

Experimento para determinação semiquantitativa de oxigênio dissolvido em água doce

Jean Karlo Acosta Mendonça ⁽¹⁾,
Débora Farina Gonçalves ⁽²⁾ e
Fernanda Monteiro Rigue ⁽³⁾

Data de submissão: 29/5/2019. Data de aprovação: 23/8/2019.

Resumo – A concentração de oxigênio dissolvido (OD) em água é uma importante variável para observar a qualidade de águas naturais. Baseado em uma técnica gravimétrica que determina a concentração de OD, através da formação de óxido de ferro em um volume conhecido de água em contato com palha de aço, este trabalho teve o objetivo de desenvolver uma metodologia que quantificasse o OD, relacionando a turbidez da solução de um volume conhecido de água em contato com a palha de aço, sob um determinado tempo de reação. Os resultados apresentaram uma pequena correlação entre a turbidez da solução e a concentração de OD, mostrando que é possível quantificar a concentração de OD em amostras de água doce de açudes, com um erro na ordem de 32%. A validação dos resultados obtidos pela metodologia proposta foi comparada, via teste t de Student, com os resultados das concentrações de OD quantificados por um oxímetro de célula de Clarck. O resultado da comparação mostrou com 95% de certeza que o método proposto apresentou resultados sistematicamente equivalentes ao método que usou o oxímetro. A metodologia desenvolvida se propõe ser simples e capaz de ser realizada sem a necessidade de instrumentos analíticos ou reagentes químicos de acesso restrito; para isso, a detecção da turbidez da solução é realizada através de uma técnica visual e a concentração de OD é obtida através de uma equação proposta.

Palavras-chave: Oxigênio dissolvido. Qualidade da água. Sociedade.

Experiment for semi-quantitative determination of dissolved oxygen in freshwater

Abstract – The concentration of dissolved oxygen (DO) in water is an important variable to observe the quality of natural waters. Based on a gravimetric technique that determines the concentration of DO, through the formation of iron oxide in a known volume of water in contact with steel wool. This work aims developing a methodology that quantified the DO, relating the turbidity of the solution of a known volume of water in contact with the steel straw, under a certain reaction time. The results showed a small correlation between the turbidity of the solution and the DO concentration, showing that it is possible to quantify the DO concentration in freshwater samples from reservoirs, with an error of 32%. The validation of the results obtained by the proposed methodology was compared through Student's t test, with the results of DO concentrations quantified by a Clarck cell oximeter. The result of the comparison showed with 95% certainty that the proposed method presented results systematically equivalent to the method that used the oximeter. The methodology developed is intended to be simple and capable of being performed without the need for analytical instruments or chemical reagents with restricted access, for this, the turbidity detection of the solution is performed through a visual technique and the DO concentration is obtained through a proposed equation.

Keywords: Dissolved oxygen. Society. Water quality.

¹ Professor do Instituto Federal Farroupilha – IFFar. *75jkam@gmail.com

² Graduanda de Licenciatura em Química do *Campus* São Vicente do Sul/RS, do Instituto Federal Farroupilha – IFFar. *deborafargon@gmail.com

³ Graduanda de Licenciatura em Química do *Campus* São Vicente do Sul/RS, do Instituto Federal Farroupilha – IFFar. *fernanda_rigue@hotmail.com

Introdução

Na atual conjuntura socioambiental, torna-se indispensável a preocupação com a qualidade da água doce, devido ser este um recurso cada vez mais escasso. O uso da água nas atividades industriais, agrícolas e domésticas compromete em maior ou menor grau a qualidade dos recursos hídricos (REBOUÇAS, 2001). O crescimento populacional e dos níveis de consumo das pessoas aumentou o uso da água e agravou a poluição deste importante recurso, gerando a necessidade de criação de tecnologias alternativas que possam auxiliar na gestão da água e no controle de sua qualidade.

