

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

MESTRADO INTERINSTITUCIONAL

**ESTUDO E INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO SALINA NA
DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO**

Dissertação de Mestrado

Florianópolis, Julho - 2000

**ESTUDO E INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO SALINA NA
DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO**

GEOVANI ZANELLA

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA
AO DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA, DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DE SANTA CATARINA,
COMO REQUISITO PARCIAL À
OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM QUÍMICA
ANALÍTICA.**

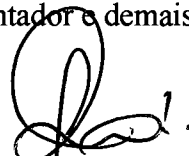
Orientador: Prof. Dr. ROLDÃO ROOSEVELT URZÊDO DE QUEIRÓZ

Florianópolis, Julho de 2000

ESTUDO E INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO SALINA NA DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

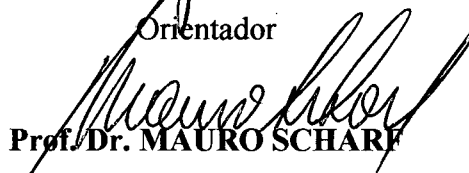
GEOVANI ZANELLA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de mestre em química, e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.



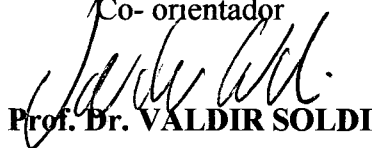
Prof. Dr. ROLDÃO ROOSEVELT URZÊDO DE QUEIROZ

Orientador



Prof. Dr. MAURO SCHARF

Co-orientador



Prof. Dr. VALDIR SOLDI

Coordenador

Banca Examinadora:



Prof. Dr. ALMIR SPINELLI

Universidade Federal de Santa Catarina -UFSC



Prof.ª Dra. MARIA ÂNGELICA B. MARIN

Escola Técnica Federal de Santa Catarina – ETEFESC



Prof.ª Dra. MARIA LÚCIA A. DE MOURA CAMPOS

Universidade Federal de Santa Catarina -UFSC



Prof. Dr. MAURO SCHARF

Universidade Regional de Blumenau - FURB

AGRADECIMENTOS

- A Deus, em quem eu acredito ser a força maior em minha vida.
- Ao prof. Dr. ROLDÃO ROOSEVELT URZÊDO DE QUEIRÓZ, pela orientação e apoio na execução deste trabalho.
- Da mesma forma, agradecer ao prof. Dr. MAURO SCHARF pela co-orientação e sua compreensão às muitas vezes solicitado para o desenvolvimento desta dissertação.
- Ao prof. Dr. RICARDO ANDRADE REBELO do departamento de química da FURB e ao prof. Dr. VALDIR SOLDI da pós-graduação em química da UFSC, pelo esforço na realização do mestrado interinstitucional.
- Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas- IPT/FURB, em especial à direção e ao chefe do laboratório de ensaios de química prof. Dr. RENATO WENDHAUSEN JR pelo apoio e liberação das dependências para a execução da parte experimental deste trabalho.
- A CAPES, ao FUNCITEC e ao projeto Interinstitucional UFSC-FURB pelo auxílio financeiro.
- Ao NEZI JULIO NETO do laboratório de analítica quantitativa da UFSC pelo apoio e compreensão.
- A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta obra.

SUMÁRIO

	Pág.
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
ÍNDICE DE TABELAS.....	iv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
APRESENTAÇÃO	viii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Justificativa.....	1
1.2 – Objetivo.....	2
1.2.1- Objetivo Geral.....	2
1.2.2- Objetivos Específicos.....	2
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 – Importância da Demanda Química de Oxigênio.....	3
2.1.1 – Considerações Sobre a DQO.....	3
2.1.2 – Vantagens da Demanda Química de Oxigênio....	4
2.2- Métodos Para a Determinação da DQO.....	5
2.2.1 – Porquê o Uso do Dicromato de Potássio.....	5
2.2.2- O Uso do Padrão Biftalato de Potássio.....	5
2.2.3- Método Titulométrico em Refluxo	6
2.2.3.1 – Indicador – Ferroína.....	6
2.2.4 – Método Espectrofotométrico.....	8
2.3- Técnicas Recentes de Aplicabilidade na DQO.....	9
2.4 – Interferentes e Algumas Inadequidades para a	
Determinação da DQO.....	11
2.5 – Ácido Sulfúrico como Solvente (meio de reação)......	12
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL.....	15
3.1– Materiais.....	15
3.1.1 – Equipamentos e Vidrarias.....	15
3.1.2- Preparo de Soluções.....	16

	ii
3.2 - Métodos.....	17
3.2.1 – Método Titulométrico (adaptado)	17
3.2.2- Método Espectrofotométrico	18
3.2.2.1 – Construção da Curva de calibração.....	18
3.3 - Amostras.....	20
3.3.1 - Preparo de Amostras.....	20
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
4.1 – Comparação Entre as Metodologias.....	22
4.2 – A Redução do Volume de Reagentes.....	35
4.3 – Determinação da Demanda Química de Oxigênio.....	35
4.4 – Estudo de Interferentes.....	38
4.4.1 – Avaliação da Interferência Salina na	
Determinação da DQO.....	38
4.4.2 – Correção da Interferência	39
4.4.3 – A Influência do pH	39
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO.....	43
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS.....	45
ANEXOS.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.	Pág.
1 - Estrutura do Indicador Ferroína	6
2 - Mecanismo de Reação da Ferroína.....	8
3 - Gráfico da Curva Analítica para soluções de 52 - 148 mg.L ⁻¹ com o padrão biftalato de potássio ($\lambda = 420$ nm).....	19
4 - Gráfico da Curva Analítica para soluções de 363,6 - 1942,0 mg.L ⁻¹ com o padrão biftalato de potássio ($\lambda = 620$ nm).....	20
5 – Gráfico 1- Comparações entre os métodos : titulométrico (T) e espectrofotométrico (E) em padrões de 52-148 mg.L ⁻¹ com adição de NaCl de 50-2000 mg.L ⁻¹	28
6 – Gráfico 2- Comparações entre os métodos : titulométrico (T) e espectrofotométrico (E) em padrões de 52-148 mg.L ⁻¹ com adição de NaNO ₃ de 50-2000 mg.L ⁻¹	29
7– Gráfico 3- Comparações entre os métodos : titulométrico (T) e espectrofotométrico (E) em padrões de 52-148 mg.L ⁻¹ com adição de Na ₂ SO ₄ de 50-2000 mg.L ⁻¹	30
8– Gráfico 4- Comparações entre os métodos : titulométrico (T) e espectrofotométrico (E) em padrões de 363,6- 1942,0 mg.L ⁻¹ com adição de NaCl de 50-2000 mg.L ⁻¹	31
9– Gráfico 5 - Comparações entre os métodos : titulométrico (T) e espectrofotométrico (E) em padrões de 363,6- 1942,0 mg.L ⁻¹ com adição de NaNO ₃ de 50-2000 mg.L ⁻¹	32
10– Gráfico 6- Comparações entre os métodos : titulométrico (T) e espectrofotométrico (E) em padrões de 363,6- 1942,0 mg.L ⁻¹ com adição de Na ₂ SO ₄ de 50-2000 mg.L ⁻¹	33
11- Comparações de erros médios relativos entre os métodos titulométrico (T) adaptado e espectrofotométrico (E) na determinação da DQO com NaCl, NaNO ₃ e Na ₂ SO ₄ de 50-2000 mg.L ⁻¹	34
12 – Valores acima de 19 no teste F para os eletrólitos com NaCl, NaNO ₃ e Na ₂ SO ₄ em %.....	36

ÍNDICE DE TABELAS

Tab.	Pág.
1- Constantes Físicas do Ácido Sulfúrico.....	12
2- Concentrações de Sais em Relação ao Volume de Aliquotas Para as Diluições.....	21
3- Médias das concentrações em triplicata de 50 - 2000 mg.L ⁻¹ de cloreto, nitrato e sulfato de sódio em relação aos padrões de 50 - 150 mg.L ⁻¹ , expressos em absorvâncias a 420 nm.....	23
4- Médias das concentrações em triplicata de 50 - 2000 mg.L ⁻¹ de cloreto, nitrato e sulfato de sódio em relação aos padrões de 250 - 2000 mg.L ⁻¹ , expressos em absorvâncias a 620 nm.....	24
5- Médias das análises da DQO dos eletrólitos: cloreto, nitrato e sulfato de sódio em triplicata através do método titulométrico (adaptado) de 50 – 150 mg.L ⁻¹	24
6- Médias das análises da DQO dos eletrólitos: cloreto, nitrato e sulfato de sódio em triplicata através do método espectrofotométrico (HACH) de 50 – 150 mg.L ⁻¹ a 420 nm.....	25
7- Médias das análises da DQO dos eletrólitos: cloreto, nitrato e sulfato de sódio em triplicata através do método titulométrico (adaptado) de 250 – 2000 mg.L ⁻¹	26
8- Médias das análises da DQO dos eletrólitos: cloreto, nitrato e sulfato de sódio em triplicata através do método espectrofotométrico (HACH) de 250 – 2000 mg.L ⁻¹ a 620 nm.....	26
9- Comparações entre os métodos titulométrico (adaptado) e espectrofotométrico de 50 – 2000 mg.L ⁻¹ dos valores de DQO com suas respectivas médias, desvios padrões e o teste F para analisar a significância dos métodos analíticos propostos.....	37
10- Correção na determinação da DQO para o NaCl	40
11- Correção na determinação da DQO para o NaNO ₃	41
12- Correção na determinação da DQO para o Na ₂ SO ₄	42

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a = Atividade.

A = Absorvância.

C OU [] = Concentração.

λ = Comprimento de Onda em nm.

d.d.= Água Destilada e Desionizada.

DQO = Demanda Química de Oxigênio .

ϵ = Potencial.

ϵ^0 = Potencial Padrão.

FAAS= Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Chama.

FAS = Sulfato Ferroso Amoniacal.

FERROÍNA= Indicador.

FIA = Análise por Injeção em Fluxo.

FIMWES = Sistema de Troca por Injeção em Fluxo por Microondas.

INT = Interferentes .

KHP = Biftalato Ácido de Potássio.

MI = Matéria Inorgânica.

MO = Matéria Orgânica .

MW = Microondas.

SD = Desvio Padrão.

T = Temperatura.

TBP = Tributílfosfato.

γ = Coeficiente de Atividade.

RESUMO

O estudo e a influência da concentração dos sais: cloreto, nitrato e sulfato de sódio na determinação da Demanda Química de Oxigênio através do método espectrofotométrico é apresentado. Também é proposto uma adaptação do método titulométrico (clássico) para a comparação das metodologias, obtendo-se assim a proporção e a concentração idênticas ao do método espectrofotométrico. Os dados analisados foram dispostos em tabelas e gráficos tratados estatisticamente obtendo-se as médias das amostras em triplicatas, seus desvios padrões e o percentual de erros para ambas metodologias. Os resultados destacam o nitrato de sódio como o maior índice no teste de significância, ou seja, “ teste F ” em 150 mg.L^{-1} de padrão com 2000 mg.L^{-1} do respectivo sal. O sal com maior somatória de resultados acima do “ teste F ” foi o sulfato de sódio.

ABSTRACT

Study and influence of saline concentrations: sodium chloride, sodium nitrate and sodium sulphate in the Chemical Oxygen Demand (COD) by spectrophotometric method is shown. An adaptation of the method by titration (classical) is also proposed for the comparison of the methodologies having, thisway, the identical proportion and concentration to the spectrophotometric method. The analysed data were disposed in tables and graphs statistically handled obtaining the sample averages in triplicates, its standardized deviations and the errors in percentage to both methodologies. The results emphasize the sodium nitrate as the greater rate in the significant test, that is to say, ' F test ' in 150 mg. L⁻¹ standard with 2000 mg. L⁻¹ of the respective salt. The salt which obtained the greatest amount of results as shown above in ' F test ' was the sodium sulphate.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho descreve o estudo e a influência da concentração salina na determinação da Demanda Química de Oxigênio dos sais: cloreto, nitrato e sulfato de sódio em concentrações de 50 a 2000 mg.L⁻¹. Para tanto, comparou-se o método titulométrico (adaptado) com o método espectrofotométrico.

Este trabalho está descrito em sete (6) capítulos e será apresentado para uma melhor compreensão como se segue:

O capítulo 1 apresenta a introdução que justifica o presente trabalho e os objetivos que levaram a caracterizar e minimizar as interferências dos sais.

O capítulo 2 contém a revisão bibliográfica que apresenta uma revisão geral sobre os assuntos: importância da DQO; suas considerações e vantagens; métodos para sua determinação com o uso do dicromato de potássio e do padrão biftalato de potássio tais como o titulométrico em refluxo com o indicador ferroína e o espectrofotométrico; as aplicabilidades mais recentes; os interferentes e o ácido sulfúrico como solvente.

O capítulo 3 apresenta a parte experimental que descreve os materiais usados como as vidrarias e os equipamentos; o preparo de soluções; a curva de calibração; a descrição dos métodos titulométrico (adaptado) e espectrofotométrico e o preparo das amostras.

O capítulo 4 contém os resultados e as discussões sobre a comparação das metodologias propostas; a redução do volume de reagentes; os estudos dos interferentes salinos na DQO; sua correção e posterior eliminação; a influência do pH e a determinação da Demanda Química de Oxigênio.

As conclusões, sugestões e referências encontram-se nos capítulos 5 e 6 respectivamente.

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1- Justificativa

A poluição ambiental é tema de interesse mundial. Os problemas ambientais deixaram de ser somente dos países desenvolvidos e hoje as nações em desenvolvimento começam a sofrer os graves impactos da poluição .

A poluição química, por exemplo, está sendo estudada somente agora com maior expressão. O consumo de água aumenta em função do aumento populacional e do processo de industrialização. Com o aumento da reutilização da água, surgem problemas como os gerados pelos compostos orgânicos que podem acarretar gosto, odor, ou outros males à saúde.

Nas indústrias, de modo geral, a água pode ser matéria-prima ou até mesmo participar nos produtos acabados e no meio de transporte. Atualmente, os poluentes industriais que mais causam preocupação são os de matéria orgânica, naturais ou sintéticos e os metais pesados. Para tanto, quando se deseja identificar o grau de poluição de um rio, ou efluente pela matéria orgânica em geral usa - se a determinação da Demanda Química de Oxigênio que mede o consumo de oxigênio ocorrido durante a oxidação química de matéria orgânica. Este valor é uma medida indireta do teor de matéria orgânica presente.

A Demanda Química de Oxigênio baseia-se em oxidar a matéria orgânica da amostra por um agente oxidante (dicromato de potássio em meio ácido). Em presença de substâncias tóxicas a determinação da DQO não é alterada podendo servir de meio para a determinação da carga orgânica em efluentes e águas superficiais. A DQO tem maior aplicabilidade do que o método para a determinação de matéria orgânica total direta em efluentes pois o custo da análise em comparação é 50 % menor e os equipamentos utilizados possuem baixo custo em manutenção.

1.2- Objetivos

1.2.1- Objetivo Geral

Caracterizar e minimizar a interferência de sais na determinação da Demanda Química de Oxigênio, através dos métodos : titulométrico (adaptado) e espectrofotométrico.

1.2.2 – Objetivos Específicos

- a) Estudar as interferências, principalmente àquelas devidas a altas concentrações de eletrólitos fortes, como por exemplo: cloreto, nitrato e sulfato de sódio na determinação espectrofotométrica da Demanda Química de Oxigênio;
- b) Propor alternativas para minimizar o efeito da matriz salina;
- c) Analisar o erro no resultado das análises e propor um método para a sua correção.

CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Importância da Demanda Química de Oxigênio

“ Talvez no futuro se generalize a consciência da necessidade de combinar sempre os interesses econômicos com um comprometimento mínimo do ambiente ”.¹

A água precisa ser entendida como um bem finito e escasso, cuja disponibilidade vem decaindo ao longo dos anos. É fundamental à existência dos seres vivos em nosso planeta. Juntamente com a preservação ambiental estará a qualidade de vida, principalmente quando refere-se às reservas de água disponível. O volume total de água disponível no planeta é da ordem de 1,5 milhões de m³, deste total 97,2 % correspondem a água salgada.² Da água disponível 2,15 % são encontradas na forma de gelo e 0,64 % são águas subterrâneas. Apenas 0,0085 % do total existem como águas superficiais com maior facilidade para utilização como exemplos podemos destacar o uso de lagos, rios, represas e, se estas estiverem contaminadas, o tratamento destas águas será inevitável.

São várias as razões que tornam importante o uso da determinação da DQO:

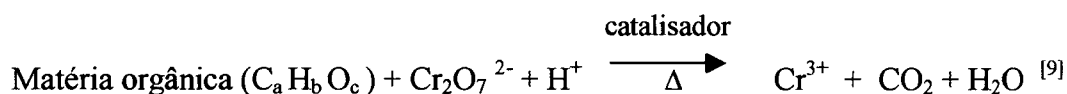
- a) A oxidação química quando comparada à oxidação biológica é muito mais rápida.
- b) O procedimento químico requer menor equipamento.
- c) A oxidação química não está sujeita a tantas variáveis quanto um sistema biológico (toxicidade, sementeira, temperatura, pH, etc...)³.
- d) Na presença de substâncias tóxicas como o fenol, cianeto, etc ..., o procedimento químico pode vir a ser o único meio de determinar a carga orgânica.

2.1.1 - Considerações sobre a Demanda Química de Oxigênio:

A Demanda Química de Oxigênio é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica.⁴ Também por definição, é uma medida de oxigênio equivalente a matéria orgânica susceptível a oxidação por um agente oxidante forte a quente⁵, ou pode ser expressa como a matéria orgânica oxidada por um agente

oxidante forte: o dicromato de potássio em meio ácido sulfúrico a quente.⁶ O resultado é uma indicação indireta da quantidade de matéria orgânica presente.⁷

A representação genérica da reação usando dicromato de potássio como agente oxidante pode ser expressa da seguinte forma:



2.1.2- Vantagens da Determinação da Demanda Química de Oxigênio

São várias as vantagens de avaliar a Demanda Química de Oxigênio (DQO) em relação à Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Pode-se citar que o tempo médio de análise de DQO é de 3 horas, enquanto a DBO leva 5 dias úteis para obter-se o resultado, ou seja, com a DQO obtém-se um resultado total de matéria orgânica em tempo reduzido. Existem vários despejos que contêm inseticidas e detergentes que consomem grande parte do oxigênio consumido da água. Neste caso, o teste de DQO atenderá aos objetivos pois medirá a carga orgânica biodegradável e a não biodegradável muitas vezes causadoras de poluição.⁴ Quando não se pode aplicar a DBO devido a presença de vários compostos tóxicos, a baixa velocidade de reação, e pH extremos, a DQO fornecerá o valor da carga orgânica. Além destes fatores acima citados pode-se destacar que muitas vezes a falta de semente e de nutrientes pode inibir o crescimento da DBO. De outro lado a DQO, não necessita de nenhum cuidado especial, pois ocorre uma oxidação química. Em laboratórios de análise e controle ambiental é pelo valor de DQO obtido que se tem idéia das diluições a serem realizadas na determinação da DBO.⁷

Outra vantagem é que a Demanda Química de Oxigênio não é afetada pela nitrificação, dando uma indicação da oxidação apenas da matéria orgânica carbonácea e não da nitrogenada.³

2.2- Métodos para a Determinação da Demanda Química de Oxigênio

2.2.1- Porquê o Uso do Dicromato de Potássio:

Existem vários métodos^{8,11} para a determinação da DQO sendo o conceito da Demanda Química de Oxigênio muito antigo. Desde o início, quando se desejava identificar a carga orgânica de águas o teste de DBO- Demanda Bioquímica de Oxigênio proposto por Frankland e Edward (1870) e por Dupré (1884) foi utilizado.¹⁰ Para a determinação dos produtos residuais de origem humana ou industrial, inúmeros procedimentos foram realizados para propor um método químico que desse os mesmos resultados que o da DBO num menor espaço de tempo.⁹ Vários estudos foram realizados com permanganato de potássio, sulfato de cério e iodato de potássio e, em 1938, Dzyodzio e colaboradores⁹ concluíram que existem amplas variedades de compostos orgânicos presentes em amostras de resíduos industriais e esgotos. Esses autores aconselharam a conhecer a eficiência do método na oxidação dos vários compostos orgânicos a fim de avaliar a sua eficiência e utilidade para determinar o oxigênio consumido. O método do dicromato de potássio foi, portanto, estudado com cerca de 30 compostos orgânicos de várias classes e foi o que obteve melhor eficiência, com quase 90 %.¹¹

O método do dicromato de potássio é atualmente aceito como padrão devido a sua reprodutibilidade, facilidade de manipulação e aplicação ampla em diversos tipos de amostras.

2.2.2- O Uso do Padrão Biftalato de Potássio

Segundo a metodologia do Standard Method⁵, o padrão mais utilizado na determinação da DQO é sem dúvida o biftalato ácido de potássio; mas há quem empregue a glicose para este fim.¹² Além das universidades e laboratórios brasileiros¹⁴, o padrão biftalato de potássio é reconhecido nas universidades da França⁸, na Universidade de San Carlos de Guatemala¹³ e tantas outras que utilizam o Standard Method como referência.

