis, podem gerar danos irreversíveis ao meio ambiente (ABU AMR; AZIZ, 2012).

Inicialmente, realizou-se as análises de DQO do lixiviado bruto. Os resultados obtidos, pela média de cada triplicada, tanto pela DQO padrão quanto pela DQO modificada, na Tabela A.2 (Apêndice C). A relação entre as DQO's pode ser observada na Figura 9.

Figura 9. Relação entre DQO padrão (5220D) e a DQO modificada (adaptada) para a amostra de Lixiviado de Aterro Sanitário (bruto).



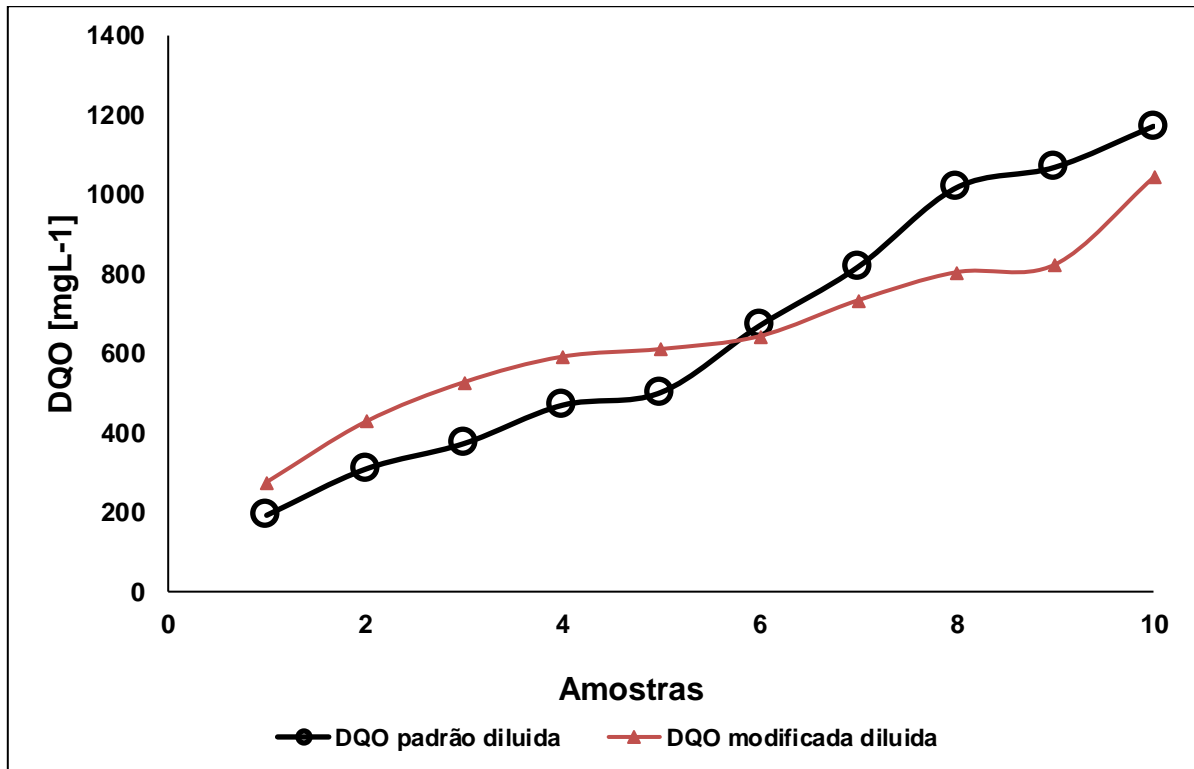
O comportamento observado na Figura 9 é proveniente principalmente pela variada composição físico-química do chorume, que depende de fatores como tipo de resíduo depositado, forma de operação do aterro, tempo de deposição do resíduo, pluviosidade, condições geológicas, dentre outros. A composição do lixiviado de aterro sanitário baseia-se em uma mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas, compostos em solução e em estado coloidal e diversas espécies de microrganismos (MORAVIA, 2010; MIYAGAWA; MENDES; MARMOS, 2016).

A temperatura proveniente do bloco digestor para o processo convencional é categoricamente imprescindível, podendo observar que, a temperatura emanada do calor de diluição do ácido sulfúrico não é suficiente para a oxidação desses compostos. Em contrapartida, quando se analisa os valores de DQO's para ambas metodologias em valores menores, ou seja, lixiviado mais diluído, os valores são muito próximos e as curvas praticamente se sobrepõem.

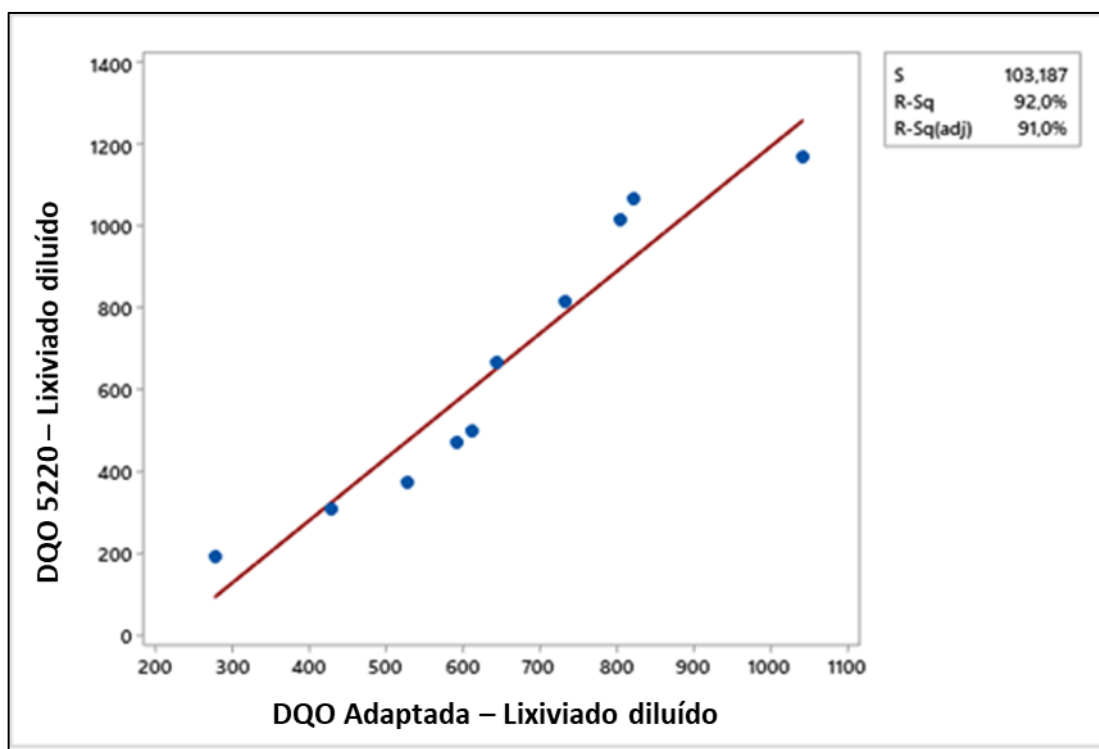
Devido a essa característica e com base nos dados obtidos na análise do chorume, diluiu-se em seis vezes uma alíquota de lixiviado bruto, para realizar a comparação entre as metodologias de DQO's em estudo. Os dados obtidos pela

média de cada triplicada estão dispostos na Tabela A.6 (Apêndice C). A relação entre as DQO's pode ser observada nas Figura 10.

Figura 10. Relação entre DQO padrão (5220D) e a DQO modificada (adaptada) para a amostra de Lixiviado de Aterro Sanitário (diluído).



Com as amostras diluídas é possível verificar que as DQO's para o lixiviado com digestão conforme metodologia tradicional e sem digestão artificial, conforme metodologia adaptada (modificada), são bem próximas, demonstrando que a premissa anterior é válida, entretanto limitado no aumento da carga orgânica. Outra relação importante entre os dois conjuntos de DQO apresentadas, é a elevada correlação entre elas, quase uma dependência linear, conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11. Correlação entre as Demandas Químicas de Oxigênio para o lixiviado diluído.

A análise de variância demonstra o valor de *p-value* para a regressão de zero, e um escore padronizado de 91,02% conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Anova para regressão entre os valores de DQO diluídas para metodologia padrão e modificada.