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) em água é uma variável importante para observar indiretamente outros parâmetros da qualidade da água (PINTO, 2010). O oxigênio é muito pouco solúvel na água; sua solubilidade ainda é reduzida em casos de aumento da temperatura, diminuição da pressão e aumento da salinidade. A difusão de oxigênio na água, a sua utilização pelos seres vivos aquáticos e o seu consumo nas diferentes reações oxidativas condicionam a disponibilidade do OD. Quanto maior for a quantidade de OD disponível na água, maior será a sua capacidade de autodepuração, isto é, de eliminar por decomposição alguns dos contaminantes (FIORUCCI, 2005).

Um dos contaminantes mais frequentes da água é a matéria orgânica, que em grande parte é gerada na própria água em decorrência dos diferentes tipos de algas que são a base da cadeia alimentar, e servem de alimento a diversos tipos de organismos vivos (peixes, pequenos crustáceos, etc.). Uma parte muito significativa de matéria orgânica é transportada para as águas pela lixiviação dos terrenos circundantes, ou introduzida pelos efluentes urbanos domésticos ou industriais. Quando a quantidade de OD na água é suficiente para degradar a matéria orgânica nela existente, os sais minerais regeneram-se, sendo utilizados pela flora aquática no seu metabolismo. Em casos extremos e no excesso de matéria orgânica, todo o oxigênio nela dissolvido é consumido; e, nestas condições, as águas ficam ricas em nutrientes minerais e orgânicos, provocando um excesso de vida vegetal, o que dificulta a vida animal. Este processo é chamado de eutrofização (BARRETO, 2013).

A determinação de OD pode ser feita por várias técnicas analíticas, sendo uma delas a determinação Voltamétrica (SKOOG, 2002), que se baseia na leitura da corrente elétrica alterada através da pressão exercida pelas moléculas de oxigênio. Em um trabalho recente, Martin (2012) mostrou que o eletrodo de platina modificado com um filme de polímero de níquel-salen pode catalisar a eletrorredução do OD através de uma camada trocadora de carga. Ainda dentro da técnica Voltamétrica (FRIEDMANN, 1992), pode-se determinar OD por Polarografia, ou também pelo método de injeção em fluxo (MARTÍNEZ, 1993). Outro método baseia-se em técnicas titulométricas de oxirredução, conhecida como Iodometria. O método Iodométrico que determina a concentração de OD é conhecido pelo método de Winkler (BACAN, 2001), que consiste em adicionar uma solução alcalina de sulfato manganoso em uma amostra de água para a formação do hidróxido de manganês. A quantidade de iodo produzido em solução é totalmente dependente da quantidade de OD presente na amostra. As determinações de OD realizadas em campo normalmente são feitas por kits baseados no método de Winkler, ou pelo uso do Oxímetro que tem em seu princípio de funcionamento o uso da célula de Clark (1956).

Alguns métodos determinam a concentração de OD através da oxidação do ferro e posterior pesagem do óxido de ferro formado. O trabalho pioneiro que usou este princípio foi desenvolvido por Braathen (2000), que determinou a concentração de oxigênio no ar, utilizando a palha de aço. Em analogia a este método, Ferreira (2004) comparou a determinação de OD através da oxidação da palha de aço em um volume de amostra conhecido e posterior pesagem do óxido de ferro formado, com outra metodologia, usando detectores voltamétricos. O método proposto por Ferreira (2004) mostrou-se capaz de determinar a concentração de OD de uma

forma simples, mas não tão acessível economicamente e intelectualmente, pois necessita de uma balança analítica e um razoável conhecimento de cálculos estequiométricos do analista.

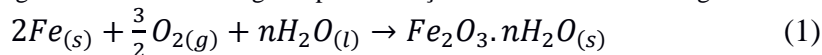
Este trabalho desenvolveu um método de análise semiquantitativa de OD existente em amostras de água doce. A metodologia consiste na determinação da turbidez de um volume conhecido de amostra de água em contato com uma palha de aço por um determinado tempo, e no uso desta informação em uma equação sugerida, para calcular a concentração de OD em mg/L. O propósito da metodologia é que ela seja capaz de ser realizada sem o uso de instrumentos analíticos de alto custo e também de reagentes químicos de acesso restrito. Os materiais usados são todos de fácil acesso, e o processo de determinação da turbidez da solução é realizado visualmente através de uma técnica proposta. O método proposto tem como público-alvo estudantes de nível fundamental e médio e também cidadãos que tenham interesse em monitorar a qualidade de águas naturais.

