

AVALIAÇÃO DA ACURÁCIA DE DIVERSOS MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS VOLÁTEIS E ALCALINIDADE A BICARBONATO PARA MONITORAMENTO DE REATORES ANAERÓBIOS

EVALUATION OF THE ACCURACY OF SEVERAL METHODS FOR DETERMINATION OF VOLATILE FATTY ACIDS AND BICARBONATE ALKALINITY FOR THE MONITORING OF ANAEROBIC REACTORS

MARIA MAGDALENA FERREIRA RIBAS

Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos/USP

ELIZABETH DE MATTOS MORAES

Professora aposentada do Departamento de Química da Ufscar, bolsista do CNPq. Laboratório de Processos Biológicos da Escola de Engenharia de São Carlos/USP

EUGENIO FORESTI

Professor Titular do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos/USP

Código ABES 007/06 Recebido: 16/01/06 Aceito: 16/05/07

RESUMO

Sistemas de tratamento anaeróbios são sensíveis às mudanças de condições ambientais que influenciam no metabolismo dos microrganismos responsáveis pela estabilidade do processo. Os objetivos deste trabalho foram (i) avaliar a acurácia de métodos que determinam os parâmetros de controle ácidos graxos voláteis (AGV) e alcalinidade a bicarbonato (AB) em amostras preparadas com concentrações de 50 a 1000 mg/L e, (ii) verificar diferentes procedimentos de remoção de CO₂ formado durante titulação ácida das amostras. A partir do teste estatístico de Tukey aplicado aos resultados obtidos, observou-se que os métodos Kapp e DiLallo & Albertson com utilização de ultra-som para a remoção de CO₂ do meio líquido apresentaram os melhores resultados para AGV. Os métodos da Condutividade, Kapp e Jenkins se destacaram na determinação de AB.

PALAVRAS-CHAVE: Ácidos graxos voláteis, alcalinidade a bicarbonato, digestão anaeróbia, condutividade, parâmetros de monitoramento.

ABSTRACT

Anaerobic treatment systems are sensitive to the environmental condition changes. Such changes may have influence on the metabolism of the microorganisms responsible for the process stability. The aims of this work were (i) to evaluate the accuracy of methods to determine control parameters volatile fatty acids (VFA) and bicarbonate alkalinity (BA) in samples prepared with concentrations from 50 to 1000 mg/L and, (ii) to verify different procedures of the CO₂ removal formed during the acid titration of the samples. From the Tukey statistical test applied to the obtained results it was observed that the Kapp and DiLallo & Albertson methods using sonic equipment to remove CO₂ from the liquid presented better results for VFA. The Conductivity, Kapp and Jenkins methods were considered the most reliable for BA determination.

KEYWORDS: Volatile fatty acids, bicarbonate alkalinity, anaerobic digestion, conductivity, monitoring parameters.

INTRODUÇÃO

Os processos biológicos de digestão anaeróbia são utilizados em diversas estações de tratamento de águas residuárias agroindustriais e de esgotos domésticos. O processo de degradação anaeróbia é complexo, com formação de diversos produtos metabólicos intermediários que devem ser mantidos em equilíbrio dinâmico para evitar

comprometimento do sistema (Speece, 1996). A instabilidade do processo anaeróbio ocorre quando a velocidade de produção de ácidos for maior que seu consumo, acarretando queda do pH e inibição das atividades de arqueias metanogênicas sensíveis a mudanças nas condições ambientais.

Dessa forma, as medidas de alcalinidade a ácidos voláteis totais e a bicarbonato fornecem dados fun-

damentais para o monitoramento de sistemas anaeróbios. Diversos métodos podem ser utilizados para determinação desses parâmetros (Anderson & Yang, 1992; Buchauer, 1998; Cavalcanti & van Haandel, 2000; Jenkins et al, 1983; Moraes et al, 2001a; Moraes et al, 2001b, Ripley et al, 1986). Porém, em alguns casos, há incoerências ou divergências de resultados quando se empregam diferentes métodos para uma

mesma amostra, provocadas por baixas concentrações de substâncias alcalinas ou de sais de ácidos nas amostras, pelo grau de precisão, pela praticidade ou mesmo custo do método.

A determinação de ácidos por cromatografia é essencial quando se deseja comparar métodos, visto que a cromatografia tem grande acurácia, com recuperação de ácidos voláteis de 95 % (Jenkins et al, 1983), apesar de ser um método caro.

