

**Experimentação em Sala de Aula e Meio Ambiente:****Determinação Simples de Oxigênio Dissolvido em Água**

**Luiz Henrique Ferreira, Daniela Gonçalves de Abreu, Yassuko Iamamoto  
e José Fernando de Andrade**

A concentração de oxigênio dissolvido (COD) na água é um parâmetro chave na determinação das características químicas e biológicas da água e também de sua corrosividade. Existem diversos métodos e também técnicas químicas refinadas para a determinação de COD. Entretanto, devido a fatores econômicos, os métodos conhecidos não são praticáveis nos programas oficiais de educação ambiental de escolas brasileiras de Ensino Médio. Neste artigo, um novo método experimental é apresentado para a determinação de COD nesses programas, usando materiais baratos e simples. A metodologia proposta é eficiente para a determinação semi-quantitativa de COD (erro relativo = 8,4%).

► Química Ambiental, Química no Ensino Médio, reações redox ◀

Recebido em 07/02/02, aceito em 13/01/04

32

**A** concentração de oxigênio dissolvido em água, conhecida por "COD", é um parâmetro importante para se analisar as características químicas e biológicas das águas potáveis e de rios e lagos. O oxigênio dissolvido (OD) em água pode ter origem tanto na fotossíntese da biota aquática como no processo de difusão que ocorre na interface ar-água e sua concentração pode variar em função da temperatura, salinidade e pressão. No geral, a solubilidade dos gases aumenta com o decréscimo de salinidade e temperatura. Assim, pode-se dizer que águas mais frias retêm mais oxigênio e que a água do mar contém menos OD que outras águas. A pressão parcial e o nível de saturação dos gases em água variam com a altitude. A solubilidade de um gás diminui com a diminuição da pressão (Smith, 1990; Boyer *et al.*, 1999; Hubertz e Cahoon, 1999).

O oxigênio é essencial à vida de vários organismos aquáticos. Alguns

desses organismos usam oxigênio para quebrar moléculas orgânicas de cadeia longa em moléculas ou íons menores e mais simples, como dióxido de carbono, água, fosfato e nitrato (Baird, 1997). Nesses processos, o oxigênio é removido do sistema aquático e pode ser repostado vindo da interface ar-água. O excesso de matéria orgânica nos sistemas aquáticos pode provocar uma séria diminuição do nível de OD e, conseqüentemente, a morte de peixes e outras espécies.

A Lei 9394/96, as Diretrizes Curriculares para os cursos de Química e os Parâmetros Curriculares para o Ensino Médio (PCNEM) recomendam que, no ensino de Química (Médio e Superior), devem ser tratadas, dentre outras, as questões ambientais e de saúde pública. Assim, a abordagem dos conceitos químicos envolvidos no

tratamento da água pode oferecer ao professor a oportunidade de contemplar a legislação, além de permitir a exploração de temas do cotidiano e a realização de atividades experimentais.

Alguns métodos de determinação do teor de oxigênio no ar têm sido relatados na literatura, inclusive com a utilização de materiais simples, como a palha-de-aço de uso doméstico (Birk e Lawson, 1999; Braathen, 2000). No

entanto, quando a determinação é feita em água, os vários métodos existentes, como, por exemplo, o método de Winkler (Stambuk-Giljanovic, 1999; Hendrikse *et al.*, 1999) e até tecnologias refinadas que se utilizam de sensores específicos para o oxigênio, não são viáveis para programas oficiais de Educação Ambiental desenvolvidos em escolas de nível médio, devido ao custo relativamente alto dos reagentes e/ou equipamentos necessários ou à utilização de sensores específicos. Também no Ensino Superior,

**A concentração de oxigênio dissolvido em água é um parâmetro importante para se analisar as características químicas e biológicas das águas potáveis e de rios e lagos**

A seção "Experimentação no ensino de Química" descreve experimentos cuja implementação e interpretação contribuem para a construção de conceitos científicos por parte dos alunos. Os materiais e reagentes usados são facilmente encontráveis, permitindo a realização dos experimentos em qualquer escola. Neste número a seção apresenta quatro artigos.

nem sempre a aplicação de tais métodos é possível nos laboratórios de ensino. Neste artigo, relatamos um método simples e barato para determinar COD em água, que pode ser aplicado tanto nos cursos superiores de Química como em escolas secundárias. O método consiste em utilizar pequenas porções de palha-de-aço de uso doméstico, garrafas PET e diferentes amostras de água (potável, rios, piscinas etc). Para verificar a exatidão do método proposto, alguns experimentos foram desenvolvidos em laboratório de pesquisa e a COD foi determinada usando um sensor específico para oxigênio como referência.

