

APARELHO SIMPLIFICADO PARA DETERMINAÇÃO DE CARBONO POR COMBUSTÃO SECA*

Augusto Ferreira da Eira
Marli Teixeira de Almeida Minhoni

Deptº de Defesa Fitossanitária
Área de Biotecnologia Agrícola FCA/UNESP
Caixa Postal 237
18600 Botucatu SP, Brasil

& Sérgio Luiz Monteiro Salles Filho

Núcleo de Política Científica e Tecnológica
Instituto de Geociências UNICAMP
Caixa Postal 6152
13100 Campinas SP, Brasil

Resumo

Descreve-se aparelho para determinação de carbono orgânico por combustão seca (805°C), em forno tubular de porcelana, sob fluxo constante de O₂ e absorção do CO₂ em NaOH, com subsequente análise por titulometria. Revelou-se rápido (8 min/análise), de baixo custo e preciso, correlacionando-se de forma altamente significativa com DQO, sólidos totais voláteis, dissolvidos e em suspensão. Por sua sensibilidade, pode ser utilizado na operação e controle de reatores biológicos de pequeno porte.

Summary

Simplified apparatus to quantitative organic carbon determinations by dry combustion

Apparatus to organic carbon determination by dry combustion (805°C) in porcelain tubular oven, by constant flow of O₂ and CO₂ absorption in NaOH, with subsequent titulometrie is described. It was a rapid method (8 min/analyses), not expensive and precise, highly significant correlationated with COD and total volatile solids, dissolved or in suspension. By its sensibility, it may be utilized in operation and control of little capacity biological reactors.

Os métodos tradicionais de combustão seca, embora em uso há muitas décadas, tenderam a ser substituídos pela combustão úmida, principalmente em função do custo de equipamento (Allison, L.E., Soil Sci. Soc. Am. Proc., 24:36-40, 1960; Kaminsky, R., Soil Sci., 130:118-123, 1980; Mebius, L.J., Anal. Chim. Acta, 22:120-124, 1960; Quaggio, J.A. & col., R. bras. Ci. Solo, 3:184-187, 1979).

Entretanto, o aparelho ora descrito, com temperatura de combustão a 805°C, inferior às normalmente utilizadas em equipamentos comerciais sofisticados (1.000 a 1.600°C), reduz substancialmente o custo sem, contudo, prejudicar a precisão analítica (Tabela 1). Outrossim, a simplicidade do aparato, a rapidez do método e a

*Parte da Tese de Mestrado do último autor; FCA-UNESP, Campus de Botucatu, SP, abril de 1986.

Tabela 1 - Determinação de carbono orgânico por combustão seca em amostras padrão de β -D(-) Frutose p.a., através do aparelho proposto.

Símbolos: * = Médias de 5 repetições; $s(\bar{m})$ = Desvio padrão da média

mg C Teórico	mg C Observado	$s(\bar{m})$
0,3997	0,3888(*) $\pm$ 0,0488	
0,7995	0,7632 $\pm$ 0,0367	
1,1993	1,1520 $\pm$ 0,1138	
1,5991	1,4832 $\pm$ 0,0982	
1,9989	1,8303 $\pm$ 0,0132	
3,9978	3,7797 $\pm$ 0,0132	
5,9967	5,2730 $\pm$ 0,0198	
7,9955	6,5549 $\pm$ 0,0324	
9,9944	7,2553 $\pm$ 0,0132	
11,9933	8,0615 $\pm$ 0,0362	
13,9922	8,7222 $\pm$ 0,0443	
15,9911	9,8192 $\pm$ 0,0742	

utilização de pequenas amostras, em que pese sua menor representatividade analítica, possibilitam a operação e controle de reatores biológicos de pequeno porte. Através de análises de regressão linear, pode substituir determinações demoradas e/ou expensivas tais como DQO, sólidos, concentração celular e outras.

Conforme apresentado nas Figuras 1 e 2, trata-se de uma modificação do equipamento descrito por Allison, L.E.

& col. (In: - Black, C.A. & col.; Am. Soc. Agron. Inc., 1965).

O diagrama eletro-eletrônico da Figura 2, pode ser viabilizado por técnicos em eletrônica de qualquer cidade, face à sua simplicidade e à facilidade de obtenção dos componentes. Para calibrar o termóstato (alterando a posição do "trim-pot", Fig. 2), pode-se utilizar milivoltímetro entre os terminais S+ e S- ou, então, utilizar o NaCl como indicador, já que sua fusão ocorre a 801°C.

A amostra é colocada em navetas de porcelana e introduzida no forno tubular a 805°C (tubo de porcelana não porosa, medindo 60cm x 2,5cm de diâmetro externo, conforme à Figura 1), para combustão durante 6 minutos, sob fluxo constante de O_2 livre de CO_2 (300ml/min.). Para o uso de amostras líquidas (1 a 2ml, envolvendo ou não diluição da amostra original) as navetas devem ser revestidas internamente com papel alumínio, havendo também necessidade de secagem a 100-105°C, antes da combustão.

Na parte terminal do forno tubular o CuO , à temperatura de aproximadamente 250°C, catalisa a oxidação do CO a CO_2 , diminuindo os problemas de combustão incompleta. O CO_2 da combustão é arrastado pelo fluxo de gás e absorvido em 10ml de $NaOH$ -0,25N. Em seguida, precipita-se os carbonatos formados com 5ml de solução saturada de $BaCl_2$. A soda livre remanescente é titulada com HCl -0,1N, utilizando-se

Figura 1 - Aparato simplificado para determinação do carbono volátil por combustão seca a 805°C: A - Diagrama esquemático e B - Protótipo do equipamento.