Até hoje, é muito utilizado o método titulométrico proposto por DiLallo & Albertson (1961), que recomenda a remoção de CO_2 pela fervura da amostra acidificada. Tal procedimento é considerado inapropriado por diversos fatores, tais como: a concentração do íon bicarbonato (HCO_3^-) pode ser afetada (Moraes et al, 2001a), os ácidos orgânicos são voláteis com pontos de ebulição em torno de 100°C (The Merck Index, 1996) e o tempo de resfriamento da amostra para se proceder a titulação subsequente é significativo (Anderson & Yang, 1992). Como procedimento alternativo, Moraes et al (2001a) sugeriram que a remoção de CO_2 fosse feita por *stripping*, com auxílio de ultra-som.

Outros métodos para determinação de ácidos voláteis de efluentes também foram avaliados por Buchauer (1998). O autor avaliou o método proposto por Moosbrugger e colaboradores em 1993 que prescreve adição de ácido desde o pH inicial até os seguintes valores de pH: 6,7; 5,9; 5,2 e, finalmente, 4,3. Avaliou também o método desenvolvido por Kapp, em 1984, que consiste na adição de solução de ácido forte, de normalidade conhecida, até três valores pH: ($\text{pH}_{\text{inicial}}$ até pH 5,0; pH 4,3 e pH 4,0). O autor concluiu que ambos os métodos têm o mesmo grau de acurácia e recomenda a utilização do método Kapp pela praticidade. A premissa básica desse método é que entre os valores de pH 5,0 e 4,0, exceto o sistema acetato/ácido acético, nenhum outro sistema ácido/base afeta o consumo de ácidos. Além disso, os valores de pKa dos ácidos acético, propiônico, butírico e valérico situam-se em torno de 4,75. O sistema considerado no método Kapp é o sistema carbonato ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$) com pKa de 6,3. Os sistemas $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ e $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ não afetam o método por terem pKa de 8,95 e 7,2, respectivamente. Portanto, os compostos de ácidos voláteis e car-

bônicos, como HCO_3^- e H_2CO_3 , são detectados por esse método.

O método condutimétrico proposto por Moraes et al (2001a) fundamenta-se no fato de que os ácidos orgânicos monopróticos formados em processos anaeróbios não são geradores de sais anfóteros ou seja, seus ânions não reagem com íons OH^- . A adição de NaOH, transforma íons HCO_3^- em CO_3^{2-} e H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} em PO_4^{3-} e, posteriormente, quando estiver em excesso, é também responsável pela variação da condutividade da amostra, tornando possível a quantificação da alcalinidade a bicarbonato pela titulação de um volume conhecido de amostra com solução padronizada de hidróxido de sódio. A condutividade elétrica lida é então corrigida, para suprimir a diluição provocada pela adição da solução titulante. Em seguida, constrói-se uma curva da condutividade elétrica contra o volume de solução titulante, que deve apresentar duas retas com inclinações distintas, sendo que a primeira está relacionada com a variação da condutividade elétrica da amostra pelas reações com os íons HCO_3^- e OH^- ($\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) e a segunda, representa o aumento da condutividade da amostra devido ao aumento da concentração do íon OH^- adicionado em excesso. O ponto de interseção das duas retas pode ser obtido igualando-se as equações e indica o valor do volume da solução padronizada de NaOH (V_{NaOH}) necessário para reagir com todo bicarbonato da amostra.

Como as análises de ácidos voláteis e alcalinidade a bicarbonato fazem parte da rotina em laboratório de monitoramento de processos anaeróbios, este trabalho foi proposto com a intenção de apontar um método cujo procedimento resulte em valores mais próximos da realidade. Os métodos que foram avaliados neste trabalho estão apresentados na Tabela 1.

Portanto, os objetivos deste trabalho foram: (i) avaliar a acurácia de alguns métodos práticos conhecidos e rotineiramente utilizados para determinação de ácidos graxos voláteis, (ii) avaliar a interferência da concentração de sais de ácidos voláteis ou bases nestes testes em amostras preparadas e, (iii) avaliar os métodos que determinam alcalinidade a bicarbonato, bem como outros procedimentos mais apropriados que a fervura para a remoção do CO_2 .

METODOLOGIA

Amostras

As amostras foram cuidadosamente preparadas para evitar presença de substâncias interferentes (fosfatos, silicato, sulfeto e amônio), simulando efluentes com diferentes concentrações de ácidos orgânicos e de bases. A alcalinidade resultante foi devida à adição dos sais de ácidos orgânicos mais comumente encontrados em reatores anaeróbios, como acetato, formiato e butirato, em iguais proporções e, na mesma solução, foi adicionado bicarbonato de sódio (NaHCO_3) de forma que a concentração de bicarbonato (HCO_3^-) fosse igual às concentrações dos sais orgânicos. Essas amostras foram compostas por soluções com concentrações teóricas (calculadas) de 50, 250, 500 e 1000 mg/L, tanto de HCO_3^- , como de sais de ácidos orgânicos (acético, propiônico e butírico), calculadas com base no ácido acético e no íon bicarbonato. Todas as análises titulométricas foram realizadas em triplicata.