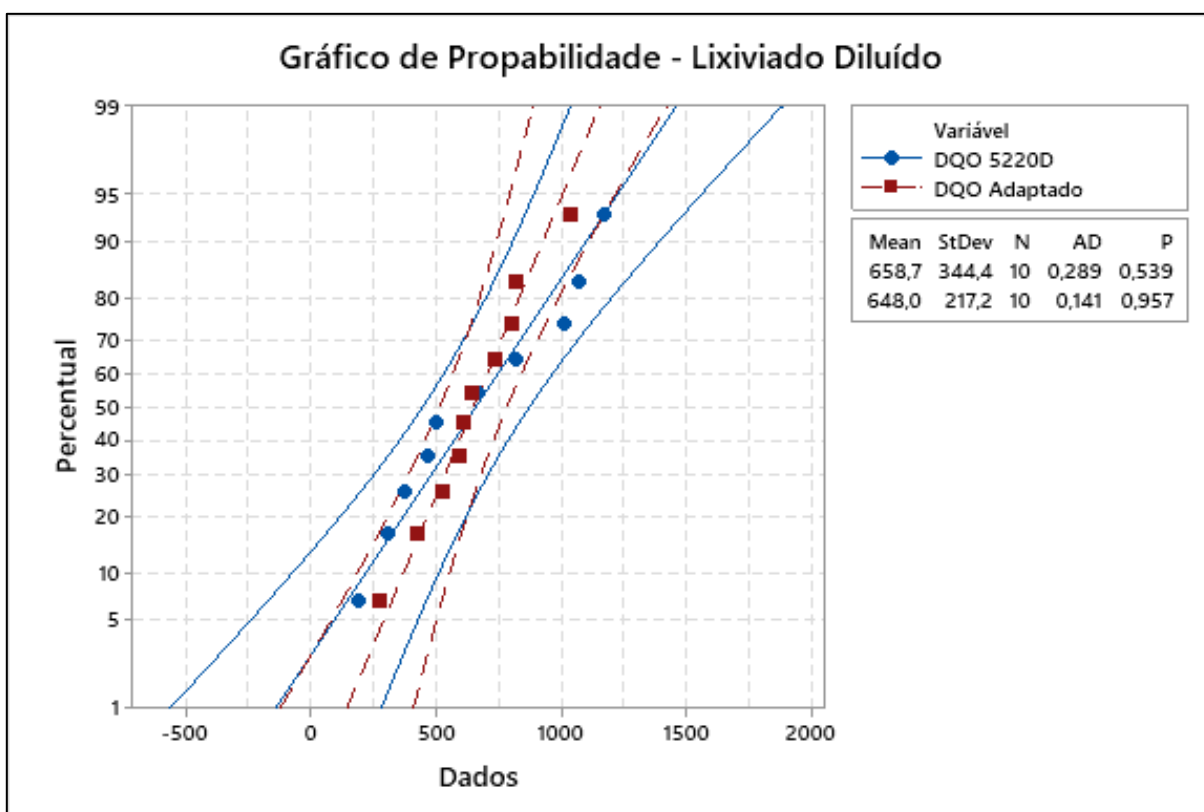
Fonte	GL	SQ	MQ	F	P
Regressão	1	982146	982146	92,24	0,000
Erro	8	85181	10648		
Total	9	1067327			

A indicação de elevada correlação, demonstra que os valores de DQO para cada uma das metodologias são basicamente os mesmos, quando comparados em termos estatísticos. Neste contexto, um teste *2-sample t* de comparação de médias foi utilizado para verificar a dependência linear entre as correlações.

Para o teste de comparação de média, a hipótese nula do teste foi aceita com *p-value* de 0,935, ou seja, quanto mais próximo de 1,0 o valor de *p-value* maior a

dependência linear entre os pares de dados analisados. A fim de comparar os valores de DQO dentro de um intervalo de confiabilidade de 95%, ou seja, com uma margem de erro de 5%, praticamente equivalente ao erro emitido pela análise de DQO padrão. Isso pode ser observado pela Figura 12, que evidencia mais uma vez a dependência linear entre os valores de DQO.

Figura 12. Distribuição de probabilidade para DQO padrão (5220D) e modificada (adaptada) para o lixiviado diluído



Analisando a Figura 12, é possível verificar que ambos conjuntos de pontos possuem intervalos diferentes, porém ambas as curvas estão contidas nos intervalos. Dessa forma, evidencia mais uma vez que, a partir da diluição, foi possível enquadrar ambas as metodologias como pertinentes a análise. Demonstrando que a premissa foi factível para análise de DQO para lixiviado de aterro sanitário, efluente real escolhido em virtude da sua miscelânea de compostos presentes ao meio e a dificuldade de oxidação mesmo química.

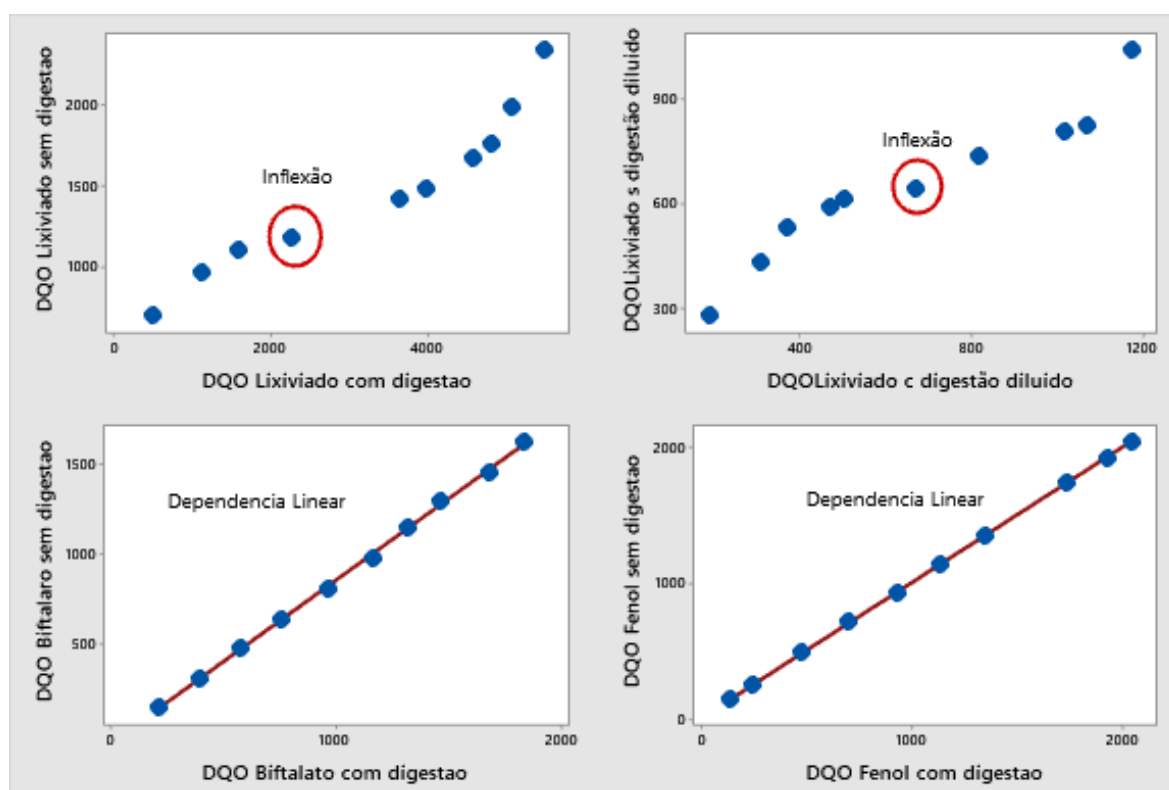
5.2. Comparação entre a Metodologia 5220D e Adaptação

A metodologia 5220D referente as análises de DQO considera a digestão em bloco digestor artificial, principalmente para efluentes ou soluções sintéticas que possuam compostos com elevado peso molecular e ou ramificações que impedem a oxidação da matéria orgânica presente no tubo somente pela temperatura emanada do calor de diluição do ácido sulfúrico ao meio.

No entanto, devido a morosidade nas análises, a redução dessa etapa pode ser de grande valia para estudantes e pesquisadores, que dependem dessas análises para verificação de qualidade de processos na qualidade de águas e efluentes. Sendo assim, utilizando o lixiviado de aterro como efluente padrão para validação da metodologia, com elevado teor de substâncias húmicas e fulvicas, que poderiam proporcionar uma dificuldade na oxidação da matéria orgânica presente ao meio, o que justificaria o bloco digestor, foi totalmente evidenciado que a diluição pode levar a valores de DQO praticamente iguais para o processo padrão e o modificado.