Materiais e Métodos

Os materiais necessários para a realização da metodologia proposta são: uma garrafa PET de 2 litros com formato cilíndrico, uniforme, e cortada bem no início do cone próximo à boca da garrafa; palha de aço; folha A4 branca com dois quadrantes diagonais pintados de preto e régua milimétrica. Para a validação da metodologia proposta, foi usado um oxímetro.

A metodologia proposta consiste em encher uma garrafa PET de dois litros com amostra de água e adicionar um chumaço de palha de aço (peso aproximado de 7 g). A garrafa deverá estar cheia até o limite e fechada sem espaço para o ar. Espera-se que o OD reaja com o Ferro existente na palha de aço, formando o óxido de ferro, descrito na reação abaixo e exposto na Figura 1. O reagente limitante nesta reação é o OD na água, pois a água e o ferro estão em excesso neste sistema.

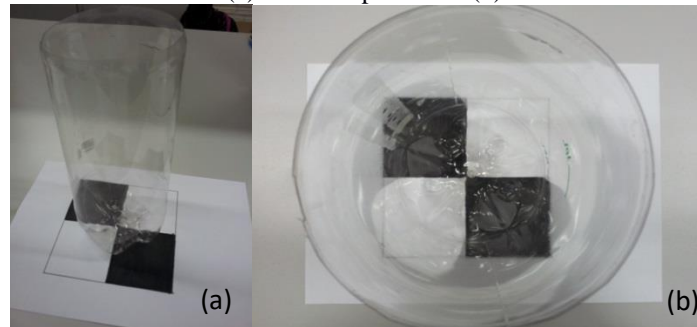
Figura 1 – Amostra de água e palha de aço condicionado em uma garrafa PET de dois litros.



Fonte: Os Autores (2019)

A turbidez da solução é oriunda da formação do óxido de ferro, que por sua vez é formado proporcionalmente em relação à concentração de OD na solução. Esta turbidez foi quantificada com a sensibilidade da visão humana, em um sistema que consistiu de uma garrafa PET transparente de corpo cilíndrico uniforme, uma folha de papel branca dividida em quatro quadrantes de tamanhos iguais, sendo dois deles totalmente pintados de preto, um em diagonal ao outro (Figura 2).

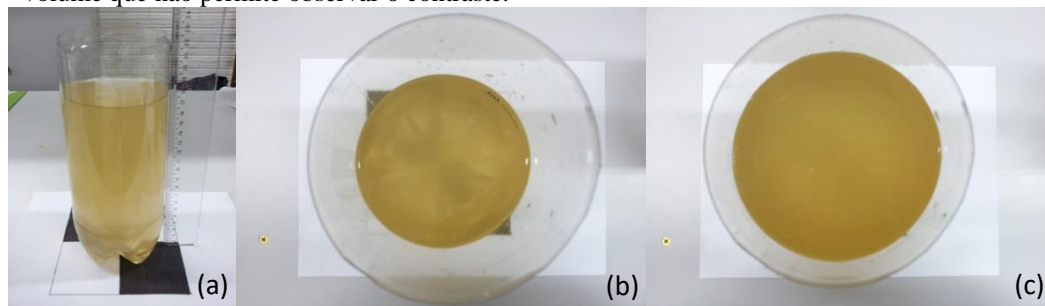
Figura 2 – Sistema dedicado a quantificar a turbidez da solução, com vista lateral em (a) e vista superior em (b).



Fonte: Os Autores (2019)

A quantificação da turbidez foi feita medindo a altura (em centímetros) da coluna de líquido oriundo da amostra, necessária para a não observação a olho nu (vista de cima da PET), do contraste entre o branco e o preto na folha de papel que está sob a garrafa (Figura 3).

Figura 3 – (a) vista lateral de uma leitura da altura da coluna da solução; (b) vista superior da amostra com volume que permite observar o contraste; (c) vista superior da mesma amostra com volume que não permite observar o contraste.