Métodos e procedimentos avaliados

As amostras permaneceram em frascos fechados até a titulação para minimizar perdas de ácidos orgânicos (Buchauer, 1998). Durante a titulação, a amostra foi misturada constantemente por um agitador magnético e o pH medido ininterruptamente até os pontos de pH indicados em cada método. O medidor de pH foi calibrado antes das análises.

Os principais procedimentos adotados em cada método estão mostrados na Tabela 2. Alternativamente, foram avaliados outros procedimentos de expulsão de CO_2 em substituição à fervura (proposto inicialmente por DiLallo & Albertson, 1961): expulsão por aquecimento a 75°C por 3 minutos e pelo uso de ultra-som, por 10 minutos.

As médias obtidas em cada um dos diferentes métodos foram comparadas entre si utilizando-se o teste estatístico Tukey, com delineamento inteiramente casualizado e três repetições, considerando α de 0,05, pelo *software Estat*®.

Cálculos

As equações utilizadas para calcular os valores de ácidos graxos voláteis e

Tabela 1 – Métodos selecionados para avaliação da acurácia de determinações de ácidos voláteis totais e alcalinidade a bicarbonato

Referência	Determinações*	Titulação	Procedimentos	Considerações	Interferentes
MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS					
DiLallo & Albertson (1961)	AT, AAV, AB	Acidimétrica	pH _i → 4,0 → 3,3	AB (pH _i) vai a H ₂ CO ₃ + CO ₂ (pH 3,3), que devem ser removidos por fervura durante 2-9 min	Acetatos, propionatos, íon amônio e fosfatos
	AGV	Alcalimétrica	pH 3,3 → 4,0 → 7,0	pH 4,0-7,0 → 80% dos ácidos orgânicos (AAV)	H ₂ CO ₃ , CO ₂
Jenkins et al (1983)	AP, AB	Acidimétrica	pH _i → 5,75	A pH 5,75, 80% da capacidade tampão de HCO ₃ ⁻ está entre 5,3-7,3	-
Kapp (1984) apud Buchauer (1998)	AT, AAV, AB e AGV	Acidimétrica	pH 5,0 → 4,3 → 4,0	pH 5,0-4,0 → presença de ácidos orgânicos (acético) e HCO ₃ ⁻ /CO ₂	NH ₃ /NH ₄ ⁺ , H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻
MÉTODO CONDUTIMÉTRICO					
Moraes et al (2001a)	AT, AB AAV	Acidimétrica Alcalimétrica	Condutividade elétrica e volume titulado de NaOH (determina AB) ou de H ₂ SO ₄ (determina AGV)	Curva com duas inclinações: a 1 ^a refere-se aos íons HCO ₃ ⁻ e OH ⁻ , a 2 ^a ao OH ⁻ , e a interseção ao V _{NaOH} que reage com todo bicarbonato	Íons HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , silicatos, HS ⁻ e NH ₄ ⁺
MÉTODO CROMATOGRÁFICO					
Moraes et al (2001b)	Ácidos orgânicos (fórmico, acético, propiônico, isobutírico, butírico, isovalérico, valérico e capríco)		Cromatógrafo HPLC- “ <i>High Performance Liquid Chromatography</i> ”, coluna de troca iônica, Aminex HPX 87H (300 x 7.8 mm); eluente: sol. de ácido sulfúrico 0,005 M, fluxo 0,5 mL/min.; temperatura do forno: 45°C; detector de UV a 205 nm.		

* AT – Alcalinidade Total, AAV – Alcalinidade a Ácidos Voláteis, AB – Alcalinidade a Bicarbonato, AP – Alcalinidade Parcial, AGV – Ácidos Graxos Voláteis.

Tabela 2 – Métodos avaliados para determinação de alcalinidade a ácidos voláteis e alcalinidade a bicarbonato

Método	Análise	Referência
CROM	Ácidos orgânicos	Moraes et al (2001b)
D&AF	AGV, AB	DiLallo & Albertson (1961)
D&AA		
D&AU		
D&AM	AGV, AB	DiLallo & Albertson (1961), Cavalcanti & van Haandel (2000)
KAPP	AGV, AB	Kapp (1984) apud Buchauer (1998)
COND	AB	Moraes et al (2001a)
JENK	AB	Jenkins et al (1983), Ripley et al (1986)

*Os cálculos do método DiLallo & Albertson (1961) modificado também foram aplicados para os três procedimentos de remoção de CO₂ (fervura, aquecimento e ultra-som).

alcalinidade a bicarbonato dos métodos avaliados e algumas explicações pertinentes estão apresentadas a seguir.