2.2.3 – Método Titulométrico em Refluxo

A matéria orgânica e inorgânica da amostra é oxidada por uma quantidade conhecida de um agente oxidante forte, o dicromato de potássio em meio ácido sulfúrico a quente, em refluxo por duas horas na presença do catalisador sulfato de prata. O excesso de dicromato de potássio é titulado com sulfato ferroso amoniacal, usando ferroína como indicador. A quantidade de matéria oxidável expressa como equivalente de oxigênio é proporcional à quantidade de dicromato de potássio consumido.¹⁴ Para a aplicação desta metodologia são consideradas águas poluídas os efluentes industriais e domésticos e para baixas concentrações de DQO a metodologia é modificada aplicando – a em rios, represas, lagos e efluentes com uma concentração de até 150 mg.L^{-1} .

Esta metodologia tem precisão para sessenta (60) amostras sintéticas contendo o padrão KHP (biftalato de potássio) e NaCl testados em seis laboratórios. A sensibilidade é aproximadamente de $11 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$ sendo o coeficiente de variação de 5,6 % para DQO de $195 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$ na ausência de cloreto. Para aproximadamente $10 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$ com o coeficiente de variação de 4,8 % para DQO de $208 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$ com 100 mg de cloreto . L^{-1} , conforme literatura .^{12,15}

2.2.3.1 – Indicador : Ferroína

O indicador ferroína [tris- (1,10-phenanthroline) ferrosa] é usado para determinar o ponto final da titulação de oxidação – redução e tem por estrutura:

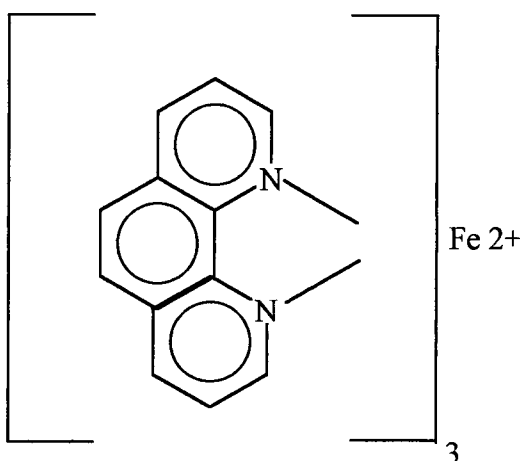
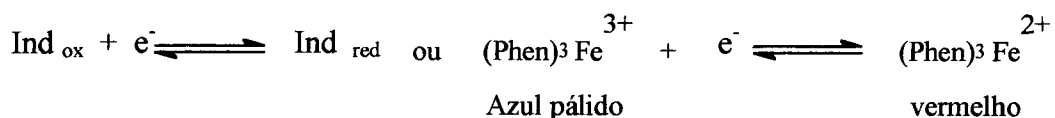


Figura 1- Estrutura do Indicador Ferroína.
FONTE: Referência 16

e por equilíbrio;



$$\epsilon = \epsilon^0 - 0,0592 \cdot \log \frac{a(\text{Phen})_3\text{Fe}^{2+}}{a(\text{Phen})_3\text{Fe}^{3+}} \quad (\text{i})$$

$$\epsilon = \epsilon^0 - 0,0592 \cdot \log \frac{C(\text{Phen})_3\text{Fe}^{2+} \cdot \gamma(\text{Phen})_3\text{Fe}^{2+}}{C(\text{Phen})_3\text{Fe}^{3+} \cdot \gamma(\text{Phen})_3\text{Fe}^{3+}} \quad (\text{ii})$$

$$\epsilon = \epsilon^0 - 0,0592 \cdot \log \frac{\gamma(\text{Phen})_3\text{Fe}^{2+}}{\gamma(\text{Phen})_3\text{Fe}^{3+}} - 0,0592 \cdot \log \frac{C(\text{Phen})_3\text{Fe}^{2+}}{C(\text{Phen})_3\text{Fe}^{3+}} \quad (\text{iii})$$

Como $\gamma(\text{Phen})_3\text{Fe}^{2+}$ e $\gamma(\text{Phen})_3\text{Fe}^{3+}$ podem ser conhecidos tem-se que:

$$\epsilon_a^0 = \epsilon^0 - 0,0592 \cdot \log \frac{\gamma(\text{Phen})_3\text{Fe}^{2+}}{\gamma(\text{Phen})_3\text{Fe}^{3+}} \quad (\text{iv}) \quad \text{e dessa forma:}$$

$$\epsilon = \epsilon_a^0 - 0,0592 \cdot \log \frac{C(\text{Phen})_3\text{Fe}^{2+}}{C(\text{Phen})_3\text{Fe}^{3+}} \quad (\text{v})$$

Note que o valor de ϵ_a^0 depende da força iônica do meio e sabe-se que $\mu \rightarrow 1$ e nessas condições $\gamma \rightarrow 0$, logo ϵ_a^0 poderá ser deslocado para valores diferentes de ϵ^0 o que irá provocar erros na determinação dos resultados da DQO pois teremos maior ou menor consumo de titulante para promover a reação indicativa. O indicador de oxidação - redução é um composto que tem cores diferenciadas nas suas formas oxidada (ox) e reduzida (red)¹⁷ :

- a) Oxidada: pálido - azul;
 b) Reduzida: laranja- vermelho.

Mecanismo da reação de indicação:

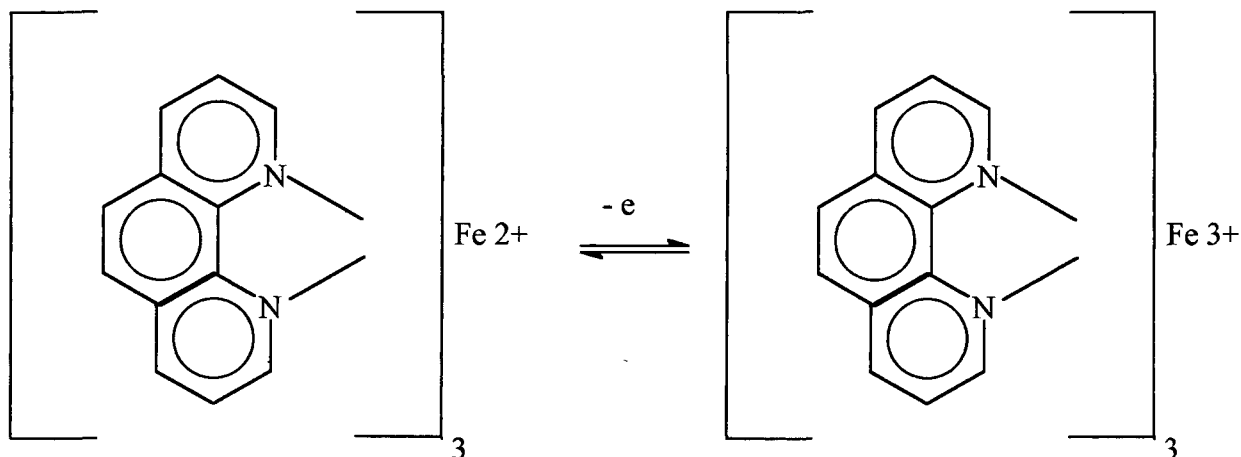


Figura 2- Mecanismo de Reação da Ferroína
FONTE: Referência 16

A ferroína é um indicador reversível. O seu potencial de transição em H_2SO_4 é 1,06 V. O potencial formal em H_2SO_4 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ é $\epsilon = 1,068$.

A dissolução ácida da 1,10 – fenantrolina é:

$\text{p}K_{a1}$: - 1,6 (espectrofotometria)

$\text{p}K_{a2}$: 4,92 (potenciometria)

4,95 (potenciometria)

4,93 (espectrofotometria)

Características espectrofotométricas:

Forma oxidada: λ_{max} : 510 nm ϵ_{max} : $1,11 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$

Forma reduzida: λ_{max} : 590 nm ϵ_{max} : $6 \times 10^2 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$

2.2.4– Método Espectrofotométrico

Esta metodologia foi modificada por mim para a redução das quantidades de reagentes e oxidar amostras com matéria orgânica em tubos de vidro fechados com 1 cm de caminho óptico e 16 x 100 mm. Utiliza-se os mesmos reagentes e soluções do método convencional em proporções menores, ou seja, a quantidade de amostra é de 2 mL para cada tubo. A digestão é realizada em um bloco digestor a 150 °C, esfria-se e em seguida faz-se a leitura das absorvâncias no espectrofotômetro na região do visível de 400 a 750 nm do espectro eletromagnético.

O resultado está na redução do íon cromo (VI) para cromo (III). Ambas as espécies são coloridas e absorvem na região visível do espectro. O íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) absorve com maior eficiência na região de 400 nm e o íon cromo (Cr^{3+}) na região de 600 nm. Contudo, para este procedimento foram realizadas curvas para o íon dicromato em 420 nm e do cromo em 620 nm. A concentração das soluções de dicromato também foram diferenciadas para ambos os comprimentos de onda, conforme o método do Standard Method, 1998.

A precisão desta metodologia para quarenta e oito (48) amostras sintéticas contendo (KHP e NaCl) foi testada em 5 laboratórios. Para uma média de DQO com 193 $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na ausência de cloreto, obteve-se um desvio padrão de aproximadamente 17 $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ apresentando o coeficiente de variação de 8,7 % e para uma média de DQO de 212 $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ e 100 mg de NaCl com aproximadamente 20 $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ o coeficiente de variação é de 9,6 %.¹²

2.3- Técnicas Recentes de Aplicabilidade na Demanda Química de Oxigênio:

Diversas são as técnicas para a determinação da DQO em águas naturais, efluentes industriais e águas salinas. Desde 1938 até hoje, o método titulométrico é bastante utilizado. O oxidante em excesso é determinado por titulação convencional com ferro (II) em presença do indicador ferroína, estando também presente o sulfato de mercúrio e o catalisador sulfato de prata. O dicromato não consumido também pode ser determinado potenciométricamente ou condutometricamente.¹⁸ Entretanto, devido ao fato de muitas amostras apresentarem alta concentração salina, o método

potenciométrico é o mais usado. O método potenciométrico permite até 20 determinações por hora e a precisão foi melhor do que o método titulométrico porém o tempo de digestão continua sendo de 2 horas.¹⁹

Outro método é o semi - micro fechado por digestão de manganês III o qual é um procedimento analítico espectrofotométrico, tem tempo de digestão de 2 horas, porém o sulfato de mercúrio não é usado. O manganês (III) é um forte oxidante não carcinogênico que varia quantitativamente de púrpura a incolor quando reage com a matéria orgânica. Oxida aproximadamente 80 % de compostos orgânicos. Estudos têm mostrado que o Mn (III) é altamente reprodutível e os resultados dos testes de correlação combinam com os valores de DQO do cromo (VI).¹⁰

Outra metodologia^{20,21} vem sendo estudada para a caracterização do cátion cromo (III) como medida indireta para a DQO. Este estudo demonstrou uma proposta de metodologia analítica muito mais sensível que a titulométrica onde analisou-se a espectrofotometria simultânea dos íons cromo (III) formado e do dicromato residual em efluentes pouco poluídos .

Uma outra técnica é a de injeção em fluxo para a determinação da Demanda Química de Oxigênio consistindo de três etapas:

1. Ação de digestão onde a amostra é aquecida por radiação de microondas.
2. Passa por uma resina trocadora de ânions e retém o excesso de cromo (VI) que não é reduzido pela matéria orgânica da amostra .
3. O cromo (VI) após ser eluído é determinado pelo espectrofotômetro de absorção atômica de chama (FAAS).²²

Há uma grande diferença entre o tempo de digestão no método titulométrico (2 h) e no método em fluxo (alguns minutos). Por esta razão, métodos mais recentes e eficientes de aquecimento foram aplicados, tal como o da radiação por microondas (MW), que é uma maneira de acelerar e melhorar a digestão ácida. Para esta análise, o tempo de digestão foi de trinta minutos alcançando uma precisão melhor que o método semi-micro.²³ Existem métodos (FIA) mais recentes onde o tempo de digestão de amostra é de sete minutos em vez dos trinta anteriormente citados. Um novo sistema de troca de injeção em fluxo por microondas (FIMWES) consiste de um circuito de digestão colocado em um forno (MW) convencional e acoplado a um espectrofotômetro (FAAS)

por meio de uma resina de troca aniônica. Este sistema permite analisar amostras com concentrações de cloreto até 5000 mg.L^{-1} sem a necessidade de adicionar o HgSO_4 . Além disso, os interferentes devido a natureza da matriz também estão ausentes.

Uma nova metodologia vem sendo estudada e aplicada. Trata-se de análises por injeção múltipla de rápida determinação de DQO, onde o interferente cloreto pode ser compensado para até 10000 mg.L^{-1} e o tempo de digestão (aquecimento) é drasticamente reduzido para dois minutos.

Os estudos de aplicação da radiação por microondas para a digestão de amostras sólidas, extração de compostos orgânicos, sínteses orgânicas e compostos organometálicos e para a determinação da DQO são amplamente difundidos. O favorecimento de tratamento de amostra no microondas juntamente com a seletividade e eficiência podem ser combinados para uma nova metodologia. A injeção múltipla com alta seletividade, velocidade e sensibilidade de (FAAS) consiste num método semi-automático para a determinação da Demanda Química de Oxigênio, tendo o primeiro passo a aceleração da radiação MW para a amostra orgânica, no segundo passo a extração do cromo (VI) com tributílfosfato (TBP) e no terceiro passo o cromo (VI) é diretamente determinado por (FAAS).²²

2.4- Interferentes e Algumas Inadequidades para a Determinação da DQO

- Deixa de oxidar os compostos benzeno e piridina.^{24,25}
- Alguns compostos são parcialmente oxidados: álcoois, amidas ácidas, ácidos de cadeia normal e tolueno.
- Também substâncias inorgânicas podem contribuir para a interferência no caso dos ânions: S^{2-} ; SO_3^{2-} ; NO_2^- ; PO_3^{3-} ; AsO_2^- ; ClO^- ; ClO_2^- ; ClO_3^- ; BrO_3^- ; IO_3^- ; SeO_3^- e os cátions: Fe^{2+} ; Cu^+ ; Co^{2+} ; Sn^{2+} ; Mn^{2+} ; Hg^+ e Cr^{3+} .^{26,27}
- Inclui substâncias inorgânicas oxidáveis. Um inconveniente é causado pelos cloretos que em presença de matéria orgânica formam cloraminas e são, portanto, oxidados apenas parcialmente sendo parte precipitado com sulfato de prata, diminuindo sua ação catalítica. Convém a eliminação dos cloretos da reação complexando – os com sulfato mercúrico:



A redução da interferência positiva dos cloretos é muito significativa pela adição de sulfato mercúrico 10:1 ($\text{HgSO}_4 : \text{Cl}$) até $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de concentração de cloretos.¹⁵

A inibição de sódio e redução de sulfato em efluentes com altas concentrações salinas também podem ser interferentes.²⁸

O sulfato de mercúrio utilizado no procedimento padrão para minimizar os efeitos dos halogênios é apropriado para os cloretos mas não é eficiente para os brometos.²⁹

O uso do nitrato de prata para suprimir a interferência do cloreto tem sido estudado para a determinação da Demanda Química de Oxigênio em efluentes.³⁰

2.5 -Ácido Sulfúrico Como Solvente (Meio De Reação)

“ O ácido sulfúrico é um ótimo solvente para numerosos compostos orgânicos, muitos dos quais têm a capacidade de receber prótons, isto é, de agir como base ao serem colocados no ácido sulfúrico”.³¹

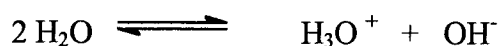
Algumas das constantes físicas do ácido sulfúrico estão na tabela abaixo:

Tabela 1: Constantes Físicas do Ácido Sulfúrico:

Ponto de ebulição	290-317 °C
Densidade relativa $d_4 (25^\circ \text{C})$	1,8269 g/mL
Viscosidade (25 °C)	24,54 centipoise
Capacidade calorífica	0,338 cal/grau/g.
Constante dielétrica (25 °C)	100 D
Condutividade específica (25 °C)	0,010439 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$

FONTE: Adaptado da referência 31.

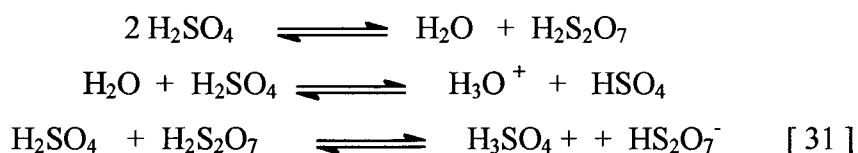
A sua elevada condutividade específica é a indicação de um grau considerável de dissociação. Por exemplo, a água pode ser expressada conforme a equação abaixo:



Equilíbrio do ácido sulfúrico em água:



O produto iônico ou constante de dissociação do ácido sulfúrico é: $2,4 \times 10^{-4}$ a 25°C . Além do equilíbrio fundamental de dissociação existem outros equilíbrios como:

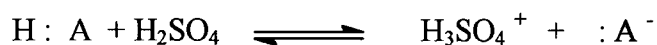


tendo em vista que a água e o ácido pirossulfúrico são básicos em relação ao ácido sulfúrico (H_2SO_4). A concentração molar total das espécies químicas envolvidas: HSO_4^- , H_3SO_4^+ , H_3O^+ , HS_2O_7^- , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ e H_2O em ácido sulfúrico 100 % a 25°C é de $0,0490 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Devido ao efeito nivelador do H_2SO_4 como solvente fortemente ácido, a base mais forte é HSO_4^- que na realidade é uma base fraca. Bases mais fortes do que esta sofrem solvólise imediata, levando à formação final dos íons monoidrogenossulfato:



Por outro lado, ácidos extremamente fortes podem existir em H_2SO_4 100 % como o H_3SO_4^+ que é uma espécie química extremamente ácida. Por exemplo:



O ácido sulfúrico é um ótimo solvente para eletrólitos quando indicado pelo alto valor de sua constante dielétrica. Devido a seu caráter ácido como solvente e a sua capacidade de efetuar solvólise, muitos dos processos de dissociação que o utilizam envolvem a formação de íons e muitas moléculas diferentes, sempre partindo de uma

molécula individual de soluto. Pode-se destacar os que são solúveis: NaNO_3 , K_2SO_4 , AgNO_3 , Ag_2SO_4 , os dificilmente solúveis : CaCO_3 , Hg_2SO_4 , PbSO_4 , FeSO_4 e os aparentemente insolúveis: AgCl , AlCl_3 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

CAPÍTULO 3- PARTE EXPERIMENTAL

A etapa que subsidiou a presente dissertação foi realizada primeiramente no laboratório de ensaios de química no Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT/FURB da Universidade Regional de Blumenau onde envolveu o preparo das amostras, das curvas analíticas, das soluções, digestões de amostras, padrões e branco e as leituras no espectrofotômetro visível Dr. 2000, totalizando 200 amostras sintéticas.

Posteriormente, as mesmas 200 amostras foram levadas para a Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC e trabalhadas no espectrofotômetro “Espectronic 21D” da Milton Roy do laboratório de química analítica quantitativa. O período de realização da parte experimental foi de janeiro a novembro de 1999. Houve um período anterior de pesquisa bibliográfica sobre o tema “ Estudo e influência da concentração salina na determinação da Demanda Química de Oxigênio ”. Na sequência realizou-se uma seleção de métodos de análises.

Para este trabalho foram selecionados os sais: cloreto, nitrato e sulfato de sódio por entender-se que esses são os que normalmente encontram-se associados com o meio em que a análise de DQO é requerida.

3.1- Materiais

3.1.1- Equipamentos e Vidrarias

Para a determinação da Demanda Química de Oxigênio através da metodologia espectrofotométrica, utilizou-se um reator da marca HACH (modelo 45600) e um espectrofotômetro visível também da marca HACH, Dr. 2000.

O espectrofotômetro além de possuir o programa 3.1. pré- instalado de fábrica, realiza a determinação de vários parâmetros como exemplo a DQO. Pode-se implantar duas novas curvas analíticas adaptando-as ao equipamento onde todas as amostras e padrões foram lidos.

Já na metodologia titulométrica utilizou-se uma bureta de 5,00 mL calibrada e procedeu-se a titulação nos próprios tubos de digestão. Os tubos de vidro com tampa de procedência da HACH Cia dos EUA com diâmetros de 1 cm. Utilizou-se também o

já citado “Espectronic 21D” da Milton - Roy e o uso das demais vidrarias de rotina no laboratório de química. As pipetas, balões volumétricos e bureta foram calibrados sendo que seu erro foi $\leq 0,04\%$.

3.1.2- Preparo de Soluções

Todos os reagentes utilizados para o preparo das soluções foram de grau analítico.

A solução indicadora de ferroína foi preparada com 1,735g de 1-10 fenantrolina – dihidratado junto com 0,695 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ e diluída em 100 mL de água destilada e desionizada. Ambos os sais eram da marca MERCK (Alemanha), obtendo-se assim uma concentração $0,25 \text{ molar} \cdot \text{L}^{-1}$.

O titulante : A solução de sulfato ferroso amoniacal [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$] foi preparada com 19,5 g do sal e dissolvendo-o com um pouco de água destilada e desionizada. Foram adicionados 10 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e em seguida esfriou-se e completou-se até 500 mL com água destilada e desionizada num balão volumétrico, obtendo – se assim a concentração de $0,09945 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. O sal descrito foi da marca MERCK e o ácido da marca J. T. BAKER .