### Materiais e reagentes

- 3 garrafas PET de refrigerante de 2 L
- 3 pedaços de palha-de-aço usada em limpeza doméstica (Bombril® ou Assolan®)
- Água de torneira
- Papel de filtro (usado para coar café)
- Acetona comercial
- Bastão de vidro
- Estufa ou forno de fogão doméstico
- Balança de supermercado (com precisão de  $\pm 0,01$  g)

### Procedimento

Para a execução do experimento, deve-se pesar três pedaços de palha-de-aço de aproximadamente 1,5 g cada. Com o auxílio de um bastão de vidro, cada um dos três pedaços já pesados deve ser introduzido em uma garrafa PET devidamente identificada. Em seguida, abre-se a torneira de onde será coletada água, de forma que o fluxo de água que saia desta seja bem pequeno. As garrafas devem ser inclinadas ( $\sim 30^\circ$ ) com rela-

ção à torneira. O fluxo de água deve escoar pelas paredes da garrafa, de forma a evitar uma oxigenação da água nesta etapa. Após a coleta das amostras, as garrafas devem permanecer abertas por 15 minutos e depois fechadas e observadas por cinco dias. Passado este tempo, as garrafas devem ser abertas e o sólido marrom avermelhado (ferrugem) nelas contido deve ser recolhido por filtração. O papel de filtro deve ser previamente seco ( $110^\circ\text{C}$ , 1 h), esfriado à temperatura ambiente e pesado. O sólido deve ser lavado com acetona, a fim de facilitar a secagem. O sistema (papel + sólido) deve ser seco em estufa ( $110^\circ\text{C}$ , 1 h) e depois transferido para um dessecador. Caso se utilize forno caseiro em substituição à estufa, não use acetona em hipótese alguma. Determina-se a massa do sólido vermelho formado utilizando balança. O sistema (papel + ferrugem) à temperatura ambiente deve ser pesado e a massa de ferrugem determinada pela subtração da massa do papel filtro. Por meio da estequiometria da reação de formação da ferrugem, é possível calcular a COD na água das garrafas. Os resultados devem ser expressos nas unidades  $\text{mg L}^{-1}$ .

### Resultados e discussão

Os dados obtidos são apresentados na Tabela 1, que inclui também o resultado correspondente à avaliação da exatidão do método.

A formação de ferrugem ocorre em meio aeróbico e o ferro contido na palha-de-aço pode ser completamente convertido em óxido de ferro hidratado (chamado de ferrugem). Embora sua fórmula seja indefinida, pode ser escrita como  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde n depende das condições de formação do óxido.

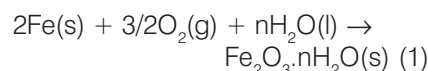
Tabela 1: Dados obtidos para a determinação de concentração de oxigênio dissolvido (COD) pelo método proposto e usando o sensor específico para oxigênio.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Sensor
$m_f$ / g	0,0557	0,0546	0,0560	—	—
COD / $\text{mg L}^{-1}$ *	7,97	7,82	8,02	$7,94 \pm 0,08$	7,32**
$E_r$ calculado / %	8,9	6,8	9,6	8,4	—

\*Calculada por estequiometria usando a reação de formação da ferrugem. \*\*COD determinada usando o sensor.  $m_f$ : massa de ferrugem formada.  $E_r$ : erro relativo.

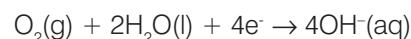
Antes das garrafas serem fechadas, a água estava totalmente transparente. Após oito horas, a água tornou-se amarela, evidenciando que a corrosão tinha se iniciado e o Fe(0) da palha-de-aço estava sendo oxidado a Fe(II), que difundiu-se na solução. Depois de cinco dias, observou-se a presença de um sólido marrom avermelhado nas garrafas.