Assim, há uma possibilidade de substituição do método ou então a utilização de um adendo para que seja possível a realização da DQO sem ou com digestão, de acordo com a possibilidade e tempo de cada análise. A fim de comparar ambas as metodologias para os efluentes sintéticos, com exceção ao álcool tec-butílico, e o efluente real, a Figura 13 apresenta os gráficos para ambos pares de DQO.

Figura 13. Correlação entre cada par de DQO com e sem digestão por aquecimento artificial, para efluentes orgânicos



Através da Figura 13, é possível verificar que as DQO's referentes as soluções sintéticas, levaram praticamente uma dependência linear entre as análises com e sem digestão. No entanto, quando analisamos efluentes reais como o lixiviado de aterro sanitário, fica evidenciado um ponto de inflexão para ambas amostragens.

É possível verificar também que, em DQO's muito próximas de 1000 mg/L a correlação é praticamente linear, o que a partir dessa premissa, torna-se possível verificar o comportamento das DQO's com digestão e sem digestão em intervalos - dentro do limite máximo de 1000 mg L⁻¹.

As Tabelas de A.7 a A.11 (Apêndice C) apresentam os valores de DQO's com e sem digestão para cada composto e cada um dos fatores de diluição apresentados, bem como o desvio padrão de cada grupo de triplicata. É possível verificar que, em muitos casos inclusive, o desvio padrão das análises de DQO sem digestão é menor que com digestão artificial. Desta maneira, pode-se observar que a adaptação da Metodologia 5220D pondera resultados mais rápidos e estatisticamente validados através do modelo.

5.3. Validação

Visando validar os valores de DQO determinados pela metodologia 5220D e a metodologia proposta para este trabalho, a partir dos dados apresentados nas Tabela A.2, A.3, A.4 e A.6, foi possível realizar as análises de cada par de DQO. Seguindo a metodologia do INMETRO (2016), primeiramente foi verificada a partir da ANOVA se os dados de DQO são iguais estatisticamente com um grau de confiabilidade de 95%, conforme disposto nas tabelas seguintes

Tabela 6. ANOVA Biftalato de Potássio.

Fonte	DF	Adj SS	Adj MS	F-value	P-value
Fator	5	345004	69001	0,25	0,938
Erro	54	14886960	275684		
Total	59	15231964			

Tabela 7. ANOVA Fenol.

Fonte	DF	Adj SS	Adj MS	F-value	P-value
Fator	5	85121	17024	0,03	0,999
Erro	54	28362859	525238		
Total	59	28447981			

Tabela 8. ANOVA Álcool Terc-Butílico.

Fonte	DF	Adj SS	Adj MS	F-value	P-value
Fator	5	5834926	1166985	6,24	0,000
Erro	54	10106735	187162		
Total	59	15941660			

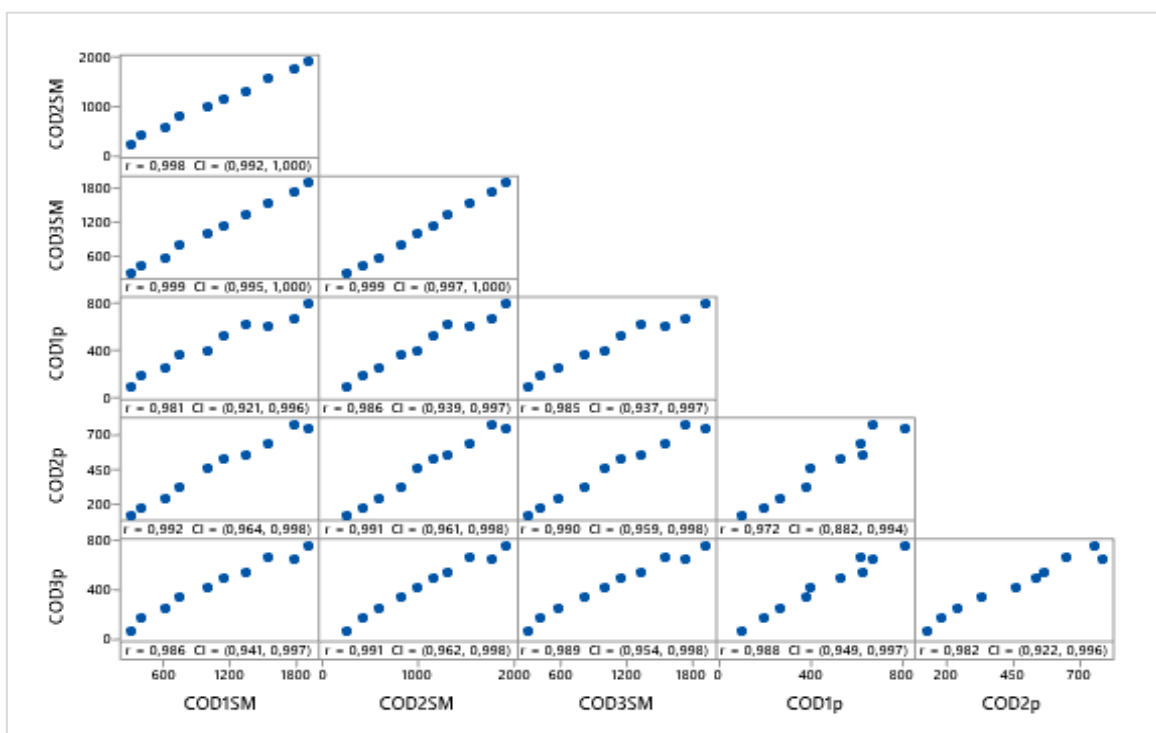
Tabela 9. ANOVA Lixiviado de Aterro Sanitário.

Fonte	DF	Adj SS	Adj MS	F-value	P-value
Fator	5	34724	6945	0,08	0,995
Erro	54	4765019	88241		
Total	59	4799743			

Comparando os valores de *p-value* para cada um dos conjuntos de valores apresentados nas Tabela 6, 7, 8 e 9, é possível verificar que as DQO para biftalato de potássio, lixiviado de aterro e fenol podem ser consideradas as mesmas, com 95% de confiabilidade. No entanto, o *p-value* do álcool terc-butilico apresentou um valor menor que 0,05, o que conseqüentemente denota que os pares de DQO relacionada a metodologia 5220D e a proposta por este trabalho são diferentes.

A escolha do álcool terc-butilico, foi exatamente pela característica da estabilidade e de possuir um carbono terciário em sua molécula, o que possibilita uma grande dificuldade em seu processo de oxidação, não sendo suficiente somente a energia gerada pelo calor de diluição do ácido sulfúrico. Porém, a correlação entre as DQO entre ambas metodologias é elevada, muito próximo de 1, o que possibilita a construção de uma função que possa determinar o valor da DQO segundo metodologia 5220D usando as amostras sem digestão, como proposto.

Figura 14. Correlação de Pearson para DQO 5220 e DQO Adaptada (proposta) do álcool terc-butílico.



O eixo das abscissas representa os valores de DQO com as triplicatas (1,2 e 3) utilizando a metodologia 5220D, representado pelo índice *SM*. Já o eixo das ordenadas, representam os valores de DQO representadas em suas três réplicas para metodologia adaptada proposta neste trabalho, representado pelo índice *P*. Todas as correlações entre os pares possuem valores acima de 99%, o que indica que uma função de regressão linear pode ser gerada, conforme a Equação 4.

$$DQO_{SM} = -5.81 + 2.382 \times DQO_p \quad (4)$$

Neste contexto, devido a elevada estabilidade de compostos com carbonos terciários presentes em amostras para determinação de DQO, a metodologia propõe uma função que represente ambas DQOs, visto que a correlação sempre será muito elevada entre os pares.

O lixiviado de aterro, foi utilizado em outras metodologias para validar a determinação da DQO Jardim and Rohwedder, (1989), visto a dificuldade de oxidação devido a elevada carga orgânica recalcitrante e aromática presente no meio. Mesmo com essa miscelânea de compostos, as DQO determinadas foram estatisticamente

iguais, segundo confiabilidade de 95%, o que demonstra que o efeito estérico referente ao álcool terciário realmente influencia na determinação da DQO pelo método proposto.