O titulado : A solução com dicromato de potássio foi preparada para duas concentrações, pois as mesmas seriam utilizadas: uma para o comprimento de onda ($\lambda = 620 \text{ nm}$) a uma concentração de $0,1667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e a outra com o ($\lambda = 420 \text{ nm}$) a uma concentração de $0,01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A primeira concentração foi preparada com 49,0317 g do sal e diluída em 1000 mL num balão volumétrico com água destilada e desionizada. A segunda concentração foi preparada com 4,9032 g do mesmo sal e diluída em 1000 mL igualmente à primeira. Ambas soluções foram preparadas após a secagem do sal, dicromato de potássio com grau analítico da marca MERCK, a 120°C por 2 horas em estufa e pesadas conforme o peso especificado acima.

Também foi preparado um litro de ácido sulfúrico concentrado da marca J.T.BAKER, com acréscimo de 6,7 g de sulfato de prata da marca MERCK para o ser adicionado aos tubos de digestão.

Para as soluções digestoras preparadas, foram acrescentadas aos tubos de vidro 0,04 g de sulfato de mercúrio da marca VETEC previamente pesados, 2,5 mL de

solução de ácido sulfúrico concentrado contendo sulfato de prata, 0,3 mL de água destilada e desionizada e 0,5 mL de solução de dicromato de potássio conforme uma das concentrações acima citada.

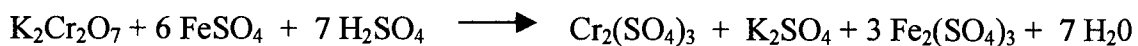
3.2- Métodos

Foram comparados dois métodos : O método titulométrico (adaptado) e o espectrofotométrico.

3.2.1-O Método Titulométrico (adaptado)

Esse método é o titulométrico, protocolo ASTM-5220 C, 20^a, 1998. A adaptação consta da redução do volume de solução analítica e amostra. Na metodologia do Standard Method o volume é de 20 mL.¹² Para o presente trabalho, optou-se por 2 mL para a solução analítica e amostras. A digestão em refluxo no método titulométrico é realizada em balões conectados em condensadores e com aquecimentos em mantas de aquecimento por 2 horas. No entanto, na metodologia adaptada, as soluções digestora e analítica foram colocados em tubo de vidro fechados e deixados por 2 horas a uma temperatura de 150 °C em um reator. Este reator aqueceu uniformemente as soluções analíticas e o branco. A digestão foi realizada em um reator modelo 45600 da marca HACH e a titulação final em uma bureta de 5,00 mL usando-se como titulante o sulfato ferroso amoniacal e indicador ferroína.

O método consiste em oxidar a matéria orgânica presente na amostra por um agente oxidante (o dicromato de potássio em meio ácido sulfúrico a quente). A quantidade de matéria orgânica oxidável é proporcional ao dicromato consumido.⁷ Usa - se o catalisador sulfato de prata . A reação que ocorre entre o dicromato de potássio e o sulfato ferroso amoniacal é descrita:



3.2.2- Método Espectrofotométrico

Esse método encontra-se descrito no protocolo ASTM -5220 D, 20^a, 1998. No método espectrofotométrico em refluxo^{12,32} o mais importante diz respeito a forma de introduzir a solução analítica e amostras no tubo de reação, ou seja, é importante que os mesmos fiquem a um ângulo de 45^o em relação à normal ao tubo. Esse procedimento é válido para as soluções analíticas, as amostras e o branco. A seguir os tubos de reação são colocados no reator e deixa-se em digestão por 2 horas a 150^oC. Note que é importante pré - aquecimento do reator a 150^oC. Findo o prazo de 2 horas os tubos contendo as soluções analíticas, as amostras e o branco são deixados esfriar a temperatura ambiente. Em seguida determina-se as absorvâncias das soluções analíticas, amostras e branco, com o uso de um espectrofotômetro Dr. 2000. Para a curva analítica de 50-150 mg.L⁻¹ usou-se o comprimento de onda de 420 nm e para a curva analítica de 250-2000 mg.L⁻¹, usou-se o comprimento de onda de 620 nm.

3.2.2.1-Construção da Curva de Calibração

Foram preparadas duas curvas analíticas para a implantação no espectrofotômetro. Para ambas utilizou-se o padrão biftalato de potássio da marca REAGEN, seco em estufa por 2 horas a 120^oC.

A primeira curva analítica foi preparada utilizando as concentrações de 50, 100 e 150 mg . L⁻¹ foram pesadas as massas do sal biftalato de potássio seguintes: 0,0422 ; 0,0848 e 0,1274 g para cada padrão, dissolvendo-o em 1000 mL de água destilada e desionizada em balão volumétrico.

A segunda curva analítica foi preparada utilizando as concentrações de 250, 500, 1000, 1500 e 2000 mg . L⁻¹ do mesmo sal e as massas foram respectivamente: 0,2124 ; 0,4246 ; 0,8498 ; 1,2746 e 1,6997 g sendo cada padrão dissolvido em 1000 mL em balão volumétrico com água destilada e desionizada. Essas soluções ficaram em repouso por 12 horas.

A solução digestora preparada foi colocada nos tubos de vidro, ou seja, 0,04 g de sulfato de mercúrio, 2,5 mL de ácido sulfúrico concentrado com sulfato de prata, 0,3 mL de água destilada e desionizada e 0,5 mL de solução de dicromato de potássio .

Além da solução digestora preparada, para cada tubo foram adicionados 2 mL de água destilada e desionizada e 2 mL de cada padrão (solução analítica) iniciando pelo padrão de 50 até 2000 mg . L⁻¹. Também foi preparado um tubo (branco) com a mesma proporção de solução digestora e água nas mesmas condições das soluções analíticas. Posteriormente, todos os tubos com soluções analíticas e água (branco) foram tampados e levados ao reator pré - aquecido para a digestão por 2 horas a temperatura de 150 ° C. Ao seu término, deixou-se esfriar e iniciou-se a respectiva leitura das absorvâncias e implantação das curvas analíticas no espectrofotômetro Dr. 2000.

Para cada curva analítica foram lidas as absorvâncias e implantadas suas respectivas concentrações como seguem as figuras abaixo:

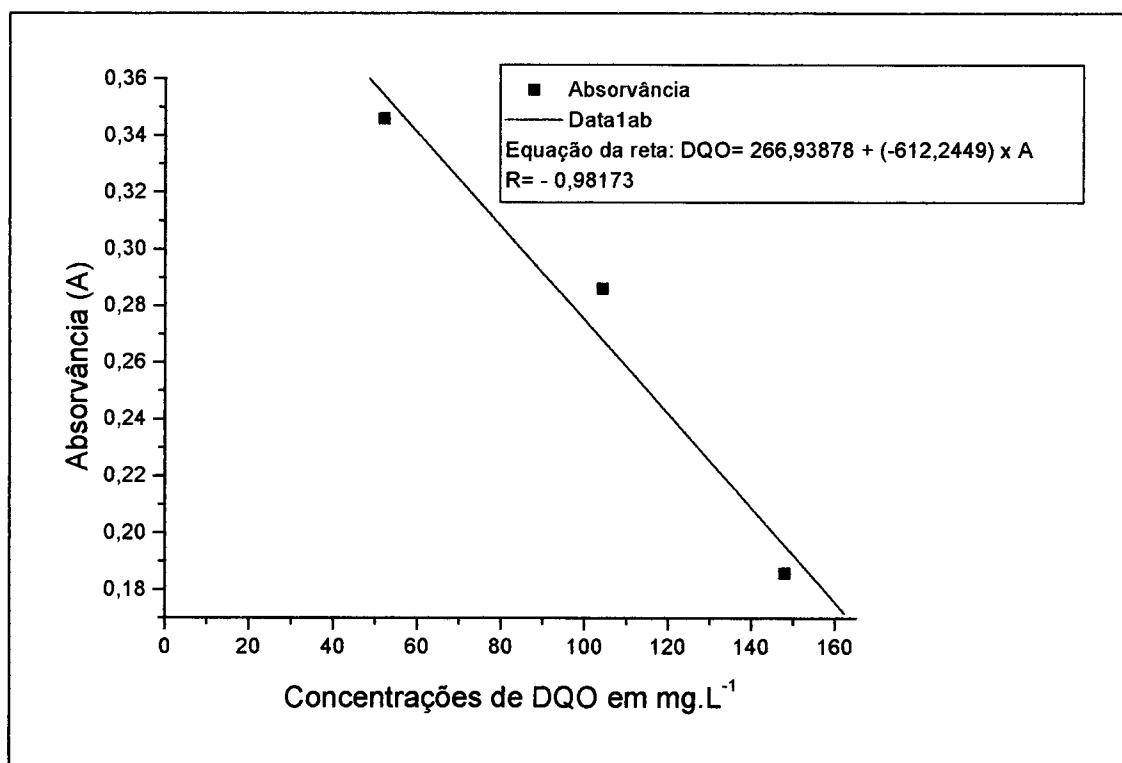


Figura 3: Gráfico da Curva Analítica para soluções de 52 - 148 mg.L⁻¹ com o padrão biftalato de potássio ($\lambda = 420 \text{ nm}$).

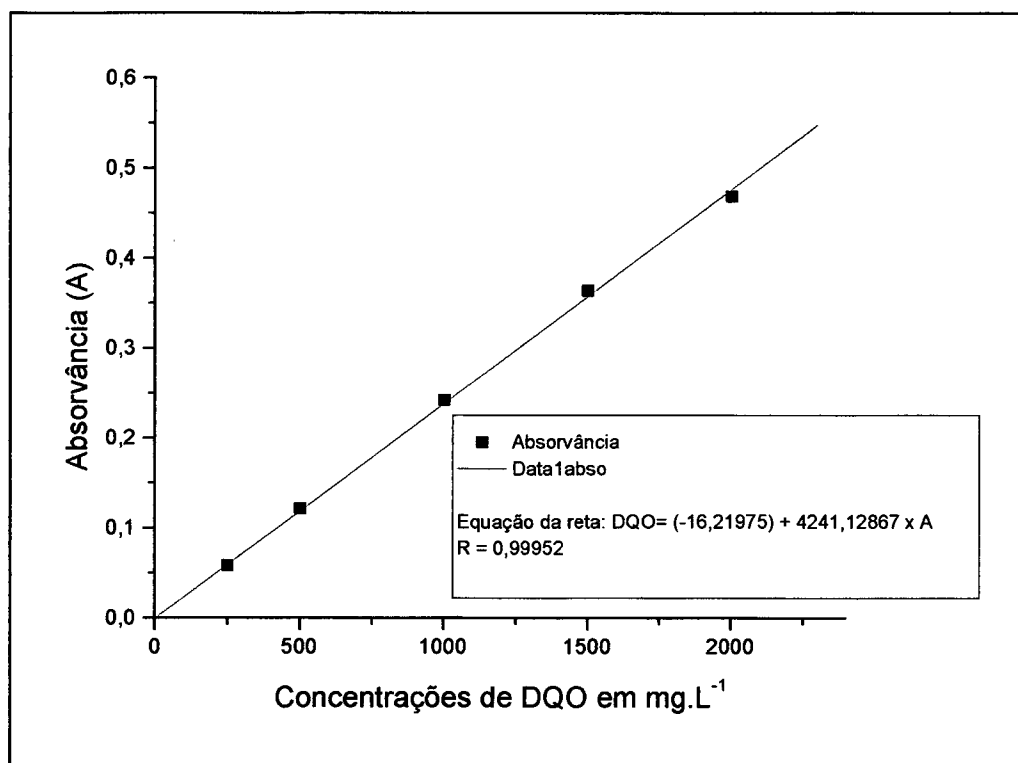


Figura 4 : Gráfico da Curva Analítica para soluções de 363,6-1942,0 mg.L⁻¹ com o padrão biftalato de potássio (λ = 620 nm).

3.3- Amostras

As amostras foram preparadas no laboratório de ensaios de química do Instituto de Pesquisas Tecnológicas –IPT/FURB em Blumenau. Foram analisadas concentrações conhecidas de 50 a 2000 mg.L⁻¹ para os sais: NaCl, NaNO₃ e Na₂SO₄. As amostras foram analisadas em triplicatas em um total de 200 amostras sintéticas.

3.3.1- Preparo de amostras

Todos os reagentes, para o preparo das amostras sintéticas, foram de grau analítico. Iniciou-se pelo cloreto de sódio, seco a 120 °C em estufa por 1 hora. Pesou-se em balança analítica 3,2969 g contendo 2000 mg de cloreto de sódio e dissolveu-se com água destilada e desionizada (d.d.) em balão de 1000 mL. Após ter-se

homogenizado a solução, permitiu-se a mesma, um repouso de 12 horas para uma total dissolução e posteriores diluições conforme as concentrações especificadas abaixo:

Tabela 2:Concentrações de Sais em Relação ao Volume de Alíquota para as Diluições.

Massa do sal em mg	Volume de alíquota em mL
50	2,5
100	5,0
150	7,5
250	12,5
500	25,0
1000	50,0
1500	75,0
2000	100,0 – sem diluição - direto

Todas as alíquotas foram retiradas da solução inicial com 2000 mg de cloreto de sódio e cada qual diluídas com água d.d. para 100 mL em balões volumétricos para obter-se as concentrações de 50-1500 mg.L⁻¹.

O nitrato de sódio foi seco a 60 °C em estufa por 1 hora, pesou-se em balança analítica (2,7415 g contendo 2000 mg de nitrato de sódio) e dissolveu-se com água d.d. em balão volumétrico de 1000 mL. Permaneceu em repouso por 12 horas para completa dissolução e, posteriormente, adotou-se o mesmo procedimento que o do cloreto preparando-se as soluções conforme a tabela 2.

Para o sulfato de sódio o procedimento foi o mesmo ao adotado para o cloreto e nitrato, pesando 2,9573 g contendo 2000 mg de sulfato de sódio e dissolveu-se com água d.d. em balão volumétrico de 1000 mL. Deixou-se em repouso por 12 horas para completa dissolução e, posteriormente, adotou-se o mesmo procedimento dos sais cloreto e nitrato preparando-se as soluções conforme a tabela 2.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Comparação entre as Metodologias

A determinação da DQO, como já visto, consiste em digerir a amostra por 2 horas a 150°C e, após o resfriamento pode-se:

- i) titular a amostra com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal, em presença do indicador ferroína;
- ii) determinar as absorvâncias espectrofotometricamente.

Vários autores^{17,33,34,35,36,37}, têm relatado a influência da composição salina da amostra no resultado final. A presença de certos ânions tais como: cloreto, sulfato e nitrato, que são comuns em amostras que são submetidas à análise de DQO, podem provocar desvios no resultado. A presença por exemplo, do íon cloreto a certas concentrações, é o que apresenta efeito adverso mais significativo na determinação da DQO pelo método titulométrico. Alguns autores^{7,9,14,38}, recomendam o uso de sais de mercúrio (II) para promover o seu mascaramento. Ocorre que, quando a concentração do cloreto é alta, necessitamos de maior adição do sulfato de mercúrio (II). Caso contrário, parte do cloreto será oxidado a cloro consumindo o dicromato levando a um erro no valor da determinação da DQO. Os efeitos causados pela presença de nitrato e sulfato na amostra deve-se a princípio a elevação da força iônica do meio, provocando deslocamento da faixa de viragem do indicador ferroína caso o analista opte pelo método titulométrico, ou deslocando o máximo de absorção caso o analista opte pelo método espectrofotométrico. No ítem 2.2.3.1 temos um tratamento teórico sobre a influência salina na viragem do indicador. Nas tabelas 5 e 7 temos o resultado da determinação titulométrica de DQO, para os valores da concentração entre $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a $2000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ expressos em biftalato de potássio, mostrando o efeito da presença de cloreto, sulfato e nitrato de sódio. Analisando esses dados verificamos que o efeito devido a presença de cloreto é mais evidente apesar da adição de sais de sulfato de mercúrio (II). Em concentração padrão de DQO entre 50 a $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a presença de íon cloreto causa um desvio negativo na concentração de DQO, a

partir da concentração de $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ esse efeito passa a ser positivo. Isso pode ser devido a elevação da força iônica da solução como pode ser verificado ao analisar as tabelas 5 e 7. Pode-se, também, dever-se ao fato de que a concentração do sulfato de mercúrio (II) adicionado não foi suficiente para minimizar tal interferência.

Analisando os dados para os sais, nitrato e sulfato de sódio notamos que o efeito é menor que o do cloreto e que em alguns casos praticamente não há interferência, ou seja, as discrepâncias observadas podem ser computadas a um provável efeito da força iônica na zona de viragem do indicador ferroína, vide tabelas 5 e 7.

Um método alternativo ao titulométrico, é o espectrofotométrico em 420 ou 620 nm, dependendo da concentração, pois o íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) absorve na região de 400 nm e o íon cromo (Cr^{3+}) na região de 600 nm. Nesse método o efeito salino, causado pela presença de sais do tipo: cloreto de sódio, nitrato de sódio e sulfato de sódio pode ser evidenciado ao observarmos as tabelas 3 e 4. Os dados de absorvância apresentados mostram uma ligeira alteração nos valores de absorvância a medida que aumenta-se a concentração dos eletrólitos fortes. Adicional informação encontramos nas tabelas 6 e 8 nas quais temos os valores de DQO encontrados após a adição de

Tabela 3 : Médias das concentrações em triplicata de 50 - 2000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloreto, nitrato e sulfato de sódio em relação aos padrões de 50 - 150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, expressos em absorvâncias a 420 nm.

Padrão	[] NaCl $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50	100	150	250	500	1000	1500	2000
50	0,346	0,380	0,373	0,352	0,345	0,359	0,380	0,324	0,264
100	0,286	0,247	0,222	0,254	0,229	0,253	0,169	0,255	0,245
150	0,186	0,146	0,144	0,146	0,133	0,128	0,134	0,129	0,136
Padrão	[] NaCl em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50	100	150	250	500	1000	1500	2000
50	0,346	0,362	0,344	0,360	0,358	0,358	0,378	0,333	0,344
100	0,286	0,285	0,332	0,263	0,270	0,241	0,308	0,251	0,211
150	0,186	0,205	0,186	0,177	0,140	0,177	0,181	0,202	0,195
Padrão	[] NaCl em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50	100	150	250	500	1000	1500	2000
50	0,346	0,373	0,354	0,368	0,366	0,346	0,362	0,337	0,330
100	0,286	0,279	0,277	0,265	0,276	0,270	0,239	0,265	0,261
150	0,186	0,186	0,171	0,186	0,178	0,154	0,166	0,186	0,185

Tabela 4: Médias das concentrações em triplicata de 50 - 2000 mg . L⁻¹ de cloreto, nitrato e sulfato de sódio em relação aos padrões de 250 - 2000 mg . L⁻¹, expressos em absorvâncias a 620 nm.

Padrão	[] NaCl em mg . L ⁻¹	50	100	150	250	500	1000	1500	2000
250	0,059	0,066	0,066	0,066	0,064	0,066	0,066	0,066	0,065
500	0,122	0,130	0,125	0,129	0,130	0,124	0,129	0,127	0,125
1000	0,243	0,258	0,247	0,251	0,253	0,250	0,248	0,255	0,247
1500	0,364	0,378	0,362	0,378	0,354	0,376	0,371	0,360	0,364
2000	0,469	0,485	0,478	0,481	0,456	0,484	0,471	0,475	0,470
Padrão	[] NaCl em mg . L ⁻¹	50	100	150	250	500	1000	1500	2000
250	0,059	0,067	0,066	0,062	0,062	0,061	0,061	0,061	0,060
500	0,122	0,131	0,131	0,125	0,123	0,128	0,122	0,123	0,123
1000	0,243	0,257	0,256	0,247	0,238	0,220	0,249	0,253	0,236
1500	0,364	0,380	0,378	0,368	0,357	0,359	0,359	0,372	0,359
2000	0,469	0,494	0,462	0,483	0,463	0,467	0,467	0,459	0,490
Padrão	[] NaCl em mg . L ⁻¹	50	100	150	250	500	1000	1500	2000
250	0,059	0,068	0,056	0,060	0,060	0,063	0,063	0,068	0,055
500	0,122	0,127	0,117	0,116	0,120	0,122	0,120	0,122	0,112
1000	0,243	0,241	0,237	0,236	0,238	0,226	0,237	0,241	0,229
1500	0,364	0,373	0,355	0,357	0,353	0,349	0,360	0,362	0,353
2000	0,469	0,481	0,455	0,468	0,473	0,460	0,477	0,464	0,457

Tabela 5: Médias das análises da Demanda Química de Oxigênio dos eletrólitos: cloreto, nitrato e sulfato de sódio em triplicata através do método titulométrico (adaptado) de 50-150 mg. L⁻¹

DQO mg. L ⁻¹									
Método titulométrico									
[] Sais mg. L ⁻¹	52,0			104,0			148,0		
	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄
50	34,0	46,6	36,0	80,0	83,3	100,0	156,0	156,0	176,0
100	38,0	59,9	40,0	98,0	99,9	108,0	140,0	133,3	140,0
150	52,0	36,0	36,0	100,0	99,9	104,0	146,0	146,0	144,0
250	54,0	50,0	68,0	94,0	96,6	88,0	144,0	146,6	128,0
500	56,0	50,0	56,0	124,0	119,9	118,0	136,0	136,6	156,0
1000	50,0	46,6	52,0	110,0	109,9	104,0	140,0	139,9	148,0
1500	60,0	60,0	76,0	100,0	99,9	96,2	158,0	149,9	148,0
2000	65,0	60,0	48,0	110,0	106,6	100,0	150,0	152,0	152,0

Tabela 6: Médias das análises da Demanda Química de Oxigênio dos eletrólitos: cloreto, nitrato e sulfato de sódio em triplicata através do método espectrofotométrico (HACH) de 50-150 mg. L⁻¹ a 420 nm.