Símbolos: ℓ = Lã de vidro; c = Caixa com tijolos refratários; n = Naveta de porcelana; o = CuO envolto por duas telas de cobre; p = Funil com pérolas de vidro (2mm ϕ) e $NaOH$; f = Junção fria do par termoeletrônico; q = Junção quente do par termoeletrônico; h = Haste para introdução e retirada da naveta; t = Tubo de porcelana não porosa

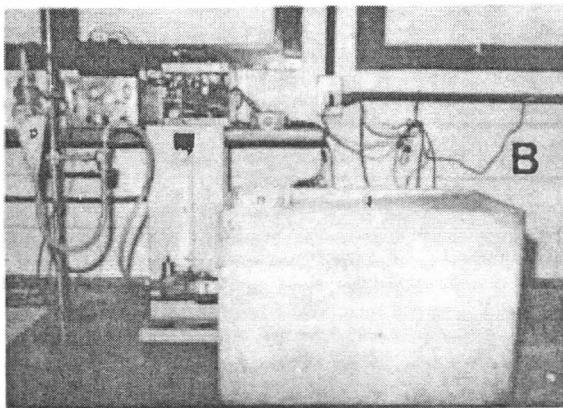
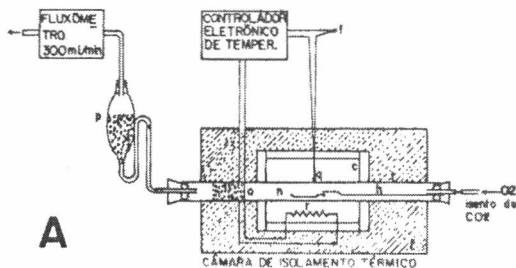
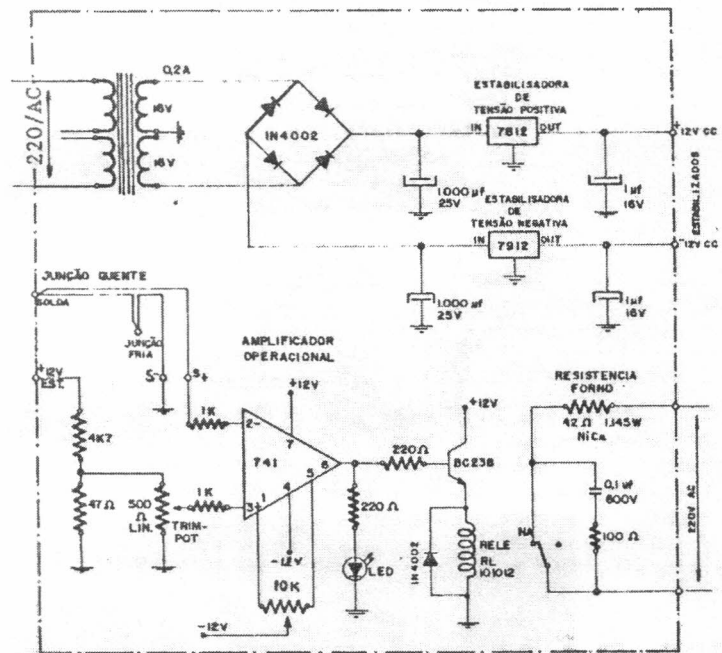


Figura 2 - Diagrama eletrônico do termostato de precisão utilizando par termo-elétrico de ferro/constantã como sensor de temperatura



fenolftaleína como indicador. O tempo de cada análise não excede 8 minutos, desde que a operação de titulação seja efetuada durante a queima da amostra seguinte.

Os dados da titulometria são aplicados à equação abaixo obtendo-se, desta forma, o carbono orgânico da amostra oxidada a CO_2 (mgC) e, por cálculo estequiométrico, obtém-se o C volátil em mg C/l ou kg da amostra.
 $\text{mgC} = (\text{Vb} - \text{Va}) \cdot \text{N HCl} \cdot 6$ (1), onde: Vb = volume de HCl, em ml, gasto na titulação da prova em branco; Va = volume de HCl, em ml, gasto na titulação da amostra; N HCl = normalidade do HCl.

Os valores observados na expressão (1), necessitam correções em função das características construtivas de cada aparelho e faixa de carbono em análise. Obtém-se pela queima de amostras padrão de frutose p.a. ou outro açúcar e, destina-se a corrigir erros oriundos da combustão incompleta (tempo de aquecimento da amostra), falha no arraste, absorção, etc.

Análises de regressão dos dados originais da Tabela 1, revelaram que a correção dos valores observados segue, de forma altamente significativa ($r^2 = 0,9961$), uma equação do-2º grau: $Y = 0,459 + 0,471X + 0,116 X^2$ (2), onde: Y = mg C corrigido; X = mg C observado na expressão (1).

O método foi aplicado em ensaios envolvendo o tratamento biológico anaeróbico de efluentes agroindustriais. As equações de regressão linear entre C volátil x DQO e C volátil x sólidos totais (permitindo correlações com sólidos dissolvidos e sólidos em suspensão, mediante o processamento preliminar das amostras), apresentaram coeficientes de regressão altamente significativos, como se segue:
 $Y = 1866,1912 + 2,2564 X$ ($r = 0,9862^{**}$), onde: Y = DQO, em mg O_2/l ; X = Carbono volátil, em mg C/l; $Y' = 0,39278 + 1,46866 X'$ ($r = 0,9655^{**}$), onde: Y' = Sólidos totais, em g/l; X' = Carbono volátil, em mg/l.