Fonte: Os Autores (2019)

O desenvolvimento e a validação da metodologia proposta foram realizados em três etapas:

1º) Otimização do tempo de leitura: Observou-se a variação da turbidez da amostra durante o processo de formação do precipitado de óxido de ferro e seu processo de maturação. Uma mesma amostra de água foi dividida em treze alíquotas e colocadas em garrafas pet de 2 L, com um chumaço de palha de aço. Em intervalos de 6 horas foram medidas as alturas das colunas necessárias para não se enxergar o contraste entre a cor branca e preta da folha de papel (Figura 3). Com os resultados deste experimento, construiu-se um gráfico relacionando a variável tempo no eixo x e a variável altura da coluna da amostra turva, no eixo y.

2º) Correlação entre a concentração de OD e altura da coluna da solução: A correlação entre a turbidez da solução oriunda da formação do óxido de ferro com a concentração de OD na amostra foi observada através da análise de 35 amostras de água doce de açudes. As amostras foram analisadas com o oxímetro e pelo método proposto. Os valores da altura da coluna de amostra necessários para não se enxergar mais o contraste do branco e do preto no papel A4 foram relacionados com as concentrações de OD de cada amostra. Construiu-se uma curva analítica que relacionou a concentração de OD versus a altura da coluna de amostra.

3º) Validação do método proposto frente ao método eletroquímico: A quantificação pelo método proposto consiste em realizar uma regressão linear do valor de altura da coluna de amostra, na equação da curva de calibração construída na etapa de correlação entre a concentração de OD e a altura da coluna da solução (2ª etapa). Os valores de concentração de OD obtidos com a metodologia proposta foram comparados com os resultados obtidos pelo oxímetro, via teste de hipótese t de Student (HARRIS. 2012). Uma das possibilidades de

aplicação do teste t é identificar se dois métodos diferentes que realizam médias simples em várias amostras diferentes apresentam resultados sistematicamente iguais ou diferentes. As diferenças (d_i) entre as respostas de uma medida feita por um método e outra medida feita por outro método são realmente diferentes ou estão dentro de uma faixa de variação ao acaso?

Para responder esta questão, realizamos o cálculo do valor de t usando as equações (2) e (3).

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum(d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \quad (2)$$

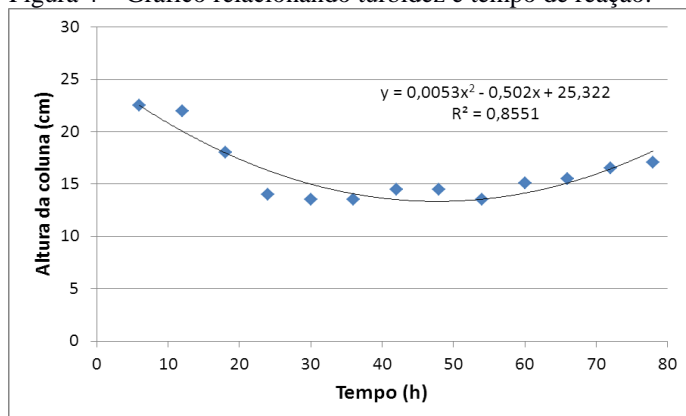
$$t_{calculado} = \frac{\bar{d}}{S_d} * \sqrt{n} \quad (3)$$

Sendo S_d : desvio padrão das diferenças dos resultados obtidos pelas duas técnicas, d_i : diferença dos resultados obtidos pelas duas técnicas, \bar{d} : média aritmética das diferenças, n : número de amostras. Caso o valor de t calculado for menor que o t crítico, que é obtido em tabelas estatísticas considerando os graus de liberdade e frações de certeza da medida, considera-se a hipótese nula (H_0), que consiste na afirmação de que os resultados obtidos com as duas técnicas são equivalentes, mas, se o valor de t calculado for maior que o t crítico, considera-se a hipótese verdadeira (H_1), que consiste na afirmação de que os resultados obtidos com as duas técnicas não são equivalentes.