DQO mg. L⁻¹									
Método Espectrofotométrico -HACH									
[] Sais mg. L⁻¹	52,0			104,0			148,0		
	NaCl	NaNO₃	Na₂SO₄	NaCl	NaNO₃	Na₂SO₄	NaCl	NaNO₃	Na₂SO₄
50	34,3	45,3	38,6	100,5	92,4	96,1	154,0	141,4	153,0
100	38,6	56,3	50,2	108,8	96,1	97,3	160,0	153,1	162,2
150	51,4	46,5	41,6	111,4	105,9	104,7	162,0	158,6	153,0
250	55,7	47,7	42,8	103,3	101,6	97,9	170,6	165,0	157,9
500	47,1	47,7	55,1	112,0	119,4	101,6	160,4	158,6	156,5
1000	34,3	66,1	45,3	103,5	95,5	102,6	154,5	156,1	115,3
1500	68,6	63,0	60,6	110,8	113,3	104,7	148,0	143,3	153,0
2000	71,0	56,3	64,9	116,9	137,7	107,1	160,0	147,5	153,7

Tabela 7: Médias das análises da Demanda Química de Oxigênio dos eletrólitos: cloreto, nitrato e sulfato de sódio em triplicata através do método titulométrico (adaptado) de 250-2000 mg. L⁻¹

[] Sais mg. L ⁻¹	DQO mg. L ⁻¹ - Método titulométrico																												
	363,6						561,9						1132,2						1553,6						1942,0				
	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄								
50	473,5	359,0	347,1	681,8	644,6	570,2	1147,7	1085,3	987,5	1553,0	1460,6	1342,9	1905,3	1860,5	1818,1														
100	300,7	293,7	243,8	552,7	583,4	582,6	988,0	1028,1	1198,3	1332,0	1379,0	1487,5	1824,0	1946,1	1785,0														
150	458,3	310,0	347,1	678,0	518,1	541,3	1147,7	979,2	1094,9	1643,9	1509,6	1173,5	1935,6	1901,3	1925,5														
250	367,4	155,0	413,2	750,0	473,2	533,0	1147,7	954,7	975,2	1571,9	1370,8	1446,2	1931,8	1946,1	1826,3														
500	481,0	261,1	376,0	632,6	636,5	652,8	1126,4	938,4	942,1	1469,7	1525,9	1541,2	1848,5	1946,1	1942,0														
1000	416,6	301,9	314,0	625,0	505,9	499,6	1053,0	934,3	1090,8	1500,0	1493,3	1243,7	1882,6	1917,6	1925,5														
1500	481,0	208,0	450,4	719,7	554,8	623,1	1143,9	987,3	1049,5	1594,7	1440,2	1537,1	1787,9	1938,2	1785,0														
2000	507,6	163,2	392,5	590,9	542,6	499,9	1079,5	889,4	1012,3	1553,0	1485,1	1557,7	1962,1	1860,5	1999,0														

Tabela 8: Médias das análises da Demanda Química de Oxigênio dos eletrólitos: cloreto, nitrato e sulfato de sódio em triplicata através do método em espectrofotométrico (HACH) de 250-2000 mg. L⁻¹ a 620 nm.

[] Sais (mg. L ⁻¹)	DQO mg. L ⁻¹ Método espectrofotométrico -HACH																												
	363,6						561,9						1132,2						1553,6						1942,0				
	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄								
50	263,7	267,9	272,2	535,1	539,4	522,4	1078,0	1073,7	1005,9	1586,9	1595,4	1565,7	2040,7	2078,9	2023,7														
100	263,7	263,7	221,3	513,9	539,4	480,0	1031,9	1069,5	988,9	1519,0	1587,0	1489,4	2011,1	1943,2	1913,5														
150	263,7	246,7	238,2	531,0	513,9	475,7	1048,3	1031,3	984,7	1586,9	1544,5	1497,8	2023,7	2032,2	1968,6														
250	255,2	246,7	238,2	535,1	505,4	492,7	1056,8	993,2	993,2	1485,1	1497,9	1480,9	1917,7	1947,4	1989,8														
500	263,7	242,5	250,9	509,7	526,6	501,8	1044,0	916,8	942,3	1578,4	1506,3	1463,5	2036,5	1964,4	1934,7														
1000	263,7	242,5	250,9	531,0	501,4	492,7	1035,6	1039,8	988,9	1557,2	1506,3	1510,6	1981,3	1964,4	2006,8														
1500	263,7	242,5	272,2	522,4	505,4	501,2	1065,3	1056,8	1005,9	1510,6	1561,9	1519,1	1998,3	1930,4	1951,6														
2000	259,4	238,2	217,0	513,9	505,4	498,8	1031,3	984,7	955,0	1527,5	1506,3	1480,9	1977,1	2061,9	1922,0														

quantidades crescentes de cloreto, nitrato e sulfato de sódio. A análise das tabelas nos leva a crer que há uma tendência a produzir valores ora mais altos ora mais baixos. Nesse caso o efeito da adição do eletrólito forte, provoca obviamente um aumento na força iônica e conseqüentemente pode haver uma alteração no equilíbrio entre o Cr^{6+} do dicromato e o Cr^{3+} , entretanto é possível que o maior efeito seja o da alteração do índice de refração da solução. Vários autores tem procurado solucionar esse problema, entretanto as soluções apresentadas até a presente data não são satisfatórias. A mais conhecida é a devida a Kortum e Seilen,³⁹ que nos remete ao seguinte tratamento:

Sabe-se que:

$$A = \epsilon bc$$

$$A = \frac{\epsilon n}{(n^2 + 2)^2} bc \quad n = \text{índice de refração.}$$

Eles propuseram a correção dos resultados da determinação da DQO através do índice de refração. Outra solução foi a diluição das amostras que apresentavam altas concentrações salinas para diminuir o efeito da força iônica.

Para uma melhor compreensão podemos observar a figura 5, que apresenta valores comparativos entre os métodos titulométrico (adaptado) e o espectrofotométrico para a determinação da DQO. Notamos que o efeito causado pela adição de eletrólito NaCl na solução padrão de 52 mg.L^{-1} de DQO é evidenciada a causar desvios tanto positivos para a adição de 2000 mg.L^{-1} do respectivo sal quanto negativo para a adição de 1000 mg.L^{-1} . Ambos desvios caracterizam um deslocamento de absorção no método espectrofotométrico.

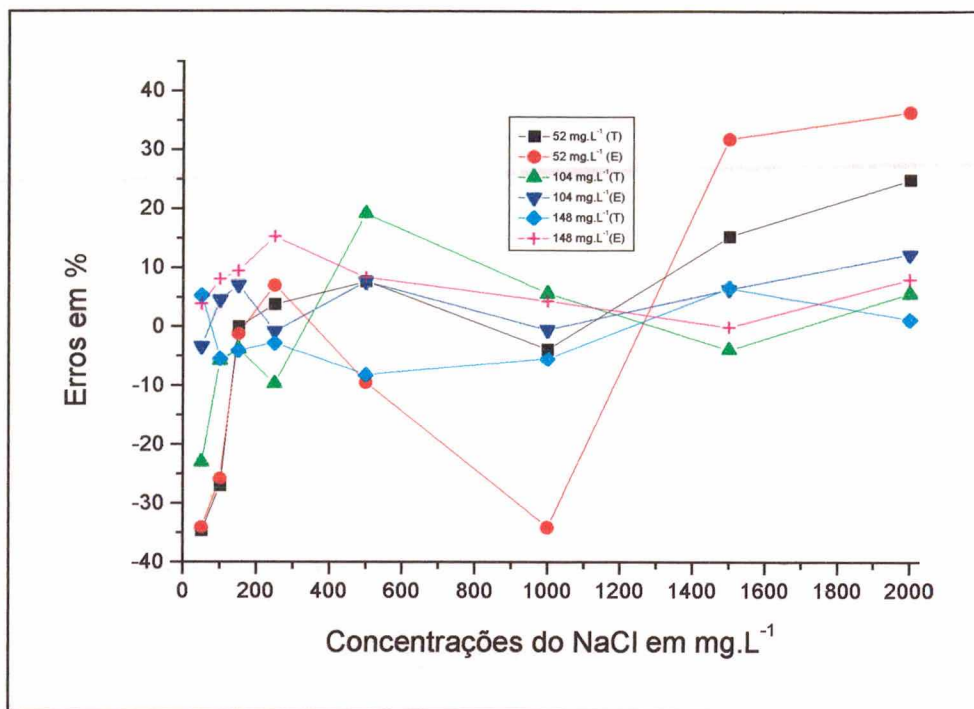


Figura 5 - Gráfico 1- Comparações entre os métodos: titulométrico (T) e espectrofotométrico (E) em padrões de 52 - 148 mg.L⁻¹ com adição de NaCl de 50 -2000 mg.L⁻¹.

Também podemos observar a figura 6 onde ocorre um desvio negativo para o padrão 52 mg.L⁻¹ com a adição de 1500 mg.L⁻¹ de NaNO₃ afetando, o resultado na determinação da DQO no método titulométrico comparando com o desvio positivo para o padrão 104 mg.L⁻¹ com adição de 2000 mg.L⁻¹, do mesmo sal para o método espectrofotométrico, evidenciando o deslocamento de absorção neste comprimento de onda.

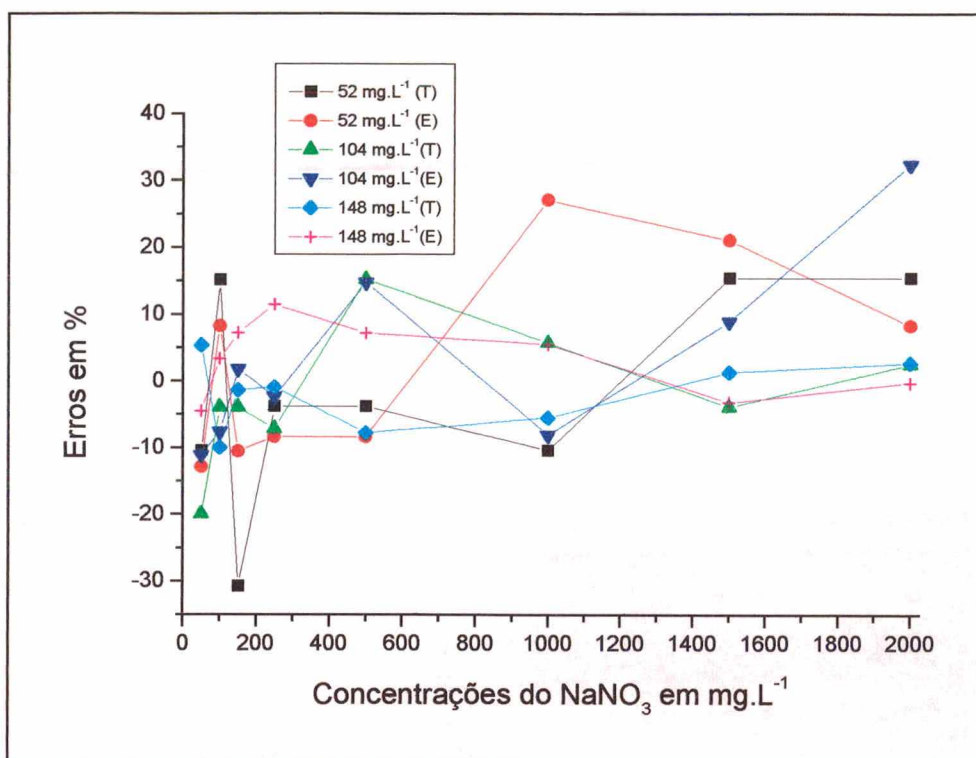


Figura 6 - Gráfico 2- Comparações entre os métodos: titulométrico (T) e espectrofotométrico (E) em padrões de 52-148 mg.L^{-1} com adição de NaNO_3 de 50 -2000 mg.L^{-1} .

A figura 7 apresenta valores de desvios com tendência positiva para o padrão 52 mg.L^{-1} com a adição de Na_2SO_4 e para o mesmo padrão com adição de 1500 mg.L^{-1} para o método titulométrico.

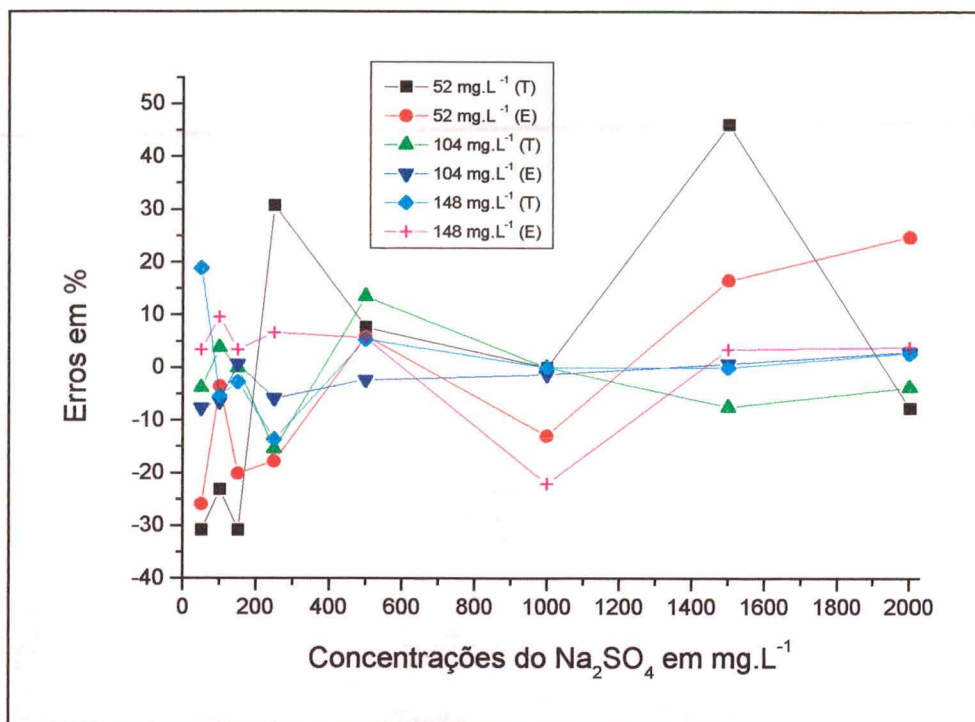


Figura 7 - Gráfico 3- Comparações entre os métodos: titulométrico (T) e espectrofotométrico (E) em padrões de 52 -148 mg.L⁻¹ com adição de Na₂SO₄ de 50 -2000 mg.L⁻¹

Comparando os valores na figura 8 podemos observar um desvio positivo mais acentuado para o padrão 561,9 mg.L⁻¹ com a adição de 50 mg.L⁻¹ de NaCl e um desvio negativo mais evidenciado para o padrão 363,6 mg.L⁻¹ com adição de 1000 mg.L⁻¹ do mesmo sal. Ambos desvios são apresentados no método titulométrico.

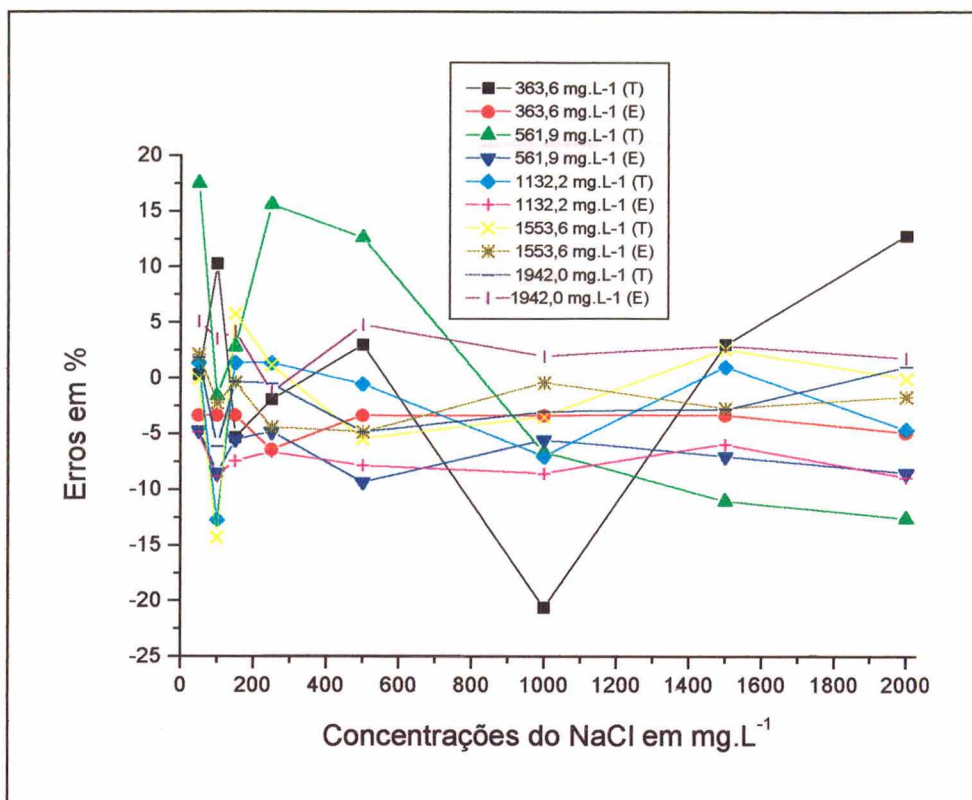


Figura 8 - Gráfico 4- Comparações entre os métodos :titulométrico (T) e espectrofotométrico (E) em padrões de 363,6 - 2000 mg.L⁻¹ com adição de NaCl de 50 - 2000 mg.L⁻¹

A figura 9 apresenta valores de comparações dos métodos titulométrico e espectrofotométrico. Os maiores valores evidenciam desvios para o método titulométrico tanto para o padrão 561,9 mg.L⁻¹ quanto para o padrão 363,6 mg.L⁻¹, resultando em desvios positivo e negativo com adição de NaNO₃ para as concentrações de 50 e 1500 mg.L⁻¹ respectivamente.

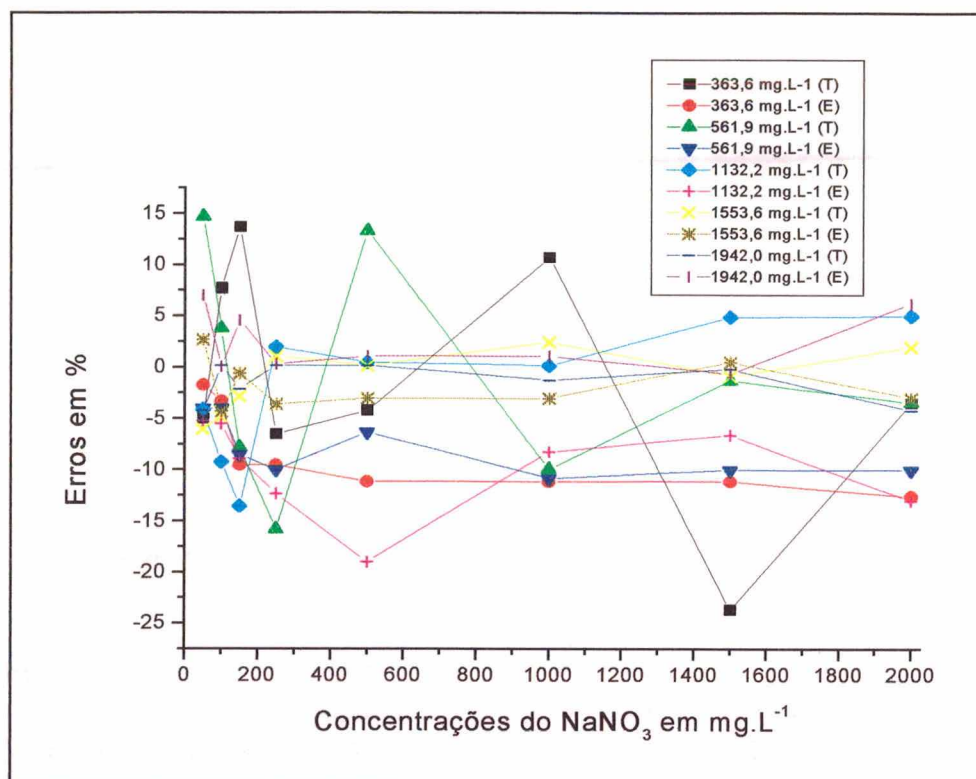


Figura 9-Gráfico 5-Comparações entre os métodos: Titulométrico (T) e espectrofotométrico (E) em padrões de 363,6 - 2000 mg.L⁻¹ com adição de NaNO₃ de 50-2000 mg.L⁻¹

Na figura 10 a solução padrão 363,6 mg.L⁻¹ apresenta o maior desvio tanto para a adição de concentração de 150 mg.L⁻¹ quanto para 1000 mg.L⁻¹ de Na₂SO₄.