Posteriormente, verificou-se a possível existência de algum *outlier* em relação as DQO's. Neste contexto, para todos os ensaios não houve nenhum *outlier* presente e todos os resíduos de cada um dos testes foram distribuídos de forma normal, indicando que os erros associados não interferiram de forma a inviabilizar os dados.

A capacidade do processo para metodologia proposta no presente trabalho, foi determinada para todos os efluentes, com exceção ao álcool terc-butílico. As figuras a seguir demonstram o índice de capacidade para os demais efluentes.

Figura 15. Índice de Capacidade para Metodologia Proposta - Bifitalato de Potássio.

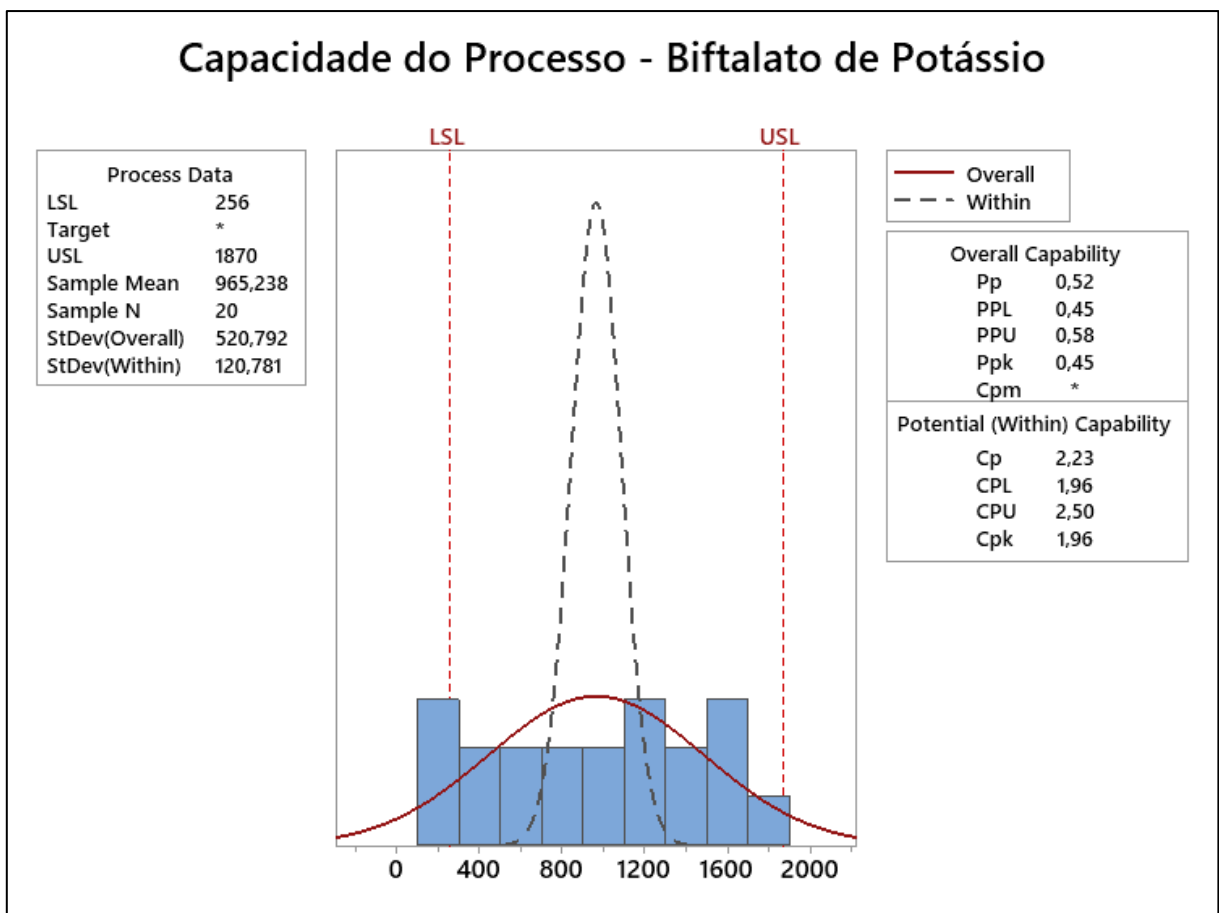


Figura 16. Índice de Capacidade para Metodologia Proposta - Fenol.

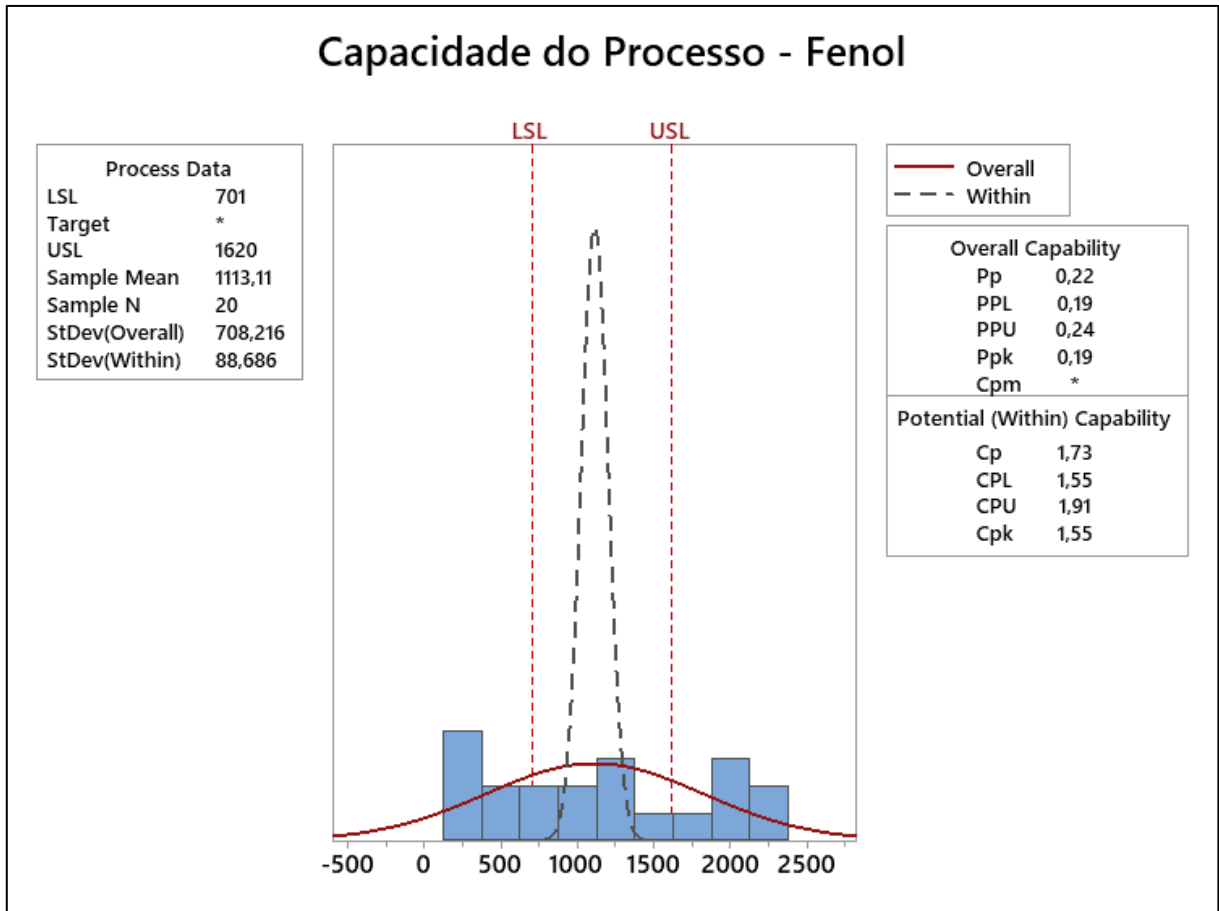
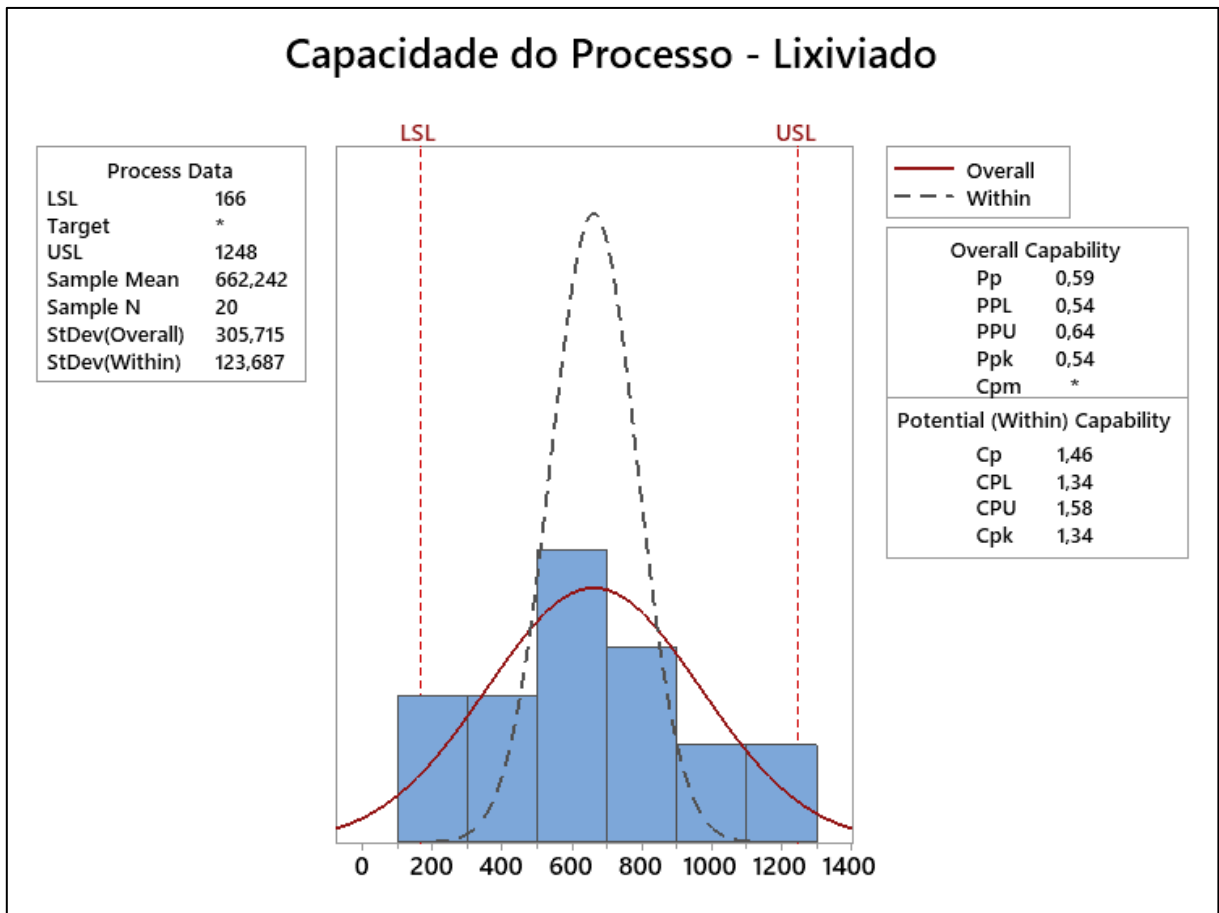