DiLallo & Albertson (1961)

$$AT = \frac{N_{AC} \times V_{AC} \times 50.000}{V_{AM}} \quad (1)$$

$$AAV = \frac{(N_{BASE} \times V_{BASE}) \times 50.000}{V_{AM}} \quad (2)$$

$$AB = AT - AAV \quad (3)$$

$$AGV = \frac{(N_{BASE} \times V_{BASE}) \times 60000}{V_{AM}} \quad (4)$$

Onde: AT, AAV e AB são expressas em mgCaCO₃/L e AGV é expresso em mgCH₃COOH/L; N_{AC} e N_{BASE} – normalidades do ácido e da base, respectivamente; V_{AC} – volume de solução de ácido sulfúrico gasto para titular a amostra do pH inicial apH 4,3 (mL), V_{AM} – volume da amostra (mL); V_{BASE} – volume de solução de hidróxido de sódio gasto para titular a amostra do pH 4,0 a 7,0.

DiLallo & Albertson (1961) modificado

A alcalinidade total do sistema se refere à soma da alcalinidade a bicarbonato e da alcalinidade a ácidos voláteis totais:

$$AT = AB + 0,85 \times 0,833 \times AGV \quad (5)$$

Onde: 0,85 é o fator que considera que até pH 4,0, apenas 85 % dos ácidos voláteis totais são detectados, e 0,833 é o fator de conversão de alcalinidade a ácidos voláteis (como CH₃COOH) equivalente à alcalinidade a CaCO₃.

Assim, as equações envolvidas são:

$$AT - AB = 0,71 \times AAV \quad (6)$$

$$AAV = AT - AB \quad (7)$$

$$AV = AGV = 1,41 \times AAV \quad (8)$$

Onde: AGV é expresso em mgCH₃COOH/L.

Jenkins et al (1983)

$$AB = 1,25 \times AP \quad (9)$$

$$AP = \frac{(N_{AC} \times V_{AC}) \times 50000}{V_{AM}} \quad (10)$$

Onde: V_{ac(5,75)} – volume de ácido gasto para titular do pH inicial até pH 5,75; 1,25 é fator de correção que considera que 80 % da massa de bicarbonato presente se convertem a CO₂ a pH 5,75 durante a titulação ácida e uma margem de erro de 5%.

Kapp (1984)

As equações envolvidas no método Kapp, citadas por Cavalcanti & van Haandel (2000) são:

$$AGV = \left[\frac{131340 \times N_{AC} \times V_{AC}^{1,5} - 4h}{V_{AM}} \right] - (0,061 \times AT) - 10,9 \quad (11)$$

$$AAV = 0,6 \times AGV \times \frac{50}{60} = 0,5 \times AGV \quad (12)$$

$$AT = \frac{V_{AC(4,3)} \times 50000 \times N_{AC}}{V_{AM}} \quad (13)$$

$$AB = AT - AAV \quad (14)$$

Onde: AGV é expresso em mg CH₃COOH/L e AAV, AT e AB são expressas em mg CaCO₃/L; V_{ac(5-4)} – volume de solução de ácido usada para titular de pH 5,0 a 4,0; V_{ac(4,3)} – volume usado para titular a amostra do pH inicial até pH 4,3; e considera-se que a AAV corresponde a 60 % da concentração de AGV.

Condutimétrico

$$AB = 61000 \times \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{V_{AM}} \quad (15)$$

Onde: AB e AT são expressas em mg HCO₃⁻/L; V_{NaOH} é o volume da solução de NaOH necessário para reagir com todo bicarbonato da amostra, obtido pela interseção das duas retas de condutividades corrigidas obtidas durante a titulação de volume conhecido da amostra (V_{AM}).

Para converter valores expressos em mg CaCO₃ em mg HCO₃⁻, multiplicaram-se os valores obtidos por um fator de conversão de 1,22 (61/50) baseado na relação de massas equivalentes. Para converter valores expressos em mg HCO₃⁻, como o método da condutividade, em mg CaCO₃, o fator foi de 0,82 (50/61).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 3 apresenta os resultados médios das análises de alcalinidade a ácidos voláteis de cada uma das concentrações avaliadas pelos diferentes métodos.