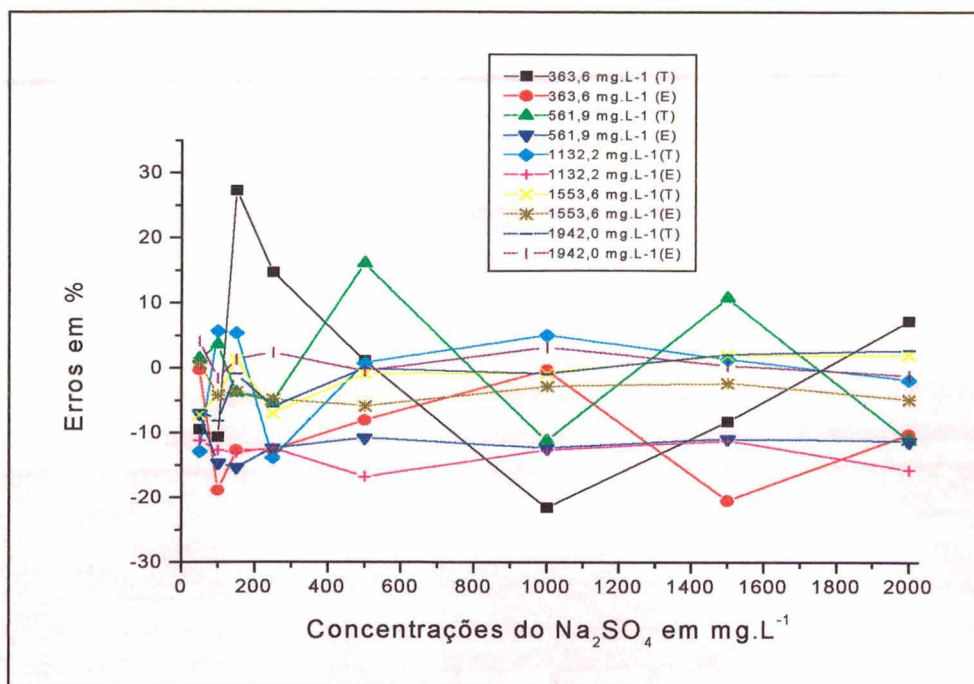


Figura 10- Gráfico 6- Comparações entre os métodos: Titulométrico (T) e espectrofotométrico (E) em padrões de 363,6 - 2000 mg.L⁻¹ com adição de Na₂SO₄ de 50-2000 mg.L⁻¹

Podemos observar de uma maneira geral a tendência a causar um desvio positivo na concentração de DQO à medida que há um aumento na força iônica, esse efeito é verificado em ambas as técnicas, ou seja, se de um lado a presença de eletrólito forte afeta a zona de viragem do indicador ferroína, como é no método titulométrico, no outro há um deslocamento no máximo de absorção, como o que ocorre no método espectrofotométrico.

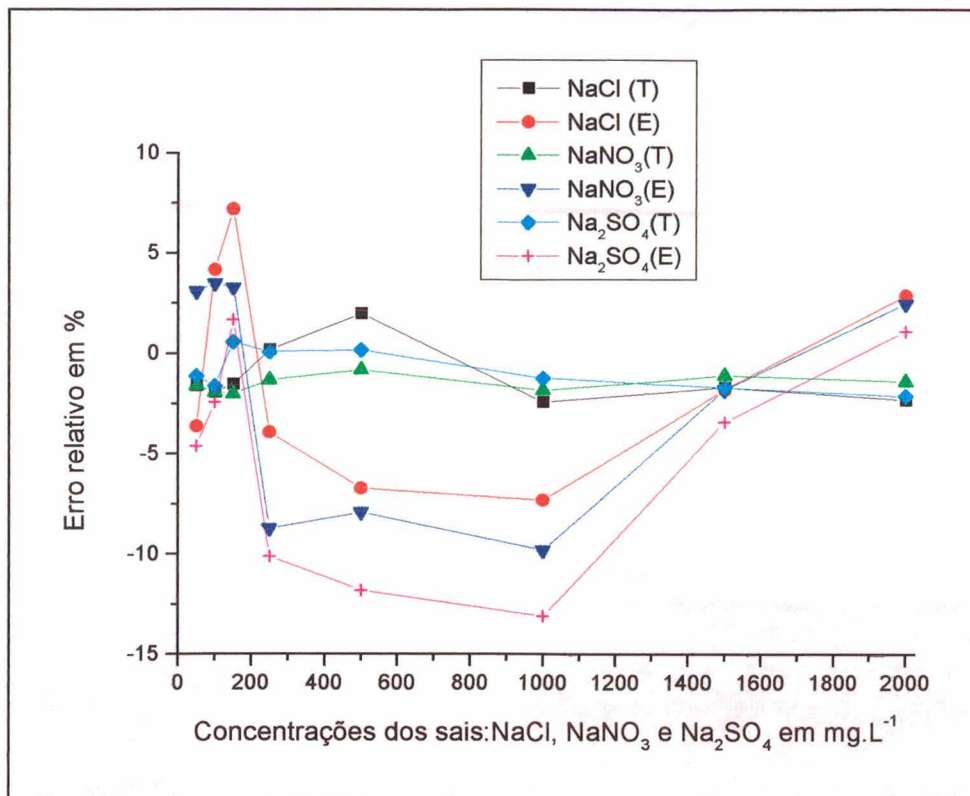


Figura 11- Comparações de erros médios relativos entre os métodos titulométrico (T) (adaptado) e espectrofotométrico (E) na determinação da DQO com : NaCl, NaNO₃ e Na₂SO₄ de 50-2000 mg.L⁻¹.

Na figura 11, podemos observar que o maior desvio positivo ocorre para o método espectrofotométrico com o eletrólito NaCl e na mesma metodologia ocorre um desvio negativo com o Na₂SO₄.

Dessa forma, fica evidenciado que a influência do eletrólito forte está condicionada a sua natureza, ou seja, a distribuição de carga e também a sua concentração, tal como foi evidenciado por Debye-Hückel.

4.2- A Redução do Volume de Reagentes

As principais e mais significantes considerações são as alíquotas de amostra entre ambas metodologias que passaram de 20 a 2 mL, a redução do volume do ácido sulfúrico de 30 a 2,5 mL, HgSO_4 de 0,4 a 0,004 gramas e Ag_2SO_4 que passou de 10,0 para 6,7 gramas. Também as concentrações do dicromato de potássio passaram de 0,25 mol . L⁻¹ para 0,1667 mol . L⁻¹ em altas concentrações e 0,01667 mol . L⁻¹ para baixas concentrações. Cada concentração encontra-se detalhadamente descrita no capítulo 3 ítem 3.1.2 referente ao preparo de soluções.

4.3 -Determinação da Demanda Química de Oxigênio

Todos os resultados da determinação da DQO estão nos anexos 1,2 e 3 com suas triplicatas, desvios padrões e o teste de significância.

Os resultados que apresentaram altos desvios padrões e conseqüentemente estão acima do valor 19 no teste de significância (valor este retirado da literatura na referência 45, com o nível de confiabilidade de 95 % em n= 2) apresentam-se na figura 12. Esta figura apresenta o resumo destes valores totalizando o número de resultados para os sais NaCl - NaNO₃ - Na₂SO₄ com o percentual de 26,56 - 50,00 - 43,75. A somatória destes erros pode estar atribuída à concentração das amostras e principalmente pela

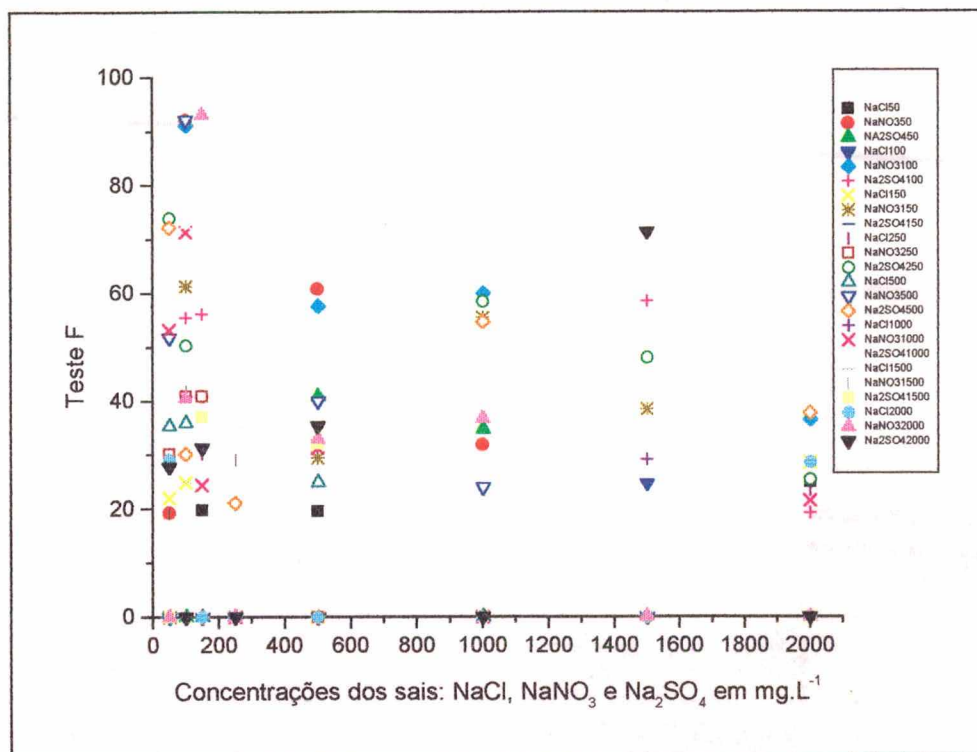


Figura 12- Valores acima de 19 no teste F para os eletrólitos : NaCl, NaNO₃ e Na₂SO₄ em %.

disposição da mesma na solução digestora. A análise dos dados de teste F mostra que há uma concordância entre os valores de DQO obtidos pelo método espectrofotométrico em relação ao titulométrico, na maioria das vezes, vide tabela 9. Entretanto, existem alguns dados discrepantes como pode-se observar na figura 12, ou seja, há a necessidade de se corrigir o valor de DQO quando temos concentrações relativamente altas dos eletrólitos nitrato e sulfato de sódio.

Estudos como uma proposta de modificação do método espectrofotométrico para a determinação de DQO em águas salinas¹⁵ apresentaram modificação na metodologia ASTM- 5220 D, empregando uma digestão com um bloco digestor modelo 45600 da HACH.

O método espectrofotométrico foi testado com amostras sintéticas com valores de DQO variáveis contendo cloreto, nitrato e sulfato de sódio mostrando-se importante para esta pesquisa.

Tabela 9: Comparações entre os métodos titulométrico (adaptado) e espectrofotométrico de 50 - 2000 mg.L⁻¹ dos valores da DQO com suas respectivas médias, desvios padrões e o teste F para analisar a significância dos métodos analíticos propostos.

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
48,0	50,1	
56,0	59,1	F = $(\frac{4,58}{4,00})^2 = 1,31$
52,0	56,1	
média= 52,0 SD _± = 4,00	média= 55,1 SD _± = 4,58	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
102,0	90,0	
106,0	89,8	F = $(\frac{3,41}{2,00})^2 = 2,90$
104,0	95,8	
média= 104,0 SD _± = 2,00	média= 91,8 SD _± = 3,41	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
147,0	151,2	
149,0	155,2	F = $(\frac{2,00}{1,00})^2 = 4,00$
148,0	152,9	
média= 148,0 SD _± = 1,0	média= 153,1 SD _± = 2,0	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
273,7	232,0	
271,7	236,0	F = $(\frac{2,00}{1,00})^2 = 4,00$
272,7	234,0	
média= 272,7 SD _± = 1,00	média= 234,0 SD _± = 2,00	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
560,9	503,5	
561,9	500,2	F = $(\frac{2,00}{1,00})^2 = 4,00$
562,9	499,9	
média= 561,9 SD _± = 1,00	média= 501,2 SD _± = 2,00	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1132,2	1018,2	
1131,0	1014,1	F = $(\frac{3,61}{1,30})^2 = 7,70$
1133,6	1011,0	
média= 1132,2 SD _± = 1,30	média= 1014,4 SD _± = 3,61	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1553,0	1530,0	
1555,0	1524,0	F = $(\frac{3,16}{1,60})^2 = 3,90$
1551,9	1528,7	
média= 1553,6 SD _± = 1,60	média= 1527,5 SD _± = 3,16	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1942,8	1970,9	
1939,7	1972,0	F = $(\frac{2,57}{2,00})^2 = 1,65$
1943,6	1975,8	
média= 1942,0 SD _± = 2,00	média= 1972,9 SD _± = 2,57	

4.4- Estudo de Interferentes

4.4.1- Avaliação da Interferência Salina na Determinação da DQO

Como as amostras foram preparadas em laboratório com água destilada e desionizada ficando restritos somente como interferentes os ânions cloreto, nitrato e sulfato os demais interferentes que geralmente são encontrados em amostras como: S^{2-} ; SO_3^{2-} ; NO_2^- ; PO_3^{3-} ; AsO_2^- ; ClO^- ; ClO_2^- ; ClO_3^- ; BrO_3^- ; IO_3^- ; SeO_3^- e os cátions: Fe^{2+} ; Cu^+ ; Co^{2+} ; Sn^{2+} ; Mn^{2+} ; Hg^+ e Cr^{3+} não foram estudados.

Em amostras com concentrações de até $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de eletrólitos a interferência é reduzida. Um dos fatores para esta redução no caso dos cloretos é a sua complexação com o $HgSO_4$ transformando-se em $HgCl_2$.⁷

Altas concentrações de eletrólitos em efluentes de processos biológicos causam plasmólise e perda da atividade da célula^{8,30,40} resultando em baixas eficiências da DQO.

Pode-se eliminar os interferentes em laboratórios para a determinação da DQO diluindo-se as amostras que contenham sais de até $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ com água destilada e desionizada e no caso de cloretos, complexando - os com $HgSO_4$.

Estudos mostraram a eficiência da diluição e eliminação de sais⁴¹ em efluentes municipais.

Pesquisas foram também realizadas para efluentes com polímeros coloidais que resultaram na determinação da DQO em suspensão. A DQO foi relacionada com a turbidez e desenvolveu-se um modelo através da fórmula : $COD = K [\text{turbidez}]$ onde K é uma constante do modelo proposto.⁴²

Os resultados obtidos neste estudo foram minimizados através de leituras de absorvâncias distintas, ou seja, medidas a 420 nm em concentrações de até $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de DQO e a 620 nm em concentrações de 250 a $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de DQO devido às absorvidades dos íons dicromato e cromo (III).

4.4.2 – Correção da Interferência

Existem vários estudos^{41,42,43} sobre a correção de cloretos em águas com altos teores salinos nas relações de [10:1 e 20:1] de (HgSO_4 : Cl^-) para prevenir a sua oxidação.

Várias propostas^{41,42,43} foram apresentadas para a correção do cloreto em concentrações salinas com 3 % de sal em águas residuárias.

As tabelas 10,11 e 12 apresentam as concentrações de sais que necessitam de correção para que se possa reproduzir o verdadeiro resultado na determinação da DQO. Para a obtenção do percentual é realizado o cálculo com o resultado da DQO pelo método espectrofotométrico multiplicando-se por 100 e dividindo-o pela massa teórica. O cálculo para a correção pode ser expresso obtendo-se os resultados da DQO, subtraindo-se o valor da concentração de sais em percentagem (D) e multiplicando-se pelo fator. O fator é definido como a diferença entre as médias das triplicatas da DQO e o valor de 100.

4.4.3 – A Influência do pH

Quando determina-se a DQO é indispensável que o pH da amostra em estudo esteja de acordo com a solução digestora, ou seja, em meio ácido para a oxidação da matéria orgânica.

Todos os resultados determinados após a digestão das amostras não obtiveram variação de pH, ou seja, permaneceram nas faixas de 1 a 2 mantendo-se estáveis.

Tabela 10: Correção na determinação da DQO para o NaCl.

NaCl		Encontrado				Corrigido	
mg.L ⁻¹ e %		Massa do Bifalato de potássio-teórica em mg.L ⁻¹	DQO-Média do Titulado + sal	DQO-Média-Espectrofo-tométrico	%	Fator	DQO
150	0,015	50,0	52,0	51,4	102,8		44,1
500	0,050	50,0	56,0	47,1	94,2	-13,0	50,4
2000	0,200	50,0	65,0	71,0	142,0		53,1
				Média	113,0		
150	0,015	100,0	100,0	111,4	111,4		100,2
500	0,050	100,0	124,0	112,0	112,0		99,2
1000	0,100	100,0	110,0	103,5	103,5	- 9,4	89,2
1500	0,150	100,0	100,0	110,8	110,8		93,6
				Média	109,4		
50	0,005	150,0	156,0	154,0	102,6		141,1
250	0,025	150,0	144,0	170,6	113,7		155,5
				Média	108,2	- 8,2	
50	0,005	500,0	660,0	535,1	107,0		510,8
500	0,050	500,0	632,6	509,7	101,9	- 4,5	484,4
				Média	104,5		
100	0,010	1500,0	1332,0	1519,0	101,3		1485,1
1000	0,100	1500,0	1500,0	1547,2	103,1	- 2,2	1508,3
				Média	102,2		
50	0,005	2000,0	1905,3	2040,7	102,0		2050,6
150	0,015	2000,0	1935,6	2023,7	101,2		2033,1
250	0,025	2000,0	1931,8	1917,7	95,9	+ 0,5	1926,0
2000	0,200	2000,0	1962,1	1977,1	98,8		1976,9
				Média	99,5		

Cálculo: $\frac{\{ (A - B) \cdot C \cdot 8000 - 50 \cdot D \}}{\text{mL de amostra}} \cdot \text{fator} \therefore \text{Cálculo direto da DQO} : \frac{\{ (A - B) \cdot C \cdot 8000 \}}{\text{mL de amostra}} = \text{DQO}$

A= Branco

B = Amostra

C = normalidade

D = correção do sal em %

50 = oxidação em % do sal

O cálculo pode ser redefinido como: $\{ (DQO) - 50 \cdot D \} \cdot \text{fator}$

Tabela 11 : Correção na determinação da DQO para o NaNO_3 .

NaNO ₃ mg.L ⁻¹ e %		Encontrado					Corrigido DQO
		Massa do Bifalato de potássio-teórica em mg.L ⁻¹	DQO-Média do Titulado + sal	DQO-Média- Espectrofo- tométrico	%	Fator	
150	0,015	50,0	46,6	45,3	90,6		41,5
250	0,025	50,0	50,0	47,7	95,4		42,8
500	0,050	50,0	50,0	47,7	95,4		41,6
1000	0,100	50,0	46,6	66,1	132,2	- 7,9	56,3
1500	0,150	50,0	60,0	63,0	126,0		51,1
				Média	107,9		
50	0,005	100,0	83,3	92,4	92,4		73,3
100	0,010	100,0	99,9	96,1	96,1		76,1
150	0,015	100,0	99,9	105,9	105,9		83,7
250	0,025	100,0	96,6	101,6	101,6		79,9
500	0,050	100,0	119,9	119,4	119,4	- 20,4	93,0
1000	0,100	100,0	109,9	95,5	95,5		72,3
1500	0,150	100,0	99,9	113,3	113,3		84,2
2000	0,200	100,0	106,6	137,7	137,7		101,6
				Média	120,4		
50	0,005	150,0	156,0	141,4	94,3		138,9
250	0,025	150,0	146,6	165,0	110,0		161,1
1000	0,100	150,0	139,9	156,1	104,0	- 1,6	148,7
2000	0,200	150,0	152,0	147,5	98,3		135,3
				Média	101,6		
1500	0,150	250		208,0	242,5	+ 3,0	244,6
				Média	97,0		
50	0,005	500,0	644,6	539,4	107,9		516,5
100	0,010	500,0	583,4	539,4	107,9		516,6
150	0,015	500,0	518,1	513,9	102,8		491,6
500	0,050	500,0	636,5	526,6	105,3	- 4,2	502,1
1000	0,100	500,0	505,9	501,4	100,3		475,5
2000	0,200	500,0	542,6	505,4	101,1		474,6
				Média	104,2		
50	0,005	1000,0	1085,3	1073,7	107,4		1074,5
100	0,010	1000,0	1028,1	1069,5	106,9		1070,0
150	0,015	1000,0	979,2	1031,3	103,1	+ 0,10	1031,6
500	0,050	1000,0	1138,4	916,8	91,7		915,2
2000	0,200	1000,0	1189,4	984,7	90,5		975,7
				Média	99,9		
150	0,015	1500,0	1509,6	1544,5	102,9	- 2,9	1499,0
				Média	102,9		
100	0,010	2000,0	1946,1	1943,2	97,2		1987,4
1000	0,100	2000,0	1917,6	1964,4	98,2	+ 2,3	2004,5
				Média	97,7		

Tabela 12 : Correção na determinação da DQO para o Na₂SO₄.