A reação global do processo é:

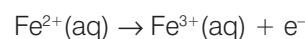
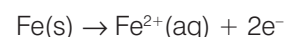


e ocorre em várias etapas (Kotz e Purcell, 1991). Em uma aproximação simples, para o mecanismo é suposta uma seqüência que envolve semireações redox e reações de precipitação e de formação da ferrugem:

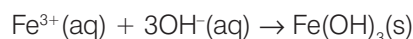
*redução:*



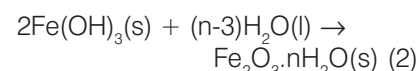
*oxidação:*



*precipitação:*

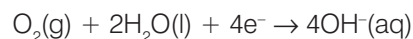


*formação de ferrugem:*

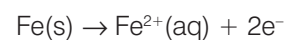


Outra possibilidade é a formação de  $\text{Fe(OH)}_2$ , com sua oxidação adicional anteriormente à formação da ferrugem:

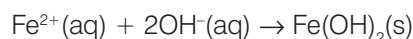
*redução:*



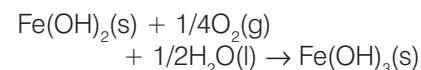
*oxidação:*



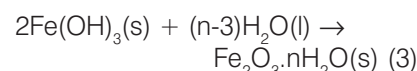
*precipitação:*



*oxidação adicional:*



*formação de ferrugem:*



Após cinco dias, constatou-se que a reação de formação de ferrugem é

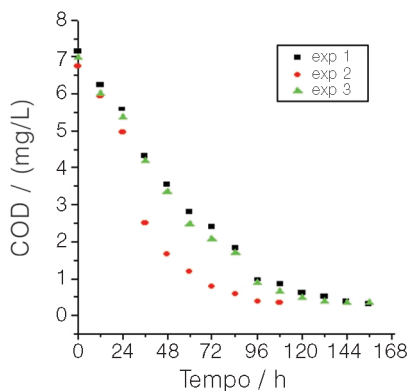
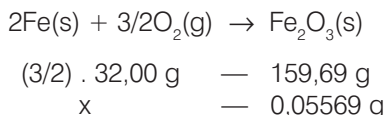


Figura 1: Determinação da concentração de oxigênio dissolvido em água potável.

completa e praticamente todo OD foi consumido, como mostra a Figura 1.

A COD pode ser determinada através da massa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  formada. Supondo-se que as águas de hidratação ( $n\text{H}_2\text{O}$ ) foram eliminadas no processo de secagem, realizado em estufa, a  $110^\circ\text{C}$  por 1 h, pode-se calcular a COD a partir da massa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtido usando-se a Equação 1. Por exemplo, para a amostra 1 na Tabela 1:



Portanto,  $x = 0,01674 \text{ g}$  ou  $16,74 \text{ mg}$  de OD contido na garrafa PET.

O volume da garrafa PET é  $2,10 \text{ L}$ . Então, haviam  $16,74 \text{ mg}$  de OD em  $2,10 \text{ L}$  de água. Para expressar o resultado como COD (em  $\text{mg L}^{-1}$ ), usa-se a relação:

$16,74 \text{ mg de O}_2$	—	$2,10 \text{ L}$
y	—	$1 \text{ L}$

Portanto,  $y = 7,97 \text{ mg}$  de OD por litro da amostra 1.

O valor médio de COD calculado pelo presente método foi de  $7,94 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo superior àquele obtido quando o sensor de oxigênio foi usado, com um erro relativo de  $8,4\%$ . Este valor relativamente elevado pode ser provavelmente associado à eliminação apenas parcial das águas de hidratação no processo de secagem [a determinação gravimétrica das águas de hidratação na ferrugem (Baccan *et al.*, 1999) indicou que as mesmas correspondiam a  $15,7\%$  da massa de ferrugem]. Pode-se concluir, assim,

que a presente metodologia é eficiente para determinar semi-quantitativamente a COD (erro =  $8,4\%$ ) em água, como experimento didático. Além disso, este experimento oferece ao professor uma boa discussão qualitativa sobre os fenômenos químicos em processos corrosivos.

A corrosão metálica é um problema de nossa sociedade moderna. Estima-se que as perdas econômicas devidas à corrosão possam representar de  $3\text{-}4\%$  do Produto Interno Bruto (PIB) de vários países (Solorza *et al.*, 1991; Arce *et al.*, 1991). Particularmente a abordagem desse aspecto seria uma oportunidade de trabalhar a tríade ciência – tecnologia – sociedade no ensino de Química. Vários outros conteúdos químicos podem ser também abordados, como: reações de oxidação-redução, evidências de transformações químicas e relações estequiométricas, além de tratamento e poluição das águas.