Figura 17. Índice de Capacidade para Metodologia Proposta - Lixiviado de Aterro Sanitário.

Baseando-se nas Figuras 15, 16 e 17, todas as avaliações de capacidade da execução da metodologia possuem valores de Cpk maiores que 1,33. Indicando e evidenciando que o processo possui repetibilidade e reprodutibilidade. O valor de Cpk , está relacionado com a capacidade do processo de medição e análise se encontram dentro de limites de especificação em função de um processo. Evidenciando assim, a validação da Adaptação da Metodologia 5220D.

6. CONCLUSÕES

Com base nos dados obtidos, analisados e discutidos, pode-se observar que a adaptação da Metodologia 5220D do Standard Methods pelo método colorimétrico em refluxo fechado provou ser preciso e robusto para o cálculo da DQO de efluentes sintéticos como biftalato e fenol, bem como efluentes reais, como lixiviado de aterro sanitário. Devido as análises estatísticas realizadas, a proximidade e linearidade dos valores da DQO padrão e da DQO adaptada, a metodologia proposta pode ser validada de acordo com o modelo. Observa-se também que na relação entre as DQO's os pontos seguiram uma distribuição dentro dos intervalos de confiança e o p-value de ambas foi maior que o nível de significância de 5%, o que demonstra a efetividade da adaptação do modelo apresentado no presente trabalho.

Entretanto, para o efluente sintético álcool terc-butílico, observou-se uma dificuldade em seu processo de oxidação, devido a estabilidade da cadeia carbônica e por possuir um carbono terciário em sua molécula, não sendo suficiente somente a energia gerada pelo calor de diluição do ácido sulfúrico. Mas observou-se também que a correlação entre as DQO do álcool terc-butílico, entre ambas metodologias, é elevada, muito próximo de 1, possibilitando a construção de uma função que determina o valor da DQO segundo metodologia 5220D usando as amostras sem digestão, evidenciando assim a sensibilidade e a seletividade do método.

Por fim, os dados obtidos demonstram que somente o calor de diluição da solução de sulfato ácido de prata adicionada ao procedimento, gera calor suficiente para que a reação aconteça, sendo possível suprimir o aquecimento por fontes de calor externas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABU AMR, S. S.; AZIZ, H. A. **New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process.** Waste Management, v. 32, n. 9, p. 1693–1698, 2012.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 22 th ed. New York: American Public Health Association, 2012.
- BASTOS, Ronaldo Rocha et al. **Sistemas Alagados Construídos em Batelada: remoção de Demanda Bioquímica de Oxigênio e regulação de pH no tratamento de efluentes de laticínios.** Revista Ambiente & Água, 2015.
- BRAGA, Benedito. **Introdução à engenharia ambiental.** 2ª edição. São Paulo: Person Prentice Hall, 2005.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS.** 2014.
- BOD, R. O. F.; SECONDARY, T. O. C. O. F. **Response of bod, cod and toc of secondary effluents to chlorination.** v. 29, n. 6, p. 1571–1577, 1995.
- BORSOI, Zilda Maria Ferrão; TORRES, Solange Domingo Alencar. **A política de recursos hídricos no Brasil.** Revista do BNDES, v. 4, n. 8, p. 143-166, 1997.
- Chang, N. Bin, Chen, H.W., Ning, S.K., 2001. **Identification of river water quality using the fuzzy synthetic evaluation approach.** J. Environ. Manage. 63, 293–305. <https://doi.org/10.1006/jema.2001.0483>.
- CHEN, J. et al. **Preparation and application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research.** Water Research, v. 39, n. 7, p. 1340–1346, 2005.
- CORREA, S. **Probabilidade e estatística.** 2ª ed. - Belo Horizonte: PUC Minas Virtual, 2003

- CONAMA Resolução Nº 430/2011 - **“Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes”**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em: 22 de outubro de 2020.
- DESONIE, Dana. **Hidrosfera: sistemas de água doce e poluição**. Infobase Publishing, 2007.
- Di BERNARDO, L.; Di BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos, Editora Rima, 2002.
- ENGMANN, Sonja; COUSINEAU, Denis. **Comparando distribuições: o teste de Anderson-Darling de duas amostras como alternativa ao teste de Kolmogorov-Smirnoff**. *Jornal de métodos quantitativos aplicados*, v. 6, n. 3, pág. 1-17, 2011
- FICHA, DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE; QUÍMICO-FISPQ, PRODUTO. Produto: lã de vidro 4+.
- FOROUGH KAMYAB-TALESH, MOUSAVI, S.F., KHALEDIAN, M., YOUSEFI-FALAKDEHI, O., NOROUZI-MASIR, M.. **Prediction of Water Quality Index by Support Vector Machine: a Case Study in the Sefidrud Basin, Northern Iran**. *Water Resour.* 46, 112–116. ,2019. <https://doi.org/10.1134/S0097807819010056>
- GILBERT, E.. **Example of Substituted Aromatic Substances 21**, 1273–1278, 1987.
- HIRATA. Y. S. **Apostila de Treinamento de Validação de Métodos Analíticos**. Curso Validação de Métodos de Ensaio Analítico Rede Metrológica de São Paulo. 2013 (Material didático apresentado no curso Validação de Métodos de Ensaio Analítico).
- HSU, Y. C.; CHEN, J. H.; YANG, H. C. **Calcium enhanced COD removal for the ozonation of phenol solution**. *Water Research*, v. 41, n. 1, p. 71–78, 2007.

- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Orientação sobre validação de métodos analíticos. INMETRO: Julho de 2011.** (DOQ CGCRE 008) Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf> Acesso em: 22 de outubro de 2020.
- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Vocabulário internacional de metrologia: conceitos fundamentais, gerais e termos associados**, 3. ed. (1ª ed. Lusobrasileira), Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2012 (VIM 2012).
- JARDIM, W., ROHWEDDER, J.J.R.. **Technical Note Chemical Oxygen Demand (Cod) Using Microwave Digestion**, 1069–1071, 2000.
- JARDIM, W.F., ROHWEDDER, J.J.R.. **Chemical oxygen demand (COD) using microwave digestion**. Water Res. 23, 1069–1071. , 1989
[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(89\)90182-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(89)90182-6)
- JÚNIOR, ARISTON SILVA MELO et al. **MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD) EM LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO**. INOVAE-Journal of Engineering, Architecture and Technology Innovation (ISSN 2357-7797), v. 7, n. 1, p. 128-146, 2019.
- LEPOT, M. et al. **Calibration of UV/Vis spectrophotometers: A review and comparison of different methods to estimate TSS and total and dissolved COD concentrations in sewers, WWTPs and rivers**. Water Research, v. 101, p. 519–534, 2016.
- LEŠČEŠEN, I., DOLINAJ, D., PANTELIĆ, M., SAVIĆ, S., MILOŠEVIĆ, D.. **Statistical Analysis of Water Quality Parameters in Seven Major Serbian Rivers during 2004–2013 Period**. Water Resour. 45, 418–426., 2018.
<https://doi.org/10.1134/S0097807818030089>
- LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. 4ª Edição. Campinas, Editora Átomo, 2016.
- LI, T. et al. **High chloride wastewater COD (chemical oxygen demand) rapid**

- determination method. CN104515769, 2015.**
- LOPES, E. G.. **Estudo comparativo de metodologias de DQO aplicada ao controle ambiental e de processos.** 2017.
- MAGALHÃES, M. N. **Noções de Probabilidade e Estatística.** 6. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2014
- MARTINS, Andreia Filipa Silva. **Implementação e validação de métodos analíticos.** *Dissertação de Mestrado* – Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016.
- MARQUES, Joyce Rodrigues. **Otimização e validação de metodologia analítica para determinação de metais e semimetais em efluentes líquidos por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP-OES).** São Paulo, 2015.
- MESQUITA, Patrícia da Luz et al. **Validação de método de cromatografia líquida para a determinação simultânea de sete ácidos graxos voláteis (AGV) intermediários da digestão anaeróbia.** *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, n. 4, 2013.
- MEYER, P. L. **Probabilidade - Aplicação à Estatística.** 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1983
- MIYAGAWA, L. de J. P. P.; MENDES, T. A. de A.; MARMOS, J. L. **Caracterização da contaminação por chorume nos recursos hídricos superficiais no entorno do aterro de resíduos sólidos de Manaus / AM.** v. 49, p. 43–49, 2016.
- MICCOLI, F.P., LOMBARDO, P., CICOLANI, B.. **Indicator value of lotic water mites (Acari: Hydrachnidia) and their use in macroinvertebrate-based indices for water quality assessment purposes.** *Knowl. Manag. Aquat. Ecosyst*; 2013. <https://doi.org/10.1051/kmae/2013075>
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros.** 4. ed. LTC, 2003.

- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8. ed. New York: John Wiley & Sons, 2013.
- MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. p. 262, 2010.
- MORETTIN, P.; BUSSAB, W. O. **Estatística básica**. 7.ed. São Paulo: Saraiva, 2012.
- OLIVEIRA, Tiago Charão de. **Otimização multivariada e validação de métodos para a determinação de boro, enxofre, fósforo e molibdênio em fertilizante mineral por ICP OES**. 2016.
- PALTRONIERI, Cláudia Natale et al. **Degradação de fenol em sistema combinado anaeróbio-aeróbio: avaliação da recirculação do efluente no desempenho e na toxicidade**. 2017.
- PEREIRA, Dora Alexandra dos Santos. **Implementação e Validação de um Método Analítico para Determinação de Carbono Orgânico Total**. *Tese de Doutorado* – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa 2016.
- PISUTPAISAL, N.; SIRISUKPOCA, U. **Development of rapid chemical oxygen demand analysis using ozone as oxidizing agent**. Energy Procedia, v. 50, p. 711-718, 2014
- SALAZAR, R. F. S.; PEIXOTO, A. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. **Avaliação Da Metodologia 5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method Para Determinação Da Demanda Química De Oxigênio (Dqo) Em Efluente Lácteo** **Resumo**. Revista Analytica, v. 44, n. March 2016, p. 55–61, 2009.
- SAMPAIO, RÔMULO. **Direito Ambiental**. Fundação Getúlio Vargas: Direito Rio, 2012.
- VIANA DA SILVA, A.M.E., BETTENCOURT DA SILVA, R.J.N., CAMÕES, M.F.G.F.C.. **Optimization of the determination of chemical oxygen demand in wastewaters**. Anal., 2011.

VON SPERLING, Marcos. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol. 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Editora UFMG. 2014. 4a ed., 472 p. ISBN 9788542300536

WATHUGALA, A.G., SUZUKI, T.. **FROM WASTE WATER USING SAND FILTRATION** Influent --. Water Res. 21, 1217–1224., 1987.

YUSHU, L. et al. **Digestion determination method of chemical oxygen demand.** CN103616276, 2014

APÊNDICES

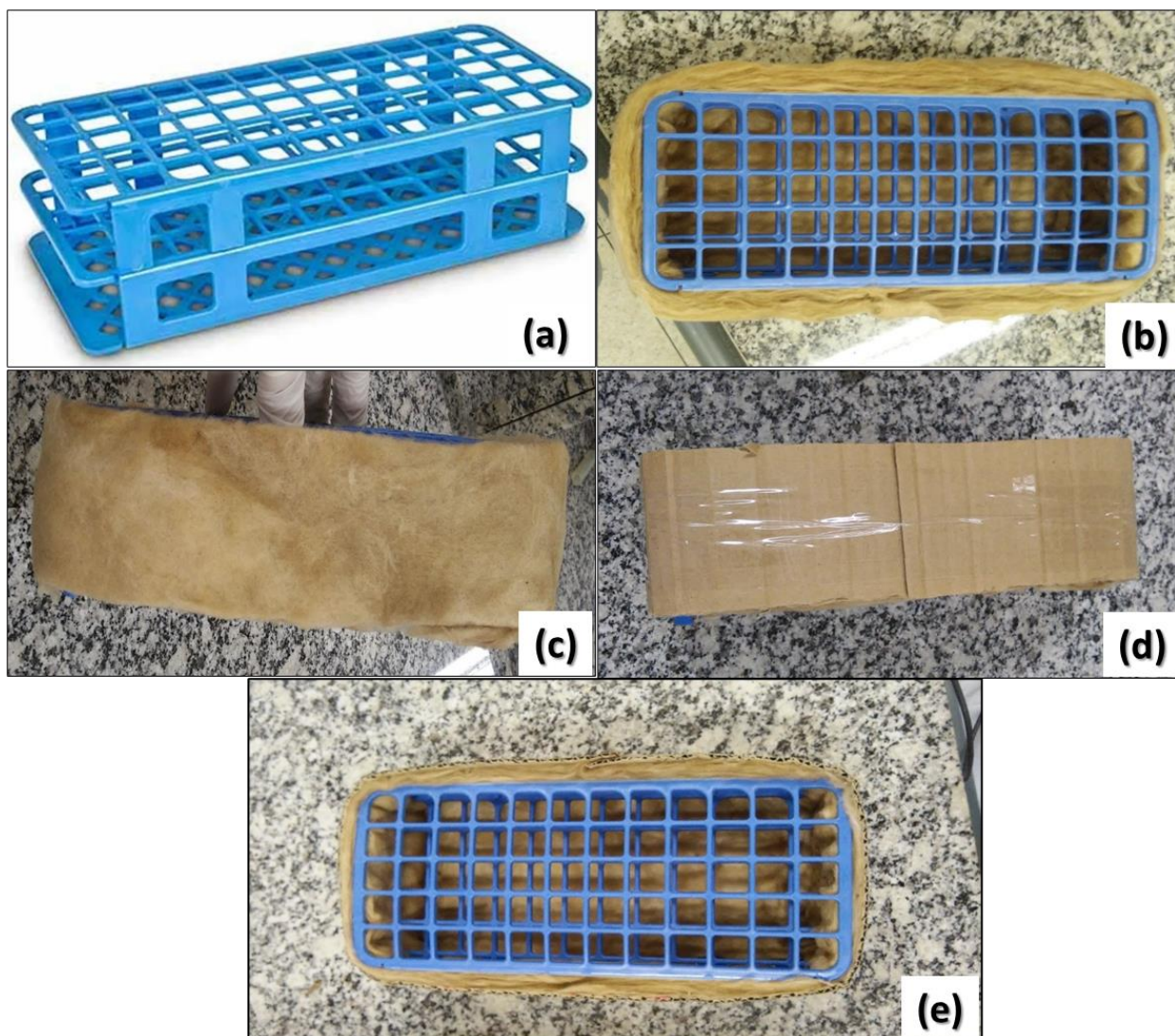
Apêndice A – Elaboração do Porta-Tubo Isolado