Resultados e Discussões

Os resultados obtidos na etapa de otimização do tempo de leitura da turbidez da amostra estão na Figura 4. Após o início da reação, já se observa um aumento da turbidez da solução, determinado visualmente pelas decrescentes alturas de coluna das amostras medidas. Depois de um determinado tempo, observou-se que a turbidez começou a reduzir-se, à medida que se aumentou o tempo de reação; isso foi visualmente determinado medindo as alturas da coluna de líquido necessárias para não mais se visualizar o contraste entre o preto e branco (conforme metodologia ilustrada nas Figuras 2 e 3).

Figura 4 – Gráfico relacionando turbidez e tempo de reação.



Fonte: Os Autores (2019)

A melhor função que define o comportamento entre os pontos foi uma função quadrática, o que comprova matematicamente que as alturas das colunas de líquido foram reduzindo-se até um período de tempo, e depois foram aumentando. Este resultado evidenciou que a turbidez da solução foi aumentando até um determinado período de tempo e depois começou a diminuir.

O aumento da turbidez da amostra ao longo do tempo pode ser explicado pela formação dos cristais de óxido de ferro que ficam em suspensão na solução, aumentando a sua turbidez. A redução da turbidez após um tempo prolongado pode ser explicada pelo processo de

maturação do precipitado, que está em constante processo de solubilização e precipitação, e, durante esse equilíbrio, pequenos cristais se solubilizam e voltam a precipitar agregados a cristais maiores, gerando a redução do número de cristais pequenos e o aumento do tamanho dos cristais, que começam a decantar e reduzem a turbidez da solução.

Inicialmente se otimizou o tempo de 36h como o tempo padrão para se deixar em exposição a amostra de água com a palha de aço. Este tempo de exposição é próximo ao momento em que os precipitados começam a decantar na solução, e provavelmente foi este o motivo da baixa correlação observada entre a turbidez da solução com a concentração de OD existente na amostra. Diante desses resultados, redefiniu-se que o tempo de reação da amostra com a palha de aço seria 24 horas. Após a definição do tempo de reação, realizou-se a coleta e análise de 35 amostras de água doce, em tempo reacional de 24 horas e temperaturas compreendendo de 22°C até 29°C. Os resultados obtidos estão na Tabela 1.

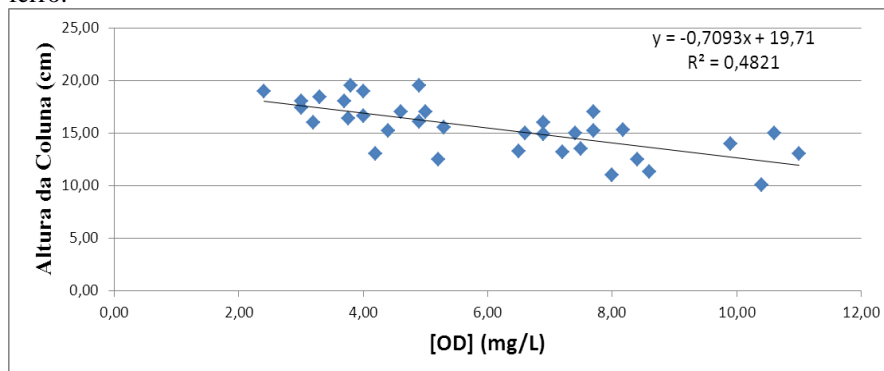
Tabela 1 – Análise das amostras de águas doce.

Amostra	[OD] (mg/L)	Alt. coluna (cm)	Temperatura (°C)	Amostra	[OD] (mg/L)	Alt. coluna (cm)	Temperatura (°C)
1	7,40	15,00	29,10	19	4,60	17,00	26,20
2	7,20	13,20	29,10	20	6,50	13,30	26,10
3	7,70	17,00	25,00	21	4,20	13,00	26,10
4	11,00	13,00	26,00	22	6,60	15,00	24,90
5	10,60	15,00	26,00	23	5,30	15,50	25,10
6	7,50	13,50	27,60	24	4,90	16,10	25,00
7	8,17	15,30	27,60	25	4,90	19,50	25,60
8	9,90	14,00	29,60	26	10,40	10,10	26,40
9	7,70	15,20	29,60	27	8,40	12,50	26,70
10	5,00	17,00	25,00	28	8,00	11,00	26,20
11	4,00	19,00	25,00	29	6,90	14,90	26,70
12	3,30	18,40	26,60	30	6,90	16,00	26,40
13	4,00	16,60	26,20	31	8,60	11,30	27,00
14	3,00	17,40	25,90	32	3,70	18,00	22,00
15	3,20	16,00	25,90	33	3,80	19,50	22,00
16	3,76	16,40	26,30	34	5,20	12,50	22,20
17	3,00	18,00	26,30	35	4,40	15,20	22,10
18	2,40	19,00	26,20				