Na ₂ SO ₄ mg.L ⁻¹ e %		Encontrado				Fator	Corrigido DQO
		Massa do Bifalato de potássio-teórica em mg.L ⁻¹	DQO-Média do Titulado + sal	DQO-Média-Espectrofo-tométrico	%		
250	0,025	50,0	68,0	42,8	85,6		39,9
500	0,050	50,0	56,0	55,1	110,2		50,5
1000	0,100	50,0	52,0	45,3	90,6	- 4,0	38,7
2000	0,200	50,0	48,0	64,9	129,8		52,7
				Média	104,0		
100	0,010	100,0	108,0	97,3	97,3		97,0
250	0,025	100,0	88,0	97,9	97,9		96,8
500	0,050	100,0	118,0	101,6	101,6	+ 0,2	99,3
1000	0,100	100,0	104,0	102,6	102,6		97,8
				Média	99,8		
100	0,010	150,0	140,0	162,2	108,1		154,9
1500	0,150	150,0	148,0	153,0	102,0	- 4,2	139,4
2000	0,200	150,0	152,0	153,7	102,5		137,7
				Média	104,2		
500	0,050	250,0	276,0	250,9	100,4		247,4
1000	0,100	250,0	214,0	250,9	100,4	- 0,4	244,9
				Média	100,4		
50	0,005	500,0	570,2	522,4	104,5		518,5
1000	0,100	500,0	499,6	492,7	98,5		484,3
1500	0,150	500,0	623,1	501,2	100,2	- 0,7	490,2
2000	0,200	500,0	499,9	498,8	99,7		485,4
				Média	100,7		
50	0,005	1000,0	987,5	1005,9	100,6		1022,7
150	0,015	1000,0	1194,9	984,7	98,5		1000,7
250	0,025	1000,0	975,2	993,2	99,3	+ 1,7	1008,8
500	0,050	1000,0	1142,1	942,3	94,2		955,8
1000	0,100	1000,0	1190,8	988,9	98,9		1000,6
				Média	98,3		
100	0,010	1500,0	1487,5	1489,4	99,3		1505,3
250	0,025	1500,0	1446,2	1480,9	98,7	+ 1,1	1495,9
2000	0,200	1500,0	1587,7	1480,69	98,7		1487,1
				Média	98,9		
100	0,010	2000,0	1785,0	1913,5	95,7		1964,6
250	0,025	2000,0	1826,3	1989,8	99,5	+ 2,7	2042,2
500	0,050	2000,0	1942,0	1934,7	96,7		1984,4
				Média	97,3		

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO

A Demanda Química de Oxigênio em relação a Demanda Bioquímica de Oxigênio tem a vantagem de obter os resultados em 2 horas, porém apresenta a desvantagem de não especificar a proporção de matéria orgânica existente em efluentes passíveis de serem oxidadas por bactérias, nem a velocidade com que uma bio – oxidação⁴⁴ possa ocorrer.

A metodologia proposta através do método espectrofotométrico em comparação ao método titulométrico (adaptado) teve resultados satisfatórios para os eletrólitos NaCl, NaNO₃ e Na₂SO₄. Este método ganha em rapidez e facilidade de operacionalização requerendo também menor habilidade em comparação com a metodologia titulométrica.

A determinação da DQO através do método espectrofotométrico pode ser aplicada na rotina de trabalhos em laboratórios que prestam serviços à comunidade, pois permite simultaneamente a realização de 25 determinações a cada 2 horas, além de apresentar uniformidade na digestão devido ao bloco digestor ter a temperatura estável de 150 °C.

Durante a determinação da DQO a solução não sofre a influência do pH pois permanece em meio ácido desconsiderando a necessidade de ser controlado.

Para minimizar o efeito dos eletrólitos fortes recomenda-se a diluição das soluções anterior a determinação da DQO e adição de um grama de HgSO₄ para a sua complexação.

Sugestões Importantes para a Determinação da Demanda Química de Oxigênio:

- Deve-se, se possível, conhecer a concentração e o tipo de sal presente na amostra a ser determinada.
- Caso os interferentes como S²⁻; SO₃²⁻; NO₂⁻; PO₃³⁻; AsO₂⁻; ClO⁻; ClO₂⁻; ClO₃⁻; BrO₃⁻; IO₃⁻; SeO₃⁻ e os cátions: Fe²⁺; Cu⁺; Co²⁺; Sn²⁺; Mn²⁺; Hg⁺ e Cr³⁺ estejam presentes em altas concentrações, deve-se eliminá-los pois os mesmos interferirão nos resultados.

- Existem características específicas para cada tipo de amostra (efluentes, águas residuárias, mar e outros ...) que além de seus compostos orgânicos contém os inorgânicos que podem ter relevantes contribuições para resultados não verdadeiros da DQO.
- É recomendada a inversão de 45° do tubo com a solução digestora na disposição com amostra para que não ocorra precipitação dos sais antes do aquecimento.
- Deve-se também esfriar os tubos com as amostras à temperatura ambiente pois acelerando este procedimento pode-se ocasionar turbidez que comprometeria as leituras das absorvâncias no espectrofotômetro.
- É importante a leitura das absorvâncias de até 150 mg . L⁻¹ de DQO em 420 nm e de concentração 250 a 2000 mg.L⁻¹ de DQO em 620 nm pois existe diferença na concentração do dicromato de potássio para ambos comprimentos de onda.

Este estudo obteve-se relevantes resultados que podem ser enriquecidos em uma tese de doutorado pois além da proposta em relação a praticidade a metodologia espectrofotométrica pode-se aumentar a rapidez na determinação impregando a metodologia potenciométrica em FIA.

CAPÍTULO 6- REFERÊNCIAS

1. FELLENBEG, Gunter. **Introdução aos problemas da poluição ambiental**. São Paulo, EPU Springer: Ed. da Universidade de São Paulo, 196 p., 1980.
2. PORRÉCA, Lúcia Maia. **ABC do meio ambiente: água**. Brasília: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), 30 p.1998.
3. SPERLING, Marcos Von. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias (introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos)**. V.1, Belo Horizonte: Departamento de engenharia sanitária e ambiental: Universidade Federal de Minas Gerais, p. 69-70, 1995.
4. BRAILE, Pedro Mareio; CAVALCANTI, José Eduardo W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. CETESB: São Paulo, p. 2,3,10,40-45, 67-69, 1979.
5. CHAIMAN, Lenore S. C. WPCF; GREENBERG, Arnold E., APHA; TRUSSELL, R. Rhodes, AWWA. **STANDARD METHODS for the examination of water and wastewater**. Seventeenth edition, American Public Health Association, p. 5-10 a 5-16, 1989.
6. CANTERA, Carlos S. **Técnica analítica para evitar el uso de sulfato mercúrico utilizado según el método oficial**. Tecnología del CUERO, CUERO, V. 20, Ano. 5, p. 69, 1994.
7. PANOSSIAN, Zehbour. **Controle analítico no tratamento de águas (determinação dos parâmetros OD, DBO, DQO)**. Revista Brasileira de Química., V. LXXVII, N. 462, p. 197-200, junho, 1974.
8. ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION- AFNOR. **Détermination de la demande chimique em oxygéne (DCO)**. NFT 90-101, Oct.1988.
9. METCALF & EDDY. **Wastewater, engineering, treatment disposal reuse**.13 ed., MCGRAW-HILL DO BRASIL , p.65-84, 1991.
10. Procedimentos analíticos para instrumentos Dr. 2000 e 3000. **Demanda Química de Oxigênio- método de digestão com manganês III**. HACH, U.S.A.

11. MOORE, W.A. ; KRONER, R.C. ; RUCHHOFT C.C. **Dichromate reflux method for determination of oxygen consumed.** Analytical chemistry. OHIO, V.21, N.8, p. 953-956, Aug. 1949.
12. CHAIMAN, Lenore S. C. WPCF; GREENBERG, Arnold E., APHA; TRUSSELL, R. Rhodes, AWWA. **STANDARD METHODS for the examination of water and wastewater.** twenty edition, American Public Health Association, p. 5-13 a 5-18 ,1998.
13. FEEMA. **Análises físicas e químicas da água.** V.1. Rio de Janeiro,1976.
14. COMISION GUATEMALTECA DE NORMAS- COGUANOR. **Água potable. Demanda química de oxígeno por el procedimiento del dicromato de potasio (método de referencia),** 29002H17, GUATEMALA, Sep.1983.
15. Norma interna – CETESB. **Determinação da demanda química de oxigênio. Águas- Demanda química de oxigênio (DQO) – método de oxidação por dicromato de potássio em refluxo.** L 5. 121, São Paulo, Abr.1994.
16. HULANICKI, A .; GLAB, S. **International union of pure and applied chemistry (IUPAC) – redox indicators. Characteristics and applications.** Pure & appl. Chem. Poland., V. 50, p. 465-498, 1995.
17. JEFFERY, G. H. ; BASSETT, J.; MENDHAM, J. & DENNEY, R. C. **Análise química quantitativa (VOGEL).** 5 ed., Livros Técnicos e científicos editora S.A , Rio de Janeiro, 1992,p. 200.
18. LIN, Sheng H.; SHYU, Ching T.; SUN, Meic. **Saline wastewater treatment by electrochemical method.** ELSEVIER SCIENCE, TAIWAN, V. 32, N. 4, p.1059-1066, Aug. 1998.
19. CUESTA, A .; TODOLI, J.C.; CANALS, A . **Flow injection method for the rapid determination of chemical oxygen demand based an microwave digeston and chromium speciation in flame atomic absorption spectrometry.** SPECTROCHIMICA ACTA. Part B, SPAIN, N. 51, p. 1791-1800, Mar.1996.
20. GRANER, C.A . F.; ZUCCARI, M. L.; PINHO, S.Z. de. **Determinação da demanda química de oxigênio em águas por espectrofotometria simultânea dos íons cromio (III) e dicromato.** Eclética química. São Paulo, V. 23, p. 31- 44, 1998.
21. MOLINE, G.R.; BEAUCHAMP, J.J.; WRIGHT, T. **Determining an optimal sampling frequency for measuring bulk temporal changes in ground – water quality.** Groung water. OHIO, 1996.V.34, N.4, p. 579-587.

22. CUESTA, A. ; TODOLI, J.C.; CANALS, A. **Rapid determination of chemical oxygen demand by a semi-automated method based on microwave sample digestion, chromium (VI) organic solvent extraction and flame atomic absorption spectrometry.** ANALYTICA CHIMICA ACTA. SPAIN,N.372,p.399-409,May.1998.
23. HIMEBAUGH, Ronald R.; SMITH Michael J. **Semi-microtube method for chemical oxygen demand.** Analytical Chemistry. OHIO,V.51, N.7, p. 1085-1087, Jun.1979.
24. COODY, Peter N.; SOMMEAS, Lee E.; NELSON, D.W. **Effects of a celucose imposed oxygen demand on land treatment systems.** Journal of environmental quality, UNITED STATES, 1986. V. 15, N. 1. p. 16-20.
25. EREMEKTAR, Gülen ; BABUNA, Germirli & ORHON, Derin. **Inert COD fractions in two - stage treatment of a pulp and paper mill effluent.** Journal Chemistry Technol. Biotechnol, 72, 7-14, 1998.
26. Norma interna – CETESB. **Determinação da demanda química de oxigênio pelo método colorimétrico- método de ensaio.** L 5. 721, São Paulo, Jun.1985.
27. PATNAIK, Pradyot. **Handbook of envionmental analysis: chemical pollutants in air, water, soil, and solid wastes.** Lewis publishers in na imprint of CRC press. P. 193-197, 1997.
28. SOTO, Manuel; Mendez, Ramón & LEMA, Juan M. **Sodium inhibition and sulphate reduction in the anaerobic treatment of mussel processing wastewaters.** Journal chemistry technol. Biotechnol, 58,1-7,1993.
29. BELKIN, S.; BRENNER, A.; ABELIOVICH, A. **Effect of inorganic constituents on chemical oxygen demand- I. . Bromides are unneutralizable by mercuric sulfate complexation.** Wat. Res., Great Britain, V. 26, N. 12,p. 1577-1581, May. 1992.
30. LLOYD, A. **Simplified procedure for the determination of chemical oxygen demand using silver nitrate to suppress chloride interference.** ANALYST. EAST SUSSEX, V. 107, p. 1316-1319, Nov.1982.
31. SESLER, H.H. **Química dos solventes não aquosos.** São Paulo, Ed. POLÍGONO, 1969. p. 57-72.
32. FREIRE, D.D.C.; SANT'ANNA, G.L. Jr. **A proposed method modification for the determination of cod in saline waters.** Environmental technology, Rio de Janeiro, Brazil, V. 19, p. 1243-1247, Set. 1998.

33. ALEXÉIEV, V. **Análises quantitativa**. Cap. I - Introdução. Ed. PORTO, 1972. p. 42-57.
34. _____ **Análises quantitativa**. Cap. II - Análises gravimétrica. Ed. PORTO, 1972. p.398-405.
35. JEFFERY, G. H. ; BASSETT, J.; MENDHAM, J. & DENNEY, R. C. **Química analítica quantitativa (VOGEL)**. 5 ed., Livros Técnicos e científicos editora S.A, Rio de Janeiro, 1992, p. 105- 547.
36. KARGI, F.; UYGUR, A. **Effect of liquid phase aeration on performance of rotating biodisc contactor treating saline wastewater**. Environmental Technoogy. TURKEY, V.18,p. 623-630, Mar.1997.
37. KARGI, F; DINCER, Ali R. **Effect of salt concentration on biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation**. Enzyme and Microbial Technology. TURKEY, V. 19,p. 529-537, 1996.
38. Norma interna – CETESB. **Determinação da demanda química de oxigênio. Águas- Demanda química de oxigênio (DQO) pelo método titulométrico-refluxo em ampola**. L 5. 187, , São Paulo, Mar.1994.
39. KORTUM, G. SEILER, M. Angew. Chem. V.92,p.687,1989.
40. ABU-GHARARAH, Z.H.; SHERRARD, J.H. **Biological nutrient removal in high salinity wastewaters**. Journal Environmental, SCI Health, V. 28, N. 3, p. 599-613, 1993.
41. BURNS, E.R. & MARSHALL Craig. **Correction for chloride interference in the chemical oxygen demand test** . Journal WPCF, V.37,N.12, p.1716-1721, December,1965.
42. ABUZOID, N.S.; AL-MALACK ; EL- MUBARACK, A .H. **Alternative method for determination of the chemical oxygen demand for colloid polymeric wastewater**. Bulletin of environmental contamination and toxicology. UNITED STATES, 1997. V. 59, p. 626-630.
43. BAUMANN, Frank J. **Dichromate reflux chemical oxygen demand**. Analytical chemistry, Califórnia, V.46, N.9, p.1336-1338, August, 1974.
44. SILVA, Salomão A .; MARA, David Duncan. **Tratamentos biológicos de águas residuárias** . CETESB: São Paulo, Cap. I, p.2-4, 1980.
45. CHRISTIAN, Gary D. **Analytical chemistry- quantitative**. CANADA, 5^a th , JOHN WILEY & SONS, ICS,1994, p. 36-39.

ANEXOS

ANEXO 1**TABELAS DO NaCl DE 50 – 2000 mg. L⁻¹**

Tabela 13: NaCl - 50 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
37,0	37,9	
31,0	35,2	$F = \frac{(4,10)^2}{(3,00)^2} = 1,86$
34,0	29,8	
média= 34,0 SD _± = 3,0	média= 34,3 SD _± = 4,1	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
41,0	34,3	
35,0	37,9	$F = \frac{(4,70)^2}{(3,00)^2} = 2,45$
38,0	43,6	
média= 38,0 SD _± = 3,0	média= 38,6 SD _± = 4,7	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
50,0	50,8	
54,0	61,0	$F = \frac{(9,40)^2}{(2,00)^2} = 22,09$
52,0	42,4	
média= 52,0 SD _± = 2,0	média= 51,4 SD _± = 9,4	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
54,0	57,3	
55,0	53,5	$F = \frac{(1,90)^2}{(1,00)^2} = 3,61$
53,0	56,3	
média= 54,0 SD _± = 1,0	média= 55,7 SD _± = 1,9	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
54,0	38,6	
56,0	42,0	$F = \frac{(11,90)^2}{(2,00)^2} = 35,4$
58,0	60,7	
média= 56,0 SD _± = 2,0	média= 47,1 SD _± = 11,9	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
50,0	37,1	
52,0	33,3	$F = \frac{(2,40)^2}{(2,00)^2} = 1,44$
48,0	32,5	
média= 50,0 SD _± = 2,0	média= 34,3 SD _± = 2,4	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
60,0	62,4	
62,0	71,0	$F = \frac{(5,40)^2}{(2,00)^2} = 7,25$
58,0	72,4	
média= 60,0 SD _± = 2,0	média= 68,6 SD _± = 5,4	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
65,0	72,8	
63,0	80,8	$F = \frac{(10,80)^2}{(2,00)^2} = 29,16$
67,0	59,4	
média= 65,0 SD _± = 2,0	média= 71,0 SD _± = 10,8	

Tabela 14: NaCl - 100 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
80,0	101,6	
84,0	104,7	$F = \frac{(4,80)^2}{(4,00)^2} = 1,44$
76,0	95,2	
média= 80,0 SD _± = 4,0	média= 100,5 SD _± = 4,8	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
98,0	99,8	
100,0	113,9	$F = \frac{(7,80)^2}{(2,00)^2} = 15,21$
96,0	112,7	
média= 98,0 SD _± = 2,00	média= 108,8 SD _± = 7,8	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
98,0	101,5	
102,0	121,6	$F = \frac{(10,00)^2}{(2,00)^2} = 25,0$
100,0	111,1	
média= 100,0 SD _± = 2,0	média= 111,4 SD _± = 10,0	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
94,0	101,2	
95,0	103,3	$F = \frac{(2,10)^2}{(1,00)^2} = 4,41$
93,0	105,4	
média= 94,0 SD _± = 1,0	média= 103,3 SD _± = 2,1	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
124,0	100,4	
127,0	102,8	$F = \frac{(18,00)^2}{(3,00)^2} = 36,00$
121,0	132,8	
média= 124,0 SD _± = 3,0	média= 112,0 SD _± = 18,0	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
110,0	117,5	
108,0	100,7	$F = \frac{(12,80)^2}{(2,00)^2} = 40,96$
112,0	92,3	
média= 110,0 SD _± = 2,0	média= 103,5 SD _± = 12,8	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
100,0	100,7	
102,0	120,8	$F = \frac{(10,0)^2}{(2,00)^2} = 25,00$
98,0	110,9	
média= 100,0 SD _± = 2,0	média= 110,8 SD _± = 10,0	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
110,0	118,4	
109,0	114,1	$F = \frac{(2,40)^2}{(1,00)^2} = 5,76$
111,0	118,2	
média= 110,0 SD _± = 1,00	média= 116,9 SD _± = 2,4	

Tabela 15: NaCl - 150 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
156,0	149,0	
160,0	173,8	$F = \frac{(17,80)^2}{(4,00)^2} = 19,80$
152,0	139,2	
média= 156,0 SD _± = 4,0	média= 154,0 SD _± = 17,8	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
140,0	168,9	
144,0	170,2	$F = \frac{(16,50)^2}{(4,00)^2} = 17,00$
136,0	140,9	
média= 140,0 SD _± = 4,0	média= 160,0 SD _± = 16,5	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
146,0	145,7	
151,0	170,2	$F = \frac{(14,10)^2}{(5,00)^2} = 7,95$
141,0	170,1	
média= 146,0 SD _± = 5,0	média= 170,6 SD _± = 14,1	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
144,0	178,8	
146,0	174,9	$F = \frac{(11,00)^2}{(2,00)^2} = 30,25$
142,0	158,1	
média= 144,0 SD _± = 2,0	média= 170,6 SD _± = 11,0	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
136,0	167,7	
140,0	159,2	$F = \frac{(6,80)^2}{(4,00)^2} = 2,89$
132,0	154,3	
média= 136,0 SD _± = 4,0	média= 160,4 SD _± = 6,8	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
140,0	143,8	
143,0	165,7	$F = \frac{(10,90)^2}{(3,00)^2} = 13,20$
137,0	154,0	
média= 140,0 SD _± = 3,0	média= 154,5 SD _± = 10,9	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
158,0	145,9	
162,0	157,9	$F = \frac{(9,00)^2}{(4,00)^2} = 5,06$
154,0	140,2	
média= 158,0 SD _± = 4,0	média= 148,0 SD _± = 9,0	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
150,0	155,7	
152,0	166,3	$F = \frac{(5,60)^2}{(2,00)^2} = 7,84$
148,0	158,0	
média= 150,0 SD _± = 2,0	média= 160,0 SD _± = 5,6	

Tabela 16: NaCl - 250 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
277,5	266,2	
269,5	266,0	$F = \frac{(4,10)^2}{(4,00)^2} = 1,05$
273,5	258,9	
média= 273,5 SD _± = 4,0	Média= 263,7 SD _± = 4,1	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
304,5	270,4	
296,6	262,0	$F = \frac{(6,00)^2}{(4,00)^2} = 2,25$
300,9	258,7	
média= 300,7 SD _± = 4,0	Média= 263,7 SD _± = 6,0	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
266,3	272,6	
250,0	262,0	$F = \frac{(8,10)^2}{(8,00)^2} = 1,02$
258,6	256,7	
média= 258,3 SD _± = 8,0	Média= 263,7 SD _± = 8,1	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
274,0	257,6	
260,8	240,0	$F = \frac{(1400)^2}{(7,00)^2} = 4,06$
267,4	268,0	
média= 267,4 SD _± = 7,0	média= 255,2 SD _± = 14,0	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
273,0	257,6	
289,0	260,0	$F = \frac{(8,60)^2}{(8,00)^2} = 1,15$
281,0	273,5	
média= 281,0 SD _± = 8,0	média= 263,7 SD _± = 8,6	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
223,0	240,7	
210,0	260,0	$F = \frac{(25,00)^2}{(7,00)^2} = 12,75$
216,8	290,4	
média= 216,6 SD _± = 7,0	média= 263,7 SD _± = 25,0	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
288,0	257,6	
274,0	262,0	$F = \frac{(7,10)^2}{(7,00)^2} = 1,03$
281,0	271,5	
média= 281,0 SD _± = 7,0	média= 263,7 SD _± = 7,1	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
317,6	270,4	
297,8	257,0	$F = \frac{(10,10)^2}{(10,00)^2} = 1,02$
307,4	250,8	
média= 307,6 SD _± = 10,0	média= 259,4 SD _± = 10,1	