### Comentários sobre o experimento

1 - Depois de avaliar a exatidão do método, o experimento de determinação de COD foi aplicado em um mini-curso oferecido em uma escola pública de Ensino Médio de Ribeirão Preto (SP), sem o uso de sensor. Os estudantes obtiveram os seguintes resultados para a COD:  $14,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $9,02 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $12,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $16,8 \text{ mg L}^{-1}$ , a partir de diferentes fontes de água. Embora não se tenha utilizado o sensor nessas mesmas amostras, as diferenças observadas nos resultados podem ser atribuídas à diferentes COD nas mesmas, uma vez que foram utilizados diversos pontos de coleta. No entanto, destaca-se que, com a realização dessa atividade, vários conteúdos químicos puderam ser discutidos durante o mini-curso como, por exemplo, os citados anteriormente. Para facilitar a pesagem da massa de ferrugem em escolas de nível médio, pode-se usar garrafas de

$5 \text{ L}$ , com a utilização de uma massa proporcional de palha-de-aço ( $\sim 4,0 \text{ g}$ ).

A determinação da COD em águas naturais, tais como lagos, represas e córregos, seria interessante, pois possibilitaria avaliar os níveis de OD necessários aos processos químicos e bioquímicos para a manutenção das diversas espécies vivas.

2 - A Figura 2 ilustra as duas garrafas adicionais que foram preparadas e usadas como padrão. Uma das garrafas padrão, observada à direita na figura, teve a COD determinada imediatamente depois de ser completada com água de torneira, usando um sensor específico para oxigênio

(OD Microelectrode Array, YSI-95). Na segunda garrafa padrão (vista à esquerda), argônio foi borbulhado por 25 minutos para excluir o OD. Essas garrafas foram fechadas. Observa-se, na Figura 2, que na garrafa na



Figura 2: Na garrafa à esquerda (com borbulhamento de argônio) não houve formação significativa de ferrugem devido à redução no nível de OD. Na garrafa à direita, na qual não foi borbulhado argônio, nota-se significativa formação de ferrugem, indicando níveis altos de OD na amostra.

qual foi borbulhado argônio (à esquerda), a solução é bem mais clara e a formação de ferrugem não foi significativa, se comparada com a garrafa à direita (sem borbulhamento de argônio). Não foi detectado oxigênio dissolvido na garrafa à esquerda utilizando-se o sensor.

Para verificar se em sete dias a reação de formação de ferrugem é completa, o sensor de oxigênio foi adaptado à garrafa PET contendo água e palha-de-aço. Leituras do OD foram feitas em intervalos de 12 horas (Figura 1).

A composição química da água usada neste experimento foi (valores em mg L<sup>-1</sup>): Na<sup>+</sup> - ~1,77; Ca<sup>2+</sup> - ~2,72; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - ~3,8; Mg<sup>2+</sup> - ~1,48; K<sup>+</sup> - 0,11; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - ~0,80; carbono orgânico total - ~1,08; NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - traços; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - traços; Fe<sup>3+</sup> - traços; Cl<sup>-</sup> - ~0,5; F<sup>-</sup> - 0,8-2,6. Esses dados foram fornecidos pela Companhia Estadual de Tratamento de Esgoto e Saneamento Básico (CETESB).

## Conclusões

Os resultados obtidos mostram que é possível desenvolver a meto-

dologia proposta em escolas de Ensino Médio e em laboratórios de ensino dos cursos de Química universitários, por usar reagentes e equipamentos simples e baratos (água, palha-de-aço, garrafas de refrigerante e balança analítica ou menos precisa). Apesar do erro observado nas medidas de COD, constatou-se que, do ponto de vista didático, a realização do experimento permite que diversos aspectos da Química possam ser abordados, inclusive do ponto de vista analítico. Em relação à sua aplicabilidade no Ensino Médio, o método de Winkler e sensores específicos não são econômicos e praticáveis para a maioria das escolas.

## Agradecimento

À CETESB – Companhia Estadual de Tratamento de Esgoto e Saneamento Básico.

## Questões para discussão

1) Você conhece materiais substitutos para a palha-de-aço? Da composição química da palha-de-aço, qual elemento foi o mais importante na determinação da COD?

2) O sólido marrom avermelhado formado nas garrafas poderia ter se formado caso a água tivesse sido fervida anteriormente?

3) A COD nas águas varia com a temperatura. Essa afirmação poderia ser generalizada para outros gases?

4) Por que quando abrimos uma garrafa de refrigerante gelado observamos a formação de menos espuma?

5) O que aconteceria com a COD se adicionássemos sal de cozinha na água das garrafas?