Fonte: Os Autores (2019)

Os valores da concentração de OD determinados pelo oxímetro e a altura da coluna (cm) foram relacionados através do método dos mínimos quadrados, e obteve-se a melhor equação de reta e seu coeficiente de correlação. Os resultados obtidos foram expostos em um gráfico de dispersão com a linha de tendência, equação linear e o coeficiente de correlação dos pontos em relação a esta linha (Figura 5).

Figura 5 – Correlação entre a concentração de OD e a turbidez da solução após a formação do óxido de ferro.



Fonte: Os Autores (2019)

Os resultados obtidos apresentaram baixa correlação, considerando que o valor ideal de R^2 deveria ser 1 para uma correlação perfeita. Uma justificativa para isso é o fato de que a simplicidade da metodologia não considera outras variáveis que também influenciem na turbidez da solução. Mesmo com uma baixa correlação entre a medida de turbidez e a verdadeira concentração de OD, os resultados de altura da coluna das amostras foram submetidos a uma regressão linear através da equação de reta obtida. Cada valor de concentração de OD obtido após a regressão linear dos valores de altura da coluna (y), na equação de reta $y = -0,7093x + 19,71$, foi comparado com os valores obtidos pelo oxímetro; a diferença foi calculada em porcentagem ao valor verdadeiro e depois se calculou a média aritmética do módulo dessas porcentagens, chegando-se ao valor médio de 31,7% de erro entre os resultados obtidos pelo método proposto comparado aos obtidos com oxímetro. Esta porcentagem de erro parece alta, mas sabemos que sempre existem variações ao acaso em relação a resultados obtidos em determinações realizadas por metodologias diferentes; e, para quantificar essas variações, existem ferramentas estatísticas que nos permitem afirmar com uma porcentagem de certeza se esses resultados podem ser considerados equivalentes ou não.

A ferramenta estatística usada para compararmos as concentrações obtidas pelo oxímetro com as concentrações obtidas pelo método proposto foi o Teste t de Student, que neste experimento o valor de t calculado foi -0,85 e o valor de t crítico para 34 graus de liberdade e 95% de grau de certeza é de 2,03. O t calculado é inferior ao valor de t crítico tabelado; assim, podemos afirmar com 95% de certeza que os resultados obtidos pela metodologia proposta são equivalentes estatisticamente aos resultados obtidos pelo método eletroquímico.

A baixa precisão dos resultados obtidos sugere que a metodologia seja simplificada da seguinte maneira: Amostras turvas que, mesmo antes da adição da palha de aço, já conseguem impossibilitar a visão do contraste entre o branco e o preto, não devem ser analisadas por esta metodologia; amostras que, após a adição da palha de aço e tempo de reação de 24 horas, apresentarem altura de coluna superior a 20 cm correspondem a concentrações de OD menores que 2 mg/L, altura de coluna inferior a 10 cm correspondem a amostras com concentrações maiores que 11 mg/L, e alturas de coluna entre 20 e 10 cm devem ser multiplicadas por -0,7093 e posteriormente somadas a 19,71, sendo o resultado a concentração de OD em mg/L.

Conclusões

A metodologia desenvolvida para a determinação da concentração OD em água doce, utilizando materiais de fácil acesso, não apresentou resultados com alta exatidão, mas também não apresentou valores estatisticamente diferentes dos valores verdadeiros. As limitações desta proposta são: não deve ser usada em amostras de água com turbidez elevada; tempo de análise é grande; utiliza a sensibilidade da visão humana como detector de uma variável e isso gera resultados com baixa exatidão em comparação a métodos clássicos. Em contrapartida, é um método que utiliza apenas materiais de fácil acesso; não gera resíduos tóxicos; tem baixo custo e necessita de menos conhecimento teórico para ser realizado.