Tabela 17: NaCl - 500 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
667,0	566,1	
654,0	535,1	$F = \frac{(31,00)^2}{(7,00)^2} = 19,61$
659,0	504,1	
média= 660,0 SD _± = 7,0	média= 535,1 SD _± = 31,0	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
556,5	506,4	
548,9	510,3	$F = \frac{(9,80)^2}{(4,00)^2} = 6,00$
552,7	525,0	
média= 552,7 SD _± = 4,0	média= 513,9 SD _± = 9,8	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
571,0	544,5	
585,0	530,0	$F = \frac{(13,00)^2}{(7,00)^2} = 3,45$
578,0	518,5	
média= 578,0 SD _± = 7,0	média= 531,0 SD _± = 13,0	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
658,0	544,5	
642,0	534,0	$F = \frac{(8,90)^2}{(8,00)^2} = 1,24$
650,0	526,8	
média= 650,0 SD _± = 8,0	média= 535,1 SD _± = 8,9	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
638,8	509,7	
626,8	539,7	$F = \frac{(30,0)^2}{(6,00)^2} = 25,00$
632,4	479,7	
média= 632,6 SD _± = 6,0	média= 509,7 SD _± = 30,0	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
531,0	544,5	
525,0	530,0	$F = \frac{(13,00)^2}{(6,00)^2} = 4,69$
519,0	518,5	
média= 525,0 SD _± = 6,0	média= 531,0 SD _± = 13,0	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
508,0	536,0	
491,0	520,2	$F = \frac{(12,60)^2}{(8,00)^2} = 2,48$
501,0	511,0	
média= 500,0 SD _± = 8,0	média= 522,4 SD _± = 12,6	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
493,9	527,5	
490,8	510,9	$F = \frac{(12,4)^2}{(3,00)^2} = 17,08$
488,2	503,3	
média= 490,9 SD _± = 3,0	média= 513,9 SD _± = 12,4	

Tabela 18: NaCl - 1000 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1149,9	1082,7	
1145,5	1076,0	$F = \frac{(4,10)^2}{(2,00)^2} = 4,20$
1147,7	1075,3	
média= 1147,7 SD _± = 2,0	Média= 1078,0 SD _± = 4,1	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
990,0	1035,9	
986,0	1030,9	$F = \frac{(3,60)^2}{(2,00)^2} = 3,24$
988,0	1028,9	
média= 988,0 SD _± = 2,0	média= 1031,9 SD _± = 3,6	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1150,7	1052,2	
1144,9	1046,3	$F = \frac{(3,40)^2}{(3,00)^2} = 1,28$
1147,5	1046,4	
média= 1147,7 SD _± = 3,0	média= 1048,3 SD _± = 3,4	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1150,6	1060,4	
1144,8	1054,8	$F = \frac{(3,10)^2}{(3,00)^2} = 1,07$
1147,7	1055,2	
média= 1147,7 SD _± = 3,0	média= 1056,8 SD _± = 3,1	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1129,4	1048,2	
1123,0	1042,0	$F = \frac{(3,60)^2}{(3,00)^2} = 1,44$
1126,8	1042,0	
média= 1126,4 SD _± = 3,0	média= 1044,0 SD _± = 3,6	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1055,0	1039,6	
1051,0	1037,4	$F = \frac{(2,60)^2}{(2,00)^2} = 1,69$
1053,0	1036,8	
média= 1053,0 SD _± = 2,0	média= 1044,0 SD _± = 2,6	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1146,0	1070,3	
1141,7	1064,0	$F = \frac{(4,50)^2}{(2,00)^2} = 5,06$
1143,9	1061,6	
média= 1143,9 SD _± = 2,0	média= 1065,3 SD _± = 4,5	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1082,2	1036,5	
1076,2	1030,3	$F = \frac{(4,80)^2}{(3,00)^2} = 2,56$
1080,3	1027,1	
média= 1079,5 SD _± = 3,0	média= 1031,3 SD _± = 4,8	

Tabela 19: NaCl - 1500 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1557,0	1591,9	
1549,0	1586,9	$F = \frac{(5,00)^2}{(4,00)^2} = 1,56$
1553,0	1581,9	
média= 1553,0 SD _± = 4,0	Média= 1586,9 SD _± = 5,0	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1329,0	1510,0	
1332,0	1517,0	$F = \frac{(14,90)^2}{(3,00)^2} = 24,67$
1335,0	1530,0	
média= 1332,0 SD _± = 3,0	média= 1519,0 SD _± = 14,9	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1641,0	1549,9	
1647,0	1542,9	$F = \frac{(3,60)^2}{(300)^2} = 1,44$
1643,9	1547,9	
média= 1643,9 SD _± = 3,0	Média= 1546,9 SD _± = 3,6	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1574,9	1490,9	
1568,9	1480,0	$F = \frac{(5,50)^2}{(3,00)^2} = 3,36$
1571,9	1484,4	
média= 1571,9 SD _± = 3,0	média= 1485,1 SD _± = 5,5	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1467,7	1474,8	
1471,7	1476,0	$F = \frac{(5,10)^2}{(2,00)^2} = 6,50$
1469,7	1484,4	
média= 1469,7 SD _± = 2,0	média= 1478,4 SD _± = 5,1	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1499,0	1552,7	
1501,0	1542,0	$F = \frac{(5,40)^2}{(1,00)^2} = 29,16$
1500,0	1546,9	
média= 1500,0 SD _± = 1,0	média= 1547,2 SD _± = 5,4	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1597,3	1503,0	
1591,9	1506,0	$F = \frac{(10,70)^2}{(3,00)^2} = 12,72$
1594,9	1522,8	
média= 1594,7 SD _± = 3,0	média= 1510,6 SD _± = 10,7	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1556,0	1537,9	
1550,0	1527,1	$F = \frac{(10,2)^2}{(3,00)^2} = 11,56$
1553,0	1517,5	
média= 1553,0 SD _± = 3,0	média= 1527,5 SD _± = 10,2	

Tabela 20: NaCl - 2000 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1907,3	2040,7	
1903,3	2030,7	$F = \frac{(10,00)^2}{(2,00)^2} = 25,00$
1905,3	2050,7	
média= 1905,3 SD _± = 2,0	média= 2040,7 SD _± = 10,0	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1828,0	2021,9	
1820,0	2001,1	$F = \frac{(10,40)^2}{(4,00)^2} = 6,76$
1824,0	2010,3	
média= 1824,0 SD _± = 4,0	média= 2011,1 SD _± = 10,4	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1933,4	2033,0	
1937,8	2012,0	$F = \frac{(10,70)^2}{(2,00)^2} = 28,62$
1935,6	2026,1	
média= 1935,6 SD _± = 2,0	média= 2023,7 SD _± = 10,7	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1933,7	1908,3	
1930,1	1927,7	$F = \frac{(9,70)^2}{(2,00)^2} = 23,52$
1931,6	1917,1	
média= 1931,8 SD _± = 2,0	Média= 1917,7 SD _± = 9,7	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1851,5	2046,0	
1846,0	2026,5	$F = \frac{(9,80)^2}{(3,00)^2} = 10,67$
1848,2	2037,4	
média= 1848,5 SD _± = 3,0	média= 2036,5 SD _± = 9,8	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1885,6	1985,3	
1879,4	1980,5	$F = \frac{(3,70)^2}{(3,00)^2} = 1,52$
1883,0	1978,1	
média= 1882,6 SD _± = 3,0	média= 1981,3 SD _± = 3,7	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1887,7	1987,7	
1892,2	1990,0	$F = \frac{(16,40)^2}{(4,00)^2} = 16,81$
1883,9	2017,2	
média= 1887,9 SD _± = 4,0	Média= 1998,3 SD _± = 16,4	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1960,1	1977,9	
1964,2	1966,0	$F = \frac{(10,70)^2}{(2,00)^2} = 28,62$
1962,0	1987,4	
média= 1962,1 SD _± = 2,0	média= 1977,1 SD _± = 10,7	

ANEXO 2**TABELA DO NaNO_3 DE 50 –2000 mg. L⁻¹**

Tabela 21: NaNO_3 - 50 mg.L^{-1}

Padrão - 50 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
48,6	47,8	
44,6	52,6	$F = \frac{(8,80)^2}{(2,00)^2} = 19,36$
46,6	35,5	
média= 46,6 $SD_{\pm} = 2,0$	média= 45,3 $SD_{\pm} = 8,8$	
Padrão - 100 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
61,9	54,1	
57,9	56,3	$F = \frac{(2,2)^2}{(2,00)^2} = 1,21$
59,9	58,5	
média= 59,9 $SD_{\pm} = 2,0$	média= 56,3 $SD_{\pm} = 2,2$	
Padrão - 150 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
39,0	48,4	
36,0	51,8	$F = \frac{(6,40)^2}{(3,00)^2} = 4,55$
33,0	39,3	
média= 36,0 $SD_{\pm} = 3,0$	média= 46,5 $SD_{\pm} = 6,4$	
Padrão - 250 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
52,0	58,7	
48,0	47,7	$F = \frac{(11,00)^2}{(2,00)^2} = 30,25$
50,0	36,7	
média= 50,0 $SD_{\pm} = 2,0$	Média= 47,7 $SD_{\pm} = 11,0$	
Padrão - 500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
48,0	49,6	
52,0	32,4	$F = \frac{(14,40)^2}{(2,00)^2} = 51,84$
50,0	61,1	
média= 50,0 $SD_{\pm} = 2,0$	média= 47,7 $SD_{\pm} = 14,4$	
Padrão - 1000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
48,6	50,8	
44,0	67,5	$F = \frac{(14,60)^2}{(2,00)^2} = 53,29$
47,2	80,0	
média= 46,6 $SD_{\pm} = 2,0$	média= 66,1 $SD_{\pm} = 14,6$	
Padrão - 1500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
64,0	78,4	
55,0	44,0	$F = \frac{(17,50)^2}{(4,00)^2} = 19,14$
61,0	66,6	
média= 60,0 $SD_{\pm} = 4,0$	Média= 63,0 $SD_{\pm} = 17,5$	
Padrão - 2000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
64,0	62,4	
60,0	55,3	$F = \frac{(5,60)^2}{(4,00)^2} = 1,96$
56,0	51,2	
média= 60,0 $SD_{\pm} = 4,0$	média= 56,3 $SD_{\pm} = 5,6$	

Tabela 22: NaNO_3 - 100 mg.L^{-1}

Padrão - 50 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
81,3	73,5	
85,6	91,8	$F = \frac{(19,20)^2}{(2,00)^2} = 92,16$
83,0	111,9	
média= 83,3 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 92,4 $\text{SD}_{\pm} = 19,2$	
Padrão - 100 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
100,9	105,5	
98,9	74,1	$F = \frac{(19,10)^2}{(2,00)^2} = 91,20$
99,9	108,7	
média= 99,9 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 96,1 $\text{SD}_{\pm} = 19,1$	
Padrão - 150 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
102,9	132,8	
99,9	89,4	$F = \frac{(23,50)^2}{(3,00)^2} = 61,36$
96,9	95,5	
média= 99,9 $\text{SD}_{\pm} = 3,0$	média= 105,9 $\text{SD}_{\pm} = 23,5$	
Padrão - 250 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
98,5	86,9	
94,7	110,8	$F = \frac{(12,80)^2}{(2,00)^2} = 40,96$
96,6	107,1	
média= 96,6 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	Média= 101,6 $\text{SD}_{\pm} = 12,8$	
Padrão - 500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
121,9	98,6	
117,9	123,0	$F = \frac{(19,20)^2}{(2,00)^2} = 92,16$
119,9	136,6	
média= 119,9 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 119,4 $\text{SD}_{\pm} = 19,2$	
Padrão -1000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
111,9	87,7	
107,9	114,9	$F = \frac{(16,90)^2}{(2,00)^2} = 71,40$
109,9	83,9	
média= 109,9 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 95,5 $\text{SD}_{\pm} = 16,9$	
Padrão -1500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
102,9	114,3	
96,9	132,2	$F = \frac{(19,40)^2}{(3,00)^2} = 41,82$
99,9	93,4	
média= 99,9 $\text{SD}_{\pm} = 3,0$	Média= 113,3 $\text{SD}_{\pm} = 19,4$	
Padrão -2000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
108,3	123,6	
104,9	140,8	$F = \frac{(12,80)^2}{(2,00)^2} = 40,56$
106,6	148,7	
média= 106,6 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	Média= 137,7 $\text{SD}_{\pm} = 12,8$	

Tabela 23: NaNO₃ - 150 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
158,0	127,9	
156,0	153,3	$F = \frac{(12,80)^2}{(2,00)^2} = 40,96$
154,0	143,0	
média= 156,0 SD _± = 2,0	Média= 141,4 SD _± = 12,8	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
138,0	138,7	
128,6	152,6	$F = \frac{(14,60)^2}{(5,00)^2} = 8,52$
133,3	168,0	
média= 133,3 SD _± = 5,0	média= 153,1 SD _± = 14,6	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
148,0	150,4	
144,0	163,5	$F = \frac{(7,10)^2}{(2,00)^2} = 1,10$
146,0	161,8	
média= 146,0 SD _± = 2,0	Média= 158,6 SD _± = 7,1	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
146,4	172,4	
144,8	150,2	$F = \frac{(12,80)^2}{(2,00)^2} = 40,96$
148,6	172,4	
média= 146,6 SD _± = 2,0	Média= 165,0 SD _± = 12,8	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
140,9	170,8	
136,5	160,4	$F = \frac{(13,20)^2}{(4,00)^2} = 10,89$
132,4	144,6	
média= 136,6 SD _± = 4,0	média= 158,6 SD _± = 13,2	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
141,9	158,6	
137,9	164,7	$F = \frac{(9,90)^2}{(2,00)^2} = 24,50$
139,9	145,0	
média= 139,9 SD _± = 2,0	média= 156,1 SD _± = 9,9	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
151,9	136,7	
147,9	150,6	$F = \frac{(6,90)^2}{(2,00)^2} = 11,90$
149,9	142,6	
média= 149,9 SD _± = 2,0	Média= 143,3 SD _± = 6,9	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
154,0	138,6	
152,0	157,2	$F = \frac{(19,30)^2}{(2,00)^2} = 93,12$
150,0	146,7	
média= 152,0 SD _± = 2,0	Média= 147,5 SD _± = 19,3	

Tabela 24: NaNO_3 - 250 mg.L^{-1}

Padrão - 50 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
263,0	263,9	
259,0	272,4	$F = \frac{(4,30)^2}{(4,00)^2} = 1,15$
255,0	267,4	
média= 259,0 $\text{SD}_{\pm} = 4,0$	média= 267,9 $\text{SD}_{\pm} = 4,3$	
Padrão - 100 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
293,7	272,4	
296,7	268,2	$F = \frac{(11,60)^2}{(3,00)^2} = 14,95$
290,7	250,5	
média= 293,7 $\text{SD}_{\pm} = 3,0$	média= 263,7 $\text{SD}_{\pm} = 11,6$	
Padrão - 150 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
312,0	238,5	
308,0	255,4	$F = \frac{(8,50)^2}{(2,00)^2} = 18,06$
310,0	246,2	
média= 310,0 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 246,7 $\text{SD}_{\pm} = 8,5$	
Padrão - 250 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
258,0	242,0	
255,0	246,9	$F = \frac{(4,60)^2}{(3,00)^2} = 2,39$
252,0	251,2	
média= 255,0 $\text{SD}_{\pm} = 3,0$	Média= 246,7 $\text{SD}_{\pm} = 4,6$	
Padrão - 500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
263,1	251,1	
261,2	242,7	$F = \frac{(8,70)^2}{(2,00)^2} = 18,92$
259,0	233,7	
média= 261,1 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 242,5 $\text{SD}_{\pm} = 8,7$	
Padrão -1000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
305,9	238,5	
301,9	246,9	$F = \frac{(4,20)^2}{(4,00)^2} = 1,10$
297,9	242,1	
média= 301,9 $\text{SD}_{\pm} = 4,0$	média= 242,5 $\text{SD}_{\pm} = 4,2$	
Padrão -1500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
210,0	234,2	
201,0	238,5	$F = \frac{(10,80)^2}{(2,00)^2} = 29,16$
206,0	254,8	
média= 208,0 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	Média= 242,5 $\text{SD}_{\pm} = 10,8$	
Padrão -2000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
263,2	234,2	
266,2	242,7	$F = \frac{(4,30)^2}{(3,00)^2} = 2,05$
260,2	237,7	
média= 263,2 $\text{SD}_{\pm} = 3,0$	média= 238,2 $\text{SD}_{\pm} = 4,3$	

Tabela 25: NaNO_3 - 500 mg.L^{-1}

Padrão - 50 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
644,4	543,8	
646,8	552,3	$F = \frac{(15,60)^2}{(2,00)^2} = 60,84$
642,6	522,1	
média= 644,6 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 539,4 $\text{SD}_{\pm} = 15,6$	
Padrão - 100 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
585,2	522,6	
581,7	552,3	$F = \frac{(15,20)^2}{(2,00)^2} = 57,76$
583,3	543,3	
média= 583,4 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 539,4 $\text{SD}_{\pm} = 15,20$	
Padrão - 150 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
521,3	497,1	
515,0	529,6	$F = \frac{(16,30)^2}{(3,00)^2} = 29,52$
518,0	515,0	
média= 518,1 $\text{SD}_{\pm} = 3,0$	média= 513,9 $\text{SD}_{\pm} = 16,3$	
Padrão - 250 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
475,0	501,4	
473,6	514,1	$F = \frac{(7,50)^2}{(2,00)^2} = 14,06$
471,0	500,7	
média= 473,2 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	Média= 505,4 $\text{SD}_{\pm} = 7,5$	
Padrão - 500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
638,5	526,0	
634,5	514,2	$F = \frac{(12,70)^2}{(2,00)^2} = 40,03$
636,5	539,6	
média= 636,5 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 526,6 $\text{SD}_{\pm} = 12,70$	
Padrão -1000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
507,9	492,9	
505,9	514,1	$F = \frac{(11,20)^2}{(2,00)^2} = 31,36$
503,9	497,2	
média= 505,9 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 501,4 $\text{SD}_{\pm} = 11,2$	
Padrão -1500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
558,7	497,2	
550,8	514,1	$F = \frac{(8,50)^2}{(4,00)^2} = 4,51$
554,9	504,9	
média= 554,8 $\text{SD}_{\pm} = 4,0$	Média= 505,4 $\text{SD}_{\pm} = 8,50$	
Padrão -2000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
542,4	501,4	
544,8	518,4	$F = \frac{(11,50)^2}{(2,00)^2} = 33,06$
540,6	496,4	
média= 542,6 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 505,4 $\text{SD}_{\pm} = 11,5$	

Tabela 26: NaNO₃ - 1000 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1085,0	1076,6	
1087,6	1061,2	$F = \frac{(11,30)^2}{(2,00)^2} = 31,92$
1083,3	1083,3	
média= 1085,3 SD _± = 2,0	Média= 1073,7SD _± = 11,3	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1030,0	1086,6	
1026,1	1065,4	$F = \frac{(15,50)^2}{(2,00)^2} = 60,06$
1028,2	1056,5	
média= 1028,1 SD _± = 2,0	Média= 1069,5 SD _± = 15,5	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
981,0	1023,0	
977,4	1048,5	$F = \frac{(14,90)^2}{(2,00)^2} = 55,50$
979,2	1022,4	
média= 979,2 SD _± = 2,0	Média= 1031,3 SD _± = 14,9	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1157,7	986,7	
1151,7	1000,0	$F = \frac{(6,60)^2}{(3,00)^2} = 4,84$
1154,7	992,9	
média= 1154,7 SD _± = 3,0	Média= 993,2 SD _± = 6,6	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1140,4	926,4	
1136,4	906,8	$F = \frac{(9,80)^2}{(2,00)^2} = 24,01$
1138,4	917,2	
média= 1138,4 SD _± = 2,0	média= 916,8 SD _± = 9,8	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1138,3	1037,1	
1130,3	1025,4	$F = \frac{(15,90)^2}{(4,00)^2} = 15,01$
1134,3	1056,9	
média= 1134,3 SD _± = 4,0	Média= 1039,8 SD _± = 15,9	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1187,0	1057,6	
1189,6	1050,3	$F = \frac{(6,10)^2}{(2,00)^2} = 9,30$
1185,3	1062,5	
média= 1187,3 SD _± = 2,0	Média= 1056,8 SD _± = 6,1	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1192,6	989,1	
1189,2	1000,3	$F = \frac{(18,20)^2}{(3,00)^2} = 36,80$
1186,7	964,7	
média= 1189,4 SD _± = 3,0	média= 984,7 SD _± = 18,2	