Revestiu-se um porta-tubos (com capacidade para 60 tubos de 17mm de diâmetro, e com dimensões de 25cm de comprimento, 10 cm de altura e largura) com uma camada de manta de lã de vidro da marca *Isover*, da Saint-Cobain, modelo *WALLFELT 4+* com 100mm de espessura, com resistência térmica de $2,38\text{m}^2 \text{ }^\circ\text{C/W}$ e condutividade térmica de $0,042 \text{ W/m }^\circ\text{C}$.

O porta-tubo foi isolado com a finalidade de evitar a dissipação do calor da reação do ácido sulfúrico, mantendo as amostras em temperatura constante. Para evitar irritação na pele, propriedade característica da lã de vidro, para o manuseio, revestiu a camada da manta com uma camada de papelão, assim evitando o contato com o material.

A Figura A.1 ilustra o procedimento para revestir o porta-tubo.

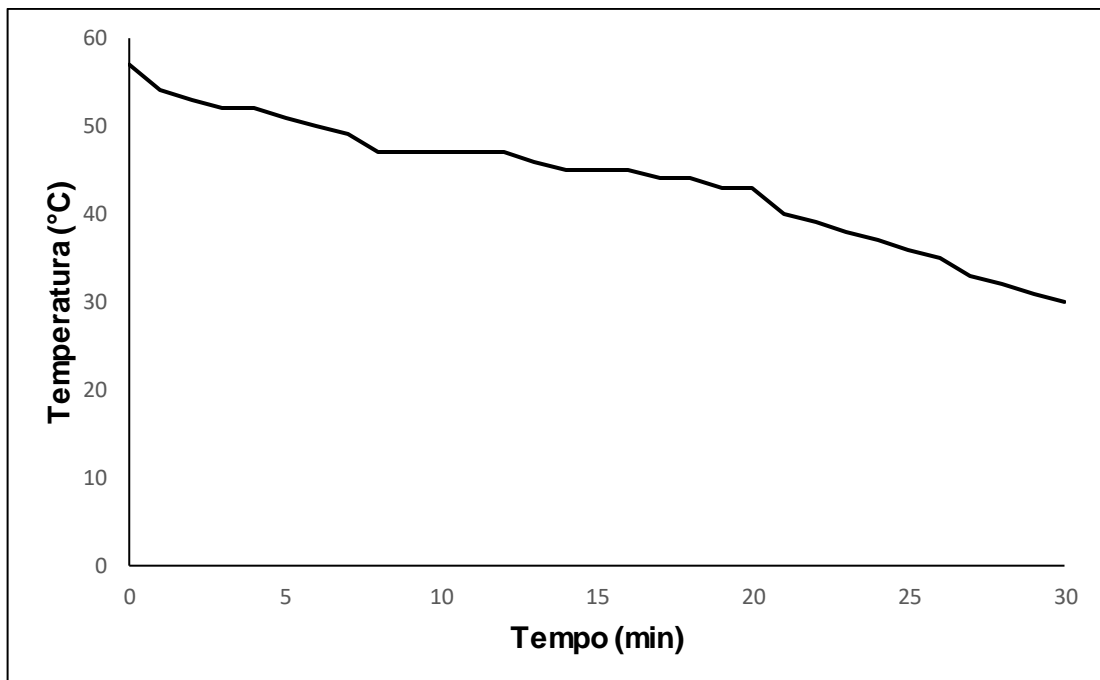
Figura A. 1. Ilustração do revestimento do porta-tubo. (a) porta-tubo; (b) vista superior do porta-tubo revestido com a lã de vidro; (c) vista lateral do porta-tubo revestido com a lã de vidro; (d) vista lateral do porta-tubo revestido com a lã de vidro e o papelão.



Apêndice B – Variação da Temperatura dentro do Porta Tubo Isolado

A temperatura do porta-tubo foi medida observando o quão essa iria variar com o tempo. Cronometrou-se o tempo coletando, de minuto a minuto, a variação da temperatura. Observou-se que a mesma manteve um comportamento constante, durante um determinado período de tempo, decaindo a partir dos 20 minutos, o que determina o tempo de digestão para Adaptação da Metodologia 5220D, proposta pelo presente trabalho. A Figura A.2 representa o comportamento da temperatura durante o tempo.

Figura A. 2. Curva para a variação da temperatura dentro do porta-tubo isolado.



Apêndice C – Tabelas

Tabela A. 1. Alíquotas de diluição para os efluentes (sintéticos e real).

Amostras	Diluição	
	Volume de Efluente (mL)	Volume de água (mL)
0	0,0	2,0 (branco)
1	0,2	1,8
2	0,4	1,6
3	0,6	1,4
4	0,8	1,2
5	1,0	1,0
6	1,2	0,8
7	1,4	0,6
8	1,6	0,4
9	1,8	0,2
10	2,0	0,0

Tabela A. 2. Dados obtidos para o biftalato de potássio.

Amostra	Metodologia 5220D		Adaptação da Metodologia 5220D	
	DQO Média	Abs. Média	DQO Média	Abs. Média
	(mgL ⁻¹)	(nm)	(mgL ⁻¹)	(nm)
1	214,579	0,065	146,929	0,044
2	394,978	0,121	298,336	0,091
3	574,304	0,177	479,809	0,147
4	753,630	0,232	637,659	0,196
5	964,096	0,298	808,394	0,249
6	1160,603	0,359	978,056	0,302
7	1317,379	0,407	1144,496	0,354
8	1463,416	0,453	1290,534	0,399
9	1678,178	0,519	1452,678	0,449
10	1837,101	0,569	1626,635	0,044

Tabela A. 3. Dados obtidos para o fenol.

Amostra	Metodologia 5220D		Adaptação da Metodologia 5220D	
	DQO Média (mgL ⁻¹)	Abs. Média (nm)	DQO Média (mgL ⁻¹)	Abs. Média (nm)
1	152,298	0,046	137,265	0,041
2	263,974	0,080	243,572	0,074
3	461,554	0,142	494,843	0,152
4	716,047	0,221	707,456	0,218
5	946,915	0,292	925,439	0,286
6	1218,588	0,377	1130,536	0,349
7	1422,612	0,440	1345,298	0,416
8	1894,013	0,586	1738,311	0,538
9	2167,834	0,671	1923,006	0,595
10	2175,351	0,674	2046,494	0,634

Tabela A. 4. Dados obtidos para o álcool terc-butílico.

Amostra	Metodologia 5220D		Adaptação da Metodologia 5220D	
	DQO Média (mgL ⁻¹)	Abs. Média (nm)	DQO Média (mgL ⁻¹)	Abs. Média (nm)
1	282,229	0,086	94,312	0,028
2	403,569	0,124	180,217	0,054
3	591,485	0,182	251,088	0,076
4	789,066	0,243	348,805	0,107
5	992,015	0,306	423,971	0,130
6	1150,939	0,356	524,909	0,161
7	1330,264	0,411	579,673	0,178
8	1549,321	0,479	647,323	0,199
9	1765,156	0,546	706,382	0,218
10	1913,342	0,592	775,106	0,239

Tabela A. 5. Dados obtidos para o lixiviado de aterro sanitário bruto.