Avaliando suas limitações e qualidades, fica claro que a metodologia desenvolvida não é uma alternativa aos métodos analíticos de alta sensibilidade, seletividade, exatidão e precisão, mas sim uma alternativa para o público que tenha interesse em quantificar esta importante variável que expressa direta e indiretamente a qualidade da água, mas não tem acesso ou recursos para fazer ou pagar uma análise com os métodos clássicos.

Esta metodologia também pode ser desenvolvida nos mais diversos ambientes de ensino/aprendizagem, e possibilita conscientizar os estudantes sobre a importância da existência de OD nas águas naturais, e demonstra que existe a possibilidade de qualquer cidadão monitorar a qualidade da água doce em seu cotidiano, e conseqüentemente identificar a sua degradação ou recuperação, aumentando sua consciência ecológica. Também é possível discutir assuntos do Ensino de Química, como: sistemas homogêneos e heterogêneos, reações químicas

de oxirredução, formação e maturação de precipitados, regressão linear e teste de hipóteses para resultados de métodos diferentes.

Referências

BACAN, N.; BARONE, J. S.; GODINHO, O. E. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2001.

BARRETO, L. V.; BARROS, F. M.; BONOMO, P.; ROCHA, F. A.; AMORIN, J. S. da. **Eutrofização em rios brasileiros**. Enciclopédia Biosfera, n. 16 (9), p. 2165-2179, 2013.

BRAATHEN, P. C., Determination of the oxygen content of air. J. **Journal of Chemical Education**, v.77, p. 1410, 2000.

CLARK L. C. Jr. **Electrochemical device for chemical analysis**, United States Patent, 2913386, 1956.

FERREIRA, L. H. ABREU D. G.; IAMAMOTO, Y.; ANDRADE, J. F. Determinação simples de oxigênio dissolvido em água. **Revista Química Nova na Escola**, n.19, p. 32-35, 2004.

FIORUCCI, A. R.; FILHO, E. B. A importância do oxigênio dissolvido em ecossistemas aquáticos. **Revista Química Nova na Escola**, n. 22, p.10-16, 2005.

FRIEDMANN, G.; SPERRY, P.; BROSSAS, J. Polarographic method for the determination of the permeability coefficient of polymers towards oxygen dissolved in water. **Journal of Membrane Science**, v. 65, p. 93-100, 1992.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8ª ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2012.

HELM, I.; JALUKSE, L.; LEITO, I. A highly accurate method for determination of dissolved oxygen: Gravimetric Winkler method. **Analytica Chimica Acta**, v. 741, p. 21-31, 2012.

MARTIN, C. S.; DADAMOS, T. R. L.; TEIXEIRA, M. F. S. Development of an electrochemical sensor for determination of dissolved oxygen by nickel–salen polymeric film modified electrode. **Sensor and Actuators B: Chemical**, v. 175, p. 111-117, 2012.

MARTÍNEZ, A. S.; RÌOS, A.; VALCÀRCEL, M. Determination of dissolved oxygen by use of a spectrophotometric flow-through sensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 284, p. 189 – 193, 1993.

PINTO, A. L.; OLIVEIRA, G. H. de; PEREIRA, G. A. Avaliação da eficiência da utilização do oxigênio dissolvido como principal indicador da qualidade das águas superficiais da bacia do córrego Bom Jardim, Brasilândia/MS. **Revista GEOMAE – Geografia, Meio Ambiente e Ensino**. v. 1 (1), p. 6982, 2010.

REBOUÇAS, A. da C. Água e desenvolvimento rural. **Estudos Avançados**, v. 15 (43), p. 327-344, 2001.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN T A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002.

Agradecimentos

Agradecimento ao Instituto Federal Farroupilha, que possibilitou a infraestrutura necessária para que o projeto de pesquisa fosse desenvolvido, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo fomento das bolsas de pesquisa dos estudantes.