Tabela 27: NaNO_3 - 1500 mg.L^{-1}

Padrão - 50 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1462,4	1599,5	
1458,8	1597,7	$F = \frac{(5,60)^2}{(2,00)^2} = 7,84$
1460,6	1589,0	
média= 1460,6 SD \pm = 2,0	média= 1595,4 SD \pm = 5,6	
Padrão - 100 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1477,0	1485,0	
1481,0	1485,6	$F = \frac{(2,90)^2}{(2,00)^2} = 2,10$
1479,0	1498,4	
média= 1479,0 SD \pm = 2,0	média= 1487,0 SD \pm = 2,9	
Padrão - 150 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1510,6	1541,9	
1508,8	1551,6	$F = \frac{(6,20)^2}{(1,00)^2} = 38,44$
1509,4	1540,0	
média= 1509,6 SD \pm = 1,0	média= 1544,5 SD \pm = 6,2	
Padrão - 250 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1570,8	1486,8	
1573,8	1500,8	$F = \frac{(10,00)^2}{(3,00)^2} = 11,11$
1567,8	1506,1	
média= 1570,8 SD \pm = 3,0	Média= 1497,9, SD \pm = 10,0	
Padrão - 500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1553,9	1505,3	
1555,9	1503,5	$F = \frac{(3,40)^2}{(2,00)^2} = 2,89$
1557,5	1510,1	
média= 1555,9 SD \pm = 2,0	média= 1506,3 SD \pm = 3,4	
Padrão - 1000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1595,0	1508,5	
1593,6	1502,9	$F = \frac{(3,00)^2}{(2,00)^2} = 2,25$
1591,3	1507,5	
média= 1593,3 SD \pm = 2,0	média= 1506,3 SD \pm = 3,0	
Padrão - 1500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1544,2	1543,5	
1536,2	1577,1	$F = \frac{(17,00)^2}{(4,00)^2} = 18,0$
1540,2	1565,1	
média= 1540,2 SD \pm = 4,0	Média= 1561,9 SD \pm = 17,0	
Padrão - 2000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1580,1	1498,3	
1585,0	1517,7	$F = \frac{(10,10)^2}{(5,00)^2} = 4,08$
1590,2	1502,9	
média= 1585,1 SD \pm = 5,0	média= 1506,3 SD \pm = 10,1	

Tabela 28: NaNO_3 - 2000 mg.L^{-1}

Padrão - 50 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1864,5	2089,4	
1856,5	2077,2	$F = \frac{(9,80)^2}{(4,00)^2} = 6,00$
1860,5	2070,1	
média= 1860,5 $\text{SD}_{\pm} = 4,0$	média= 2078,9 $\text{SD}_{\pm} = 9,8$	
Padrão - 100 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1946,0	1947,9	
1948,2	1929,4	$F = \frac{(12,10)^2}{(2,00)^2} = 36,60$
1944,1	1952,3	
média= 1946,1 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 1943,2 $\text{SD}_{\pm} = 12,1$	
Padrão - 150 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1904,3	2022,2	
1898,4	2038,5	$F = \frac{(8,70)^2}{(3,00)^2} = 8,41$
1901,2	2035,9	
média= 1901,3 $\text{SD}_{\pm} = 3,0$	média= 2032,2 $\text{SD}_{\pm} = 8,7$	
Padrão - 250 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1948,1	1945,7	
1946,1	1940,9	$F = \frac{(7,50)^2}{(2,00)^2} = 14,06$
1944,1	1955,6	
média= 1946,1 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	Média= 1947,4 $\text{SD}_{\pm} = 7,5$	
Padrão - 500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1946,0	1963,3	
1947,1	1965,7	$F = \frac{(1,20)^2}{(1,00)^2} = 1,44$
1945,2	1964,2	
média= 1946,1 $\text{SD}_{\pm} = 1,0$	média= 1964,4 $\text{SD}_{\pm} = 1,2$	
Padrão -1000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1919,6	1955,2	
1915,8	1964,2	$F = \frac{(9,30)^2}{(2,00)^2} = 21,62$
1917,4	1973,8	
média= 1917,6 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 1964,4 $\text{SD}_{\pm} = 9,3$	
Padrão -1500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1941,2	1935,5	
1935,2	1921,5	$F = \frac{(7,70)^2}{(3,00)^2} = 6,59$
1938,2	1934,2	
média= 1938,2 $\text{SD}_{\pm} = 3,0$	Média= 1930,4 $\text{SD}_{\pm} = 7,7$	
Padrão -2000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1862,5	2068,7	
1858,5	2062,1	$F = \frac{(6,90)^2}{(2,00)^2} = 11,90$
1860,5	2054,9	
média= 1860,5 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 2061,9 $\text{SD}_{\pm} = 6,9$	

ANEXO 3**TABELA DO Na_2SO_4 DE 50 -2000 mg. L⁻¹**

Tabela 29: Na₂SO₄ - 50 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
40,0	44,8	
32,0	32,4	F = $\frac{(6,20)^2}{(4,00)^2} = 2,40$
36,0	38,6	
média= 36,0 SD _± = 4,0	média= 38,6 SD _± = 6,2	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
42,0	52,6	
40,0	47,8	F = $\frac{(4,40)^2}{(2,00)^2} = 4,84$
38,0	50,2	
média= 40,0 SD _± = 2,0	média= 50,2 SD _± = 4,4	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
38,0	47,5	
34,0	40,8	F = $\frac{(5,60)^2}{(2,00)^2} = 7,84$
36,0	36,4	
média= 36,0 SD _± = 2,0	Média= 41,6 SD _± = 5,6	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
70,0	25,0	
66,0	44,0	F = $\frac{(17,20)^2}{(2,00)^2} = 73,96$
68,0	59,4	
média= 68,0 SD _± = 2,0	Média= 42,8 SD _± = 17,2	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
58,0	63,0	
54,0	66,7	F = $\frac{(17,00)^2}{(2,00)^2} = 72,25$
56,0	35,5	
média= 56,0 SD _± = 2,0	média= 55,1 SD _± = 17,0	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
54,0	63,6	
50,0	39,2	F = $\frac{(18,80)^2}{(2,00)^2} = 88,36$
52,0	33,0	
média= 52,0 SD _± = 2,0	média= 45,3 SD _± = 18,8	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
78,0	58,7	
74,0	53,9	F = $\frac{(7,80)^2}{(2,00)^2} = 15,21$
76,0	69,2	
média= 76,0 SD _± = 2,0	Média= 60,6 SD _± = 7,8	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
44,0	57,2	
48,0	48,7	F = $\frac{(24,10)^2}{(4,00)^2} = 27,82$
52,0	88,8	
média= 48,0 SD _± = 4,0	média= 64,9 SD _± = 24,1	

Tabela 30: Na_2SO_4 - 100 mg.L^{-1}

Padrão - 50 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
102,0	95,5	
100,0	101,6	$F = \frac{(5,20)^2}{(2,00)^2} = 6,76$
98,0	91,2	
média= 100,0 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	Média= 96,1 $\text{SD}_{\pm} = 5,2$	
Padrão - 100 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
110,0	80,2	
106,0	104,0	$F = \frac{(14,9)^2}{(2,00)^2} = 55,50$
108,0	107,7	
média= 108,0 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	Média= 97,3 $\text{SD}_{\pm} = 14,9$	
Padrão - 150 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
105,0	105,3	
103,0	106,8	$F = \frac{(2,40)^2}{(1,00)^2} = 5,76$
104,0	102,0	
média= 104,0 $\text{SD}_{\pm} = 1,0$	Média= 104,7 $\text{SD}_{\pm} = 2,4$	
Padrão - 250 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
90,0	113,9	
88,0	92,9	$F = \frac{(14,20)^2}{(2,00)^2} = 50,41$
86,0	86,9	
média= 88,0 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	Média= 97,9 $\text{SD}_{\pm} = 14,2$	
Padrão - 500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
120,0	112,6	
116,0	101,6	$F = \frac{(11,00)^2}{(2,00)^2} = 30,25$
118,0	90,6	
média= 118,0 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	Média= 101,6 $\text{SD}_{\pm} = 11,0$	
Padrão -1000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
106,0	92,4	
104,0	93,0	$F = \frac{(17,10)^2}{(2,00)^2} = 73,10$
102,0	122,4	
média= 104,0 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 102,6 $\text{SD}_{\pm} = 17,1$	
Padrão -1500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
95,2	106,7	
97,2	104,7	$F = \frac{(2,00)^2}{(1,00)^2} = 4,0$
96,2	102,7	
média= 96,2 $\text{SD}_{\pm} = 1,0$	Média= 104,7 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	
Padrão -2000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
102,0	109,9	
98,0	111,4	$F = \frac{(6,20)^2}{(2,00)^2} = 9,61$
100,0	100,0	
média= 100,0 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 107,1 $\text{SD}_{\pm} = 6,2$	

Tabela 31 : Na₂SO₄ - 150 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
180,0	152,5	
172,0	160,8	F = $\frac{(7,60)^2}{(4,00)^2} = 3,61$
176,0	145,7	
média= 176,0 SD _± = 4,0	Média= 153,0 SD _± = 7,6	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
142,0	178,2	
140,0	160,0	F = $\frac{(15,00)^2}{(2,00)^2} = 56,25$
138,0	148,4	
média= 140,0 SD _± = 2,0	Média= 162,2 SD _± = 15,0	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
148,0	154,9	
144,0	143,3	F = $\frac{(8,90)^2}{(4,00)^2} = 4,95$
140,0	160,8	
média= 144,0 SD _± = 4,0	Média= 153,0 SD _± = 8,9	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
131,0	169,7	
128,0	151,0	F = $\frac{(10,30)^2}{(3,00)^2} = 11,78$
125,0	153,0	
média= 128,0 SD _± = 3,0	Média= 157,9 SD _± = 10,3	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
162,0	151,8	
150,0	145,3	F = $\frac{(14,20)^2}{(6,00)^2} = 5,60$
156,0	172,4	
média= 156,0 SD _± = 6,0	média= 156,5 SD _± = 14,2	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
150,0	112,4	
146,0	121,0	F = $\frac{(4,90)^2}{(2,00)^2} = 6,00$
148,0	112,5	
média= 148,0 SD _± = 2,0	média= 115,3 SD _± = 4,9	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
148,0	165,2	
146,0	140,8	F = $\frac{(12,2)^2}{(2,00)^2} = 37,21$
150,0	153,0	
média= 148,0 SD _± = 2,0	Média= 153,0 SD _± = 12,2	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
154,0	160,5	
152,0	159,8	F = $\frac{(11,2)^2}{(2,00)^2} = 31,36$
150,0	140,8	
média= 152,0 SD _± = 2,0	média= 153,7 SD _± = 11,2	

Tabela 32: Na₂SO₄ - 250 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
247,1	272,4	
248,1	276,1	F = $\frac{(1,68)^2}{(1,00)^2} = 2,82$
246,1	268,1	
média= 247,1 SD _± = 1,0	Média= 272,2 SD _± =1,68	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
243,8	216,7	
246,8	225,7	F = $\frac{(4,50)^2}{(3,00)^2} = 2,25$
240,8	221,5	
média= 243,8 SD _± = 3,0	Média= 221,3 SD _± = 4,5	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
343,1	229,2	
347,1	238,5	F = $\frac{(6,40)^2}{(4,00)^2} = 2,56$
351,1	246,9	
média= 347,1 SD _± = 4,0	Média= 238,2 SD _± = 6,4	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
316,2	234,2	
313,2	242,7	F = $\frac{(4,30)^2}{(3,00)^2} = 2,05$
310,3	237,7	
média= 313,2 SD _± = 3,0	Média= 238,2 SD _± =4,3	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
277,0	251,2	
276,0	246,1	F = $\frac{(4,60)^2}{(1,00)^2} = 21,16$
275,0	255,4	
média= 276,0 SD _± = 1,0	média= 250,9 SD _± = 4,6	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
216,0	233,4	
214,0	268,2	F = $\frac{(17,40)^2}{(2,00)^2} = 75,69$
212,0	251,1	
média= 214,0 SD _± = 2,0	Média= 250,9 SD _± = 17,4	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
258,5	261,1	
242,6	276,2	F = $\frac{(9,70)^2}{(8,00)^2} = 1,47$
250,2	279,3	
média= 250,4 SD _± = 8,0	Média= 272,2 SD _± = 9,7	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
294,5	217,2	
290,5	225,1	F = $\frac{(8,20)^2}{(2,00)^2} = 16,81$
292,5	208,7	
média= 292,5 SD _± = 2,0	Média= 217,0 SD _± = 8,2	

Tabela 33: Na₂SO₄ - 500 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
570,2	521,7	
572,2	535,6	F = $\frac{(12,80)^2}{(2,00)^2} = 40,96$
568,2	509,9	
média= 570,2 SD _± = 2,0	Média= 522,4 SD _± = 12,8	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
584,4	471,7	
580,8	479,7	F = $\frac{(8,40)^2}{(2,00)^2} = 17,64$
582,6	488,6	
média= 582,6 SD _± = 2,0	Média= 480,0 SD _± = 8,4	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
545,3	467,5	
537,2	480,2	F = $\frac{(7,10)^2}{(4,00)^2} = 3,15$
541,2	479,4	
média= 541,3 SD _± = 4,0	Média= 475,7 SD _± = 7,1	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
529,0	488,7	
537,0	497,2	F = $\frac{(4,30)^2}{(4,00)^2} = 1,15$
533,0	492,2	
média= 533,0 SD _± = 4,0	Média= 492,7 SD _± = 4,3	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
654,0	501,4	
650,8	494,2	F = $\frac{(7,80)^2}{(2,00)^2} = 15,21$
652,8	509,8	
média= 652,8 SD _± = 2,0	média= 501,8 SD _± = 7,8	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
501,6	490,2	
497,6	501,4	F = $\frac{(16,20)^2}{(2,00)^2} = 65,61$
499,6	513,8	
média= 499,6 SD _± = 2,0	média= 492,7 SD _± = 16,2	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
626,1	484,4	
620,1	518,4	F = $\frac{(17,00)^2}{(3,00)^2} = 32,11$
623,1	500,8	
média= 623,1 SD _± = 3,0	Média= 501,2 SD _± = 17,0	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
503,9	488,7	
495,9	481,7	F = $\frac{(23,80)^2}{(4,00)^2} = 35,40$
499,9	526,0	
média= 499,9 SD _± = 4,0	média= 498,8 SD _± = 23,8	

Tabela 34: Na_2SO_4 - 1000 mg.L^{-1}

Padrão - 50 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
992,5	989,1	
987,5	1040,0	$F = \frac{(29,50)^2}{(5,00)^2} = 34,81$
982,5	988,6	
média= 987,5 $\text{SD}_{\pm} = 5,0$	Média= 1005,9 $\text{SD}_{\pm} = 29,5$	
Padrão - 100 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1198,3	972,1	
1202,3	1006,0	$F = \frac{(16,90)^2}{(4,00)^2} = 17,85$
1194,3	988,6	
média= 1198,3 $\text{SD}_{\pm} = 4,0$	Média= 988,9 $\text{SD}_{\pm} = 16,9$	
Padrão - 150 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1196,9	1001,8	
1192,9	972,1	$F = \frac{(15,30)^2}{(2,00)^2} = 58,50$
1194,9	980,2	
média= 1194,9 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	Média= 984,7 $\text{SD}_{\pm} = 15,3$	
Padrão - 250 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
977,2	980,6	
975,0	1010,3	$F = \frac{(15,30)^2}{(2,00)^2} = 58,50$
973,4	988,7	
média= 975,2 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	Média= 993,2 $\text{SD}_{\pm} = 15,3$	
Padrão - 500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1140,1	953,7	
1144,1	925,5	$F = \frac{(14,80)^2}{(2,00)^2} = 54,76$
1142,1	947,7	
média= 1142,1 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	Média= 942,3 $\text{SD}_{\pm} = 14,8$	
Padrão -1000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1187,8	984,8	
1193,8	1006,1	$F = \frac{(15,60)^2}{(3,00)^2} = 27,04$
1190,8	975,8	
média= 1190,8 $\text{SD}_{\pm} = 3,0$	média= 988,9 $\text{SD}_{\pm} = 15,6$	
Padrão -1500 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1152,5	1001,8	
1149,5	1006,0	$F = \frac{(4,00)^2}{(3,00)^2} = 1,78$
1146,5	1009,9	
média= 1149,5 $\text{SD}_{\pm} = 3,0$	Média= 1009,9 $\text{SD}_{\pm} = 4,0$	
Padrão -2000 mg.L^{-1}	Espectrofotômetro	Teste F
1112,3	946,7	
1110,3	955,2	$F = \frac{(8,20)^2}{(2,00)^2} = 16,81$
1114,3	963,1	
média= 1112,3 $\text{SD}_{\pm} = 2,0$	média= 955,0 $\text{SD}_{\pm} = 8,2$	

Tabela 35: Na₂SO₄ - 1500 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1435,9	1557,4	
1442,9	1570,1	$F = \frac{(7,20)^2}{(7,00)^2} = 1,06$
1449,9	1569,6	
média= 1442,9 SD ₊ = 7,0	Média= 1565,7 SD ₊ = 7,2	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1489,5	1476,8	
1485,5	1506,5	$F = \frac{(15,30)^2}{(2,00)^2} = 58,52$
1487,5	1484,9	
média= 1487,5 SD ₊ = 2,0	Média= 1489,4 SD ₊ = 15,3	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1577,5	1484,1	
1569,5	1503,5	$F = \frac{(11,90)^2}{(4,00)^2} = 8,85$
1573,5	1505,8	
média= 1573,5 SD ₊ = 4,0	Média= 1497,8 SD ₊ = 11,9	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1448,2	1451,4	
1444,4	1506,5	$F = \frac{(27,70)^2}{(4,00)^2} = 47,95$
1446,0	1484,8	
média= 1446,2 SD ₊ = 4,0	Média= 1480,9 SD ₊ = 27,7	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1545,2	1452,9	
1537,2	1476,8	$F = \frac{(18,20)^2}{(4,00)^2} = 9,30$
1541,2	1460,8	
média= 1541,2 SD ₊ = 4,0	média= 1463,5 SD ₊ = 18,2	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1545,7	1510,8	
1541,7	1502,3	$F = \frac{(8,20)^2}{(2,00)^2} = 16,81$
1543,7	1518,7	
média= 1543,7 SD ₊ = 2,0	média= 1510,6 SD ₊ = 8,2	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1595,1	1529,2	
1579,0	1519,2	$F = \frac{(10,20)^2}{(8,00)^2} = 1,62$
1587,1	1508,9	
média= 1587,1 SD ₊ = 8,0	Média= 1519,1 SD ₊ = 10,2	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1589,7	1464,1	
1585,7	1498,0	$F = \frac{(16,90)^2}{(2,00)^2} = 71,40$
1587,7	1480,6	
média= 1587,7 SD ₊ = 2,0	média= 1480,9 SD ₊ = 16,9	

Tabela 36: Na₂SO₄ - 2000 mg.L⁻¹

Padrão - 50 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1820,0	2032,4	
1816,3	2015,4	$F = \frac{(8,50)^2}{(2,00)^2} = 18,06$
1818,0	2023,3	
média= 1818,1 SD _± = 2,0	Média= 2023,7 SD _± = 8,5	
Padrão - 100 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1788,0	1899,7	
1785,0	1926,0	$F = \frac{(13,20)^2}{(3,00)^2} = 19,36$
1782,0	1914,8	
média= 1785,0 SD _± = 3,0	Média= 1913,5 SD _± = 13,2	
Padrão - 150 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1925,5	1969,4	
1922,5	1956,9	$F = \frac{(11,32)^2}{(3,00)^2} = 14,24$
1928,5	1979,5	
média= 1925,5 SD _± = 3,0	Média= 1968,6 SD _± = 11,3	
Padrão - 250 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1824,0	2001,1	
1826,3	1981,5	$F = \frac{(10,10)^2}{(2,00)^2} = 25,50$
1828,3	1986,8	
média= 1826,3 SD _± = 2,0	Média= 1989,8 SD _± = 10,1	
Padrão - 500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1942,0	1922,2	
1944,0	1946,9	$F = \frac{(12,30)^2}{(2,00)^2} = 37,82$
1940,0	1935,0	
média= 1942,0 SD _± = 2,0	média= 1934,7 SD _± = 12,3	
Padrão -1000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1927,5	2005,4	
1923,5	2015,4	$F = \frac{(8,00)^2}{(2,00)^2} = 16,00$
1925,5	1999,6	
média= 1925,5 SD _± = 2,0	Média= 2006,8 SD _± = 8,0	
Padrão -1500 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
1988,0	1951,9	
1985,0	1944,2	$F = \frac{(7,20)^2}{(3,00)^2} = 5,76$
1982,0	1958,7	
média= 1985,0 SD _± = 3,0	Média= 1951,6 SD _± = 7,2	
Padrão -2000 mg.L⁻¹	Espectrofotômetro	Teste F
2001,0	1927,6	
1999,0	1921,5	$F = \frac{(5,40)^2}{(2,00)^2} = 7,29$
1997,0	1516,9	
média= 1999,0 SD _± = 2,0	média= 1922,0 SD _± = 5,4	