**Luiz Henrique Ferreira** (ferreira@dq.ufscar.br), bacharel em Química e mestre em Química (Química Analítica) pela USP, doutor em Química (Físico-Química) pela Unicamp, é docente do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos. **Daniela Gonçalves de Abreu** (danielaga@ffclrp.usp.br), bacharel em Química, licenciada em Química, mestre em Química e doutora em Ciências pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP/USP), é química do Departamento de Química (DQ) da FFCLRP-USP. **Yassuko Iamamoto** (iamamoto@ffclrp.usp.br), graduada em Farmácia e Bioquímica pela Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, doutora em Ciências pelo Instituto de Química da USP, é docente do DQ-FFCLRP-USP. **José Fernando de Andrade** (jfdandra@usp.br), licenciado em Química pela FFCLRP/USP, doutor em Ciências (Química Analítica) pelo Instituto de Química da USP, é docente do DQ-FFCLRP-USP.

## Referências bibliográficas

ARCE, E.M.; RAMÍREZ, R.; CORTÉS, F. e IBÁÑEZ, J.G. Experimental demonstration of corrosion phenomena. Part II. Corrosion phenomena of steel in aqueous media. *J. Chem. Educ.*, v. 68, 351-352, 1991.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S. e BARONE, J.S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

BAIRD, C. *Environmental chemistry*. Nova Iorque: W.H. Freeman, 1997. cap. 9.

BRAATHEN, P.C. Determination of the oxygen content of air. *J. Chem. Educ.*, v. 77, p. 1410, 2000.

BIRK, J.P. e LAWSON, A.E. The persistence of the candle and cylinder misconception. *J. Chem. Educ.*, v. 76, p. 914-915, 1999.

BOYER, T.P.; CONKRIGHT, M. e LEVI-

TUS S. Seasonal variability of dissolved oxygen and percent oxygen saturation in the Atlantic and Pacific Oceans. *Deep-Sea Research*, v. 46, p. 1593-1613, 1999.

HENDRIKSE, J.; OLTHUIS, W. e BERGVELD, P. The (Mosfet)-M-E as an oxygen sensor: constant current potentiometry. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 59, p. 35-41, 1999.

HUBERTZ, E.D. e CAHOON, L.B. Short-term variability of water quality parameters in two shallow estuaries of North Carolina. *Estuaries*, v. 22, p. 814-823, 1999.

KOTZ, J.C. e PURCELL, K. F. *Chemistry and chemical reactivity*. Fort Worth: Saunders College Publishing, 1991.

SMITH, R.L. *Ecology and field biology*. 4ª ed. Nova Iorque: Harper Collins, 1990.

STAMBUK-GILJANOVIC, N. Water quality evaluation by index in Dalmatia. *Water Research*, v. 33, p. 3423-3440, 1999.

SOLORZA, O.; OLIVARES, L. e IBÁÑEZ, J.G. Experimental demonstration of cor-

rosion phenomena. *J. Chem. Educ.*, v. 68, p. 175-177, 1991.

## Para saber mais

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S. e BARONE, J.S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 3ª ed. São Paulo: Edgard Blücher/Ed. Unicamp, 2001.

OLIVEIRA BRETT, A.M. e BRETT, C.M.A. *Electroquímica: princípios, métodos e aplicações*. Coimbra: Almedina, 1996.

DENARO, A.R. *Fundamentos de Electroquímica*. Trad. de J.H. Maar. São Paulo: Edgard Blücher-Edusp, 1974.

GUIMARÃES, M. *Educação ambiental*. Papirus: Campinas, 2000.

NOAL, F.O.; REIGOTA, M. e BARCELOS, V.H.L. (Orgs.) *Tendências da Educação Ambiental Brasileira*. São Paulo: Cortez Editora, 1999.

**Abstract:** *Experimentation in the Classroom and the Environment: Simple Determination of Oxygen Dissolved in Water* – The concentration of oxygen dissolved (COD) in water is a key parameter in determining the chemical and biological characteristics of the water and also of its corrosiveness. There are several methods and also refined chemical techniques for the determination of COD. However, due to economic factors, the known methods are not practicable within the official programs of environmental education developed in Brazilian high schools. In this paper, a new experimental method to determine COD within these programs is reported, using inexpensive and simple materials. The proposed methodology is efficient for the semi-quantitative determination of COD (relative error = 8.4%).

**Keywords:** environmental chemistry, high-school chemistry, redox reactions