Amostra	Metodologia 5220D		Adaptação da Metodologia 5220D	
	DQO Média (mgL ⁻¹)	Abs. Média (nm)	DQO Média (mgL ⁻¹)	Abs. Média (nm)
1	84,648	0,025	115,789	0,034
2	185,586	0,056	159,815	0,048
3	266,122	0,081	184,512	0,056
4	378,871	0,116	196,861	0,060
5	605,445	0,186	235,518	0,072
6	663,430	0,204	245,719	0,075
7	764,368	0,236	277,397	0,085
8	799,804	0,247	293,504	0,090
9	842,756	0,260	330,550	0,101
10	915,775	0,283	390,146	0,120

Tabela A. 6. Dados obtidos para o lixiviado de aterro sanitário diluído.

Amostra	Metodologia 5220D		Adaptação da Metodologia 5220D	
	DQO Média (mgL ⁻¹)	Abs. Média (nm)	DQO Média (mgL ⁻¹)	Abs. Média (nm)
1	32,032	0,008	45,991	0,013
2	51,360	0,014	71,226	0,021
3	62,098	0,018	87,870	0,026
4	78,205	0,023	98,608	0,029
5	83,574	0,024	101,829	0,030
6	111,493	0,033	107,198	0,032
7	136,191	0,041	122,231	0,036
8	169,479	0,051	134,043	0,040
9	178,069	0,054	137,265	0,041
10	195,250	0,059	173,774	0,052

Tabela A. 7. DQO e desvio padrão para biftalato de potássio.

Amostra	Metodologia 5220D		Adaptação da Metodologia 5220D	
	DQO Média (mgL ⁻¹)	Desvio Padrão	DQO Média (mgL ⁻¹)	Desvio Padrão
1	214,579	14,763	146,929	30,733
2	394,978	9,665	298,336	5,580
3	574,304	9,842	479,809	7,440
4	753,630	45,141	637,659	14,527
5	964,096	18,877	808,394	6,706
6	1160,603	15,892	978,056	8,524
7	1317,379	3,720	1144,496	14,880
8	1463,416	37,340	1290,534	14,763
9	1678,178	85,379	1452,678	9,842
10	1837,101	78,010	1626,635	65,814

Tabela A. 8. DQO e desvio padrão para fenol.

Amostra	Metodologia 5220D		Adaptação da Metodologia 5220D	
	DQO Média (mgL ⁻¹)	Desvio Padrão	DQO Média (mgL ⁻¹)	Desvio Padrão
1	152,298	15,225	137,265	8,524
2	263,974	21,929	243,572	9,665
3	461,554	13,020	494,843	31,730
4	716,047	12,197	707,456	27,526
5	946,915	18,319	925,439	23,306
6	1218,588	60,300	1130,536	4,921
7	1422,612	16,108	1345,298	22,552
8	1894,013	22,628	1738,311	8,524
9	2167,834	32,270	1923,006	8,108
10	2175,351	43,740	2046,494	24,180

Tabela A. 9. DQO e desvio padrão para álcool terc-butílico.

Amostra	Metodologia 5220D		Adaptação da Metodologia 5220D	
	DQO Média (mgL ⁻¹)	Desvio Padrão	DQO Média (mgL ⁻¹)	Desvio Padrão
1	282,229	41,878	94,312	24,606
2	403,569	14,526	180,217	9,112
3	591,485	20,118	251,088	12,197
4	789,066	34,446	348,805	22,628
5	992,015	4,921	423,971	33,942
6	1150,939	3,720	524,909	15,225
7	1330,264	15,224	579,673	35,923
8	1549,321	1,860	647,323	29,054
9	1765,156	19,418	706,382	68,063
10	1913,342	6,706	775,106	31,068

Tabela A. 10. DQO e desvio padrão para lixiviado bruto.

Amostra	Metodologia 5220D		Adaptação da Metodologia 5220D	
	DQO Média (mgL ⁻¹)	Desvio Padrão	DQO Média (mgL ⁻¹)	Desvio Padrão
1	84,648	20,961	115,789	6,706
2	185,586	39,193	159,815	17,937
3	266,122	23,232	184,512	4,921
4	378,871	64,352	196,861	20,502
5	605,445	6,706	235,518	15,946
6	663,430	6,706	245,719	28,875
7	764,368	15,892	277,397	43,283
8	799,804	13,413	293,504	2,278
9	842,756	19,597	330,550	9,112
10	915,775	35,340	390,146	47,839

Tabela A. 11. DQO e desvio padrão para lixiviado diluído.

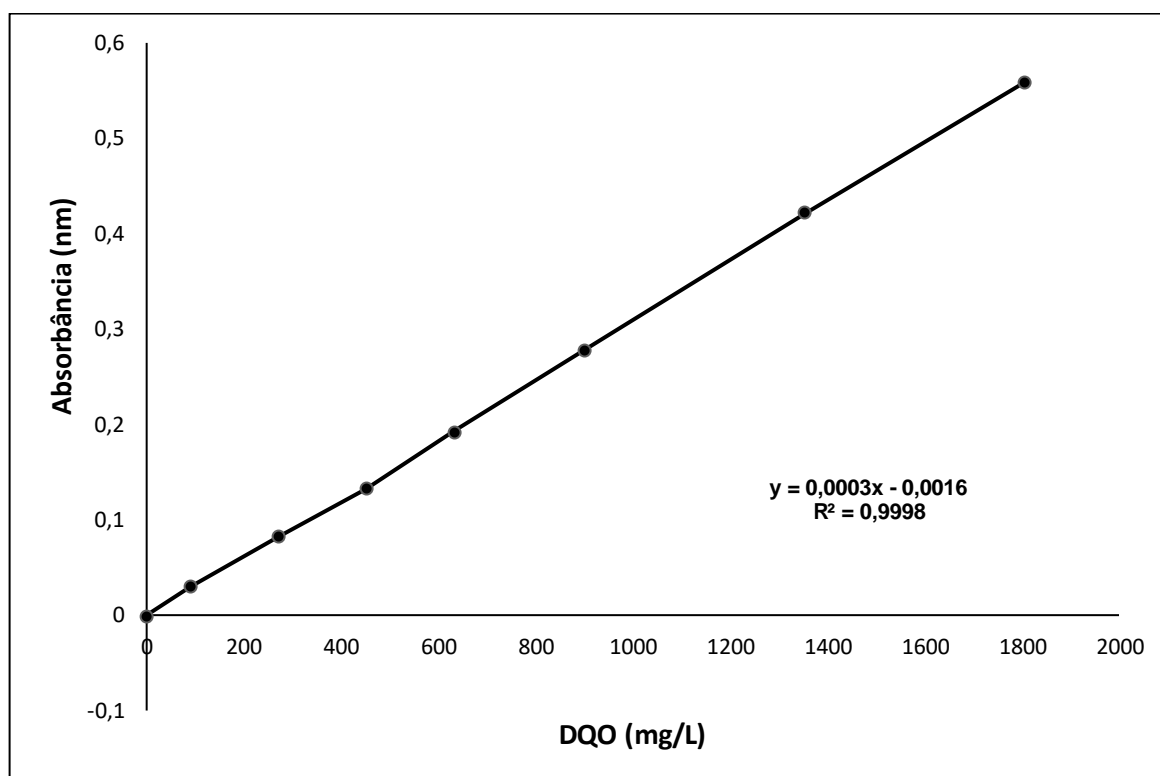
Amostra	Metodologia 5220D		Adaptação da Metodologia 5220D	
	DQO Média (mgL ⁻¹)	Desvio Padrão	DQO Média (mgL ⁻¹)	Desvio Padrão
1	32,032	4,921	45,991	13,413
2	51,360	13,020	71,226	11,390
3	62,098	4,921	87,870	13,020
4	78,205	15,225	98,608	12,887
5	83,574	12,197	101,829	13,668
6	111,493	17,937	107,198	10,356
7	136,191	6,706	122,231	26,239
8	169,479	6,443	134,043	18,224
9	178,069	14,527	137,265	11,616
10	195,250	11,616	173,774	24,180

ANEXOS

Anexo A – Curva Analítica

Conforme proposto pelo Standard Methods (APHA, 2012), a curva de calibração foi realizada utilizando o biftalato de potássio como padrão primário, em diferentes concentrações, obtendo-se assim a equação para o comportamento da DQO *versus* Absorbância, conforme observado na Figura A.3 e descrito na Equação A.1.

Figura A. 3. Curva analítica padrão (biftalato de potássio).



$$DQO(mg O_2 L^{-1}) = \frac{Absorbância + 0,00161}{3,10422 \times 10^{-4}} \quad (A.1)$$