A Tabela 4 apresenta os resultados médios das análises de alcalinidade a bicarbonato para cada concentração avaliada pelos métodos.

Observando-se os resultados apresentados (Tabela 3 e Figura 1), pode-se inferir que praticamente todos os procedimentos utilizados para expulsar

CO₂ no método DiLallo & Albertson apresentaram diferença significativa ao nível de significância de 5 % (α = 0,05). Depois da cromatografia, o método Kapp se destacou na determinação de ácidos voláteis das amostras com concentrações teóricas de 50, 500 e 1000 mg/L (representadas pelas linhas tracejadas nos gráficos) com recuperação de 42,6, 412,6 e 777,6 mg/L, respectivamente. O método D&AU* se destacou nas determinações das amostras com 250 e 1000 mg/L, recuperando 257,6 e 849,2 mg/L, respectivamente. Em geral, observou-se que os demais métodos subestimaram os valores, exceto os métodos D&AU e D&AU* para a concentração de 50 mg/L que superestimaram os resultados.

Quanto à determinação de alcalinidade a bicarbonato (Tabela 4) em amostras de 250 mg/L (Figura 2b), os métodos que apresentaram resultados próximos dos teóricos foram condutividade, Jenkins e Kapp. Para amostras com mais de 500 mg/L (Figura 2c), destacaram-se os métodos da condutividade, Kapp e Jenkins.

O método Kapp também foi avaliado por Cavalcanti & van Haandel (2000), que observaram que o método apresentou uma recuperação de ácidos orgânicos voláteis significativamente maior, dentro de um nível de significância de α = 0,05, comparado com o método de DiLallo & Albertson (1961), além de ser simples e demandar menor tempo de execução.

Na Figura 2 estão apresentados os resultados de AB para soluções de diferentes concentrações de alcalinidade a bicarbonato, 50, 250, 500 e 1000 mg/L.

Deve-se considerar que as amostras analisadas neste trabalho foram preparadas para simular efluentes de reatores anaeróbios. Assim, amostras reais devem ser avaliadas, pois podem conter outras substâncias que interferem nas determinações. Dependendo da composição da água residuária, um método pode ser mais adequado que outro.

CONCLUSÕES

Com base na comparação dos resultados pelo teste de Tukey, ao nível de significância α de 0,05, constatou-se que os métodos que apresentaram melhores resultados, comparados aos valores de ácidos obtidos por cromatografia, foram o Kapp (exceto para 250 mg/L) e o D&AU* (exceto para

Tabela 3 – Concentração média de três repetições e desvios padrões de sais de ácidos graxos voláteis obtidos pelos métodos avaliados, em diferentes concentrações de alcalinidade

Métodos	Ácidos Graxos Voláteis ± Desvio Padrão			
	50 mg/L	250 mg/L	500 mg/L	1000 mg/L
D&AA	28,4 ± 6,7 C	140,3 ± 6,5 DE	291,0 ± 14,5 CD	592,4 ± 31,6 FG
D&AA*	33,4 ± 7,9 BC	164,9 ± 7,6 C	341,9 ± 17,0 BC	696,0 ± 37,1 DE
D&AF	36,0 ± 3,1 BC	130,0 ± 3,0 EF	225,3 ± 10,4 D	538,3 ± 13,1 G
D&AF*	42,3 ± 3,6 B	152,7 ± 3,6 CD	331,0 ± 15,3 BCD	632,6 ± 15,4 EF
D&AU	58,6 ± 3,5 A	131,5 ± 6,9 EF	291,6 ± 68,8 CD	722,8 ± 23,3 CD
D&AU*	68,9 ± 4,1 A	257,6 ± 13,5 A	342,6 ± 80,9 BC	849,2 ± 27,4 B
Kapp	42,6 ± 1,8 B	113,0 ± 1,8 F	412,6 ± 8,4 B	777,6 ± 29,8 C
CROM	42,7 B	217,7 B	608,0 A	1180,0 A

Médias comparadas em cada coluna seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes de acordo com o Teste de Tukey ($P < 0,05$). Exemplo: D&AU não difere estatisticamente ao nível de 5 % de D&AU* para concentração de 50 mg/L.
*DiLallo e Albertson (1961) Modificado quanto aos cálculos.

Tabela 4 – Concentração média de três repetições e desvios padrões de alcalinidade a bicarbonato, em diferentes concentrações de alcalinidade

Métodos	Alcalinidade a bicarbonato ± desvio padrão							
	mg CaCO ₃ /L				Equivalência em mg HCO ₃ ⁻ /L			
	50 mg/L	250 mg/L	500 mg/L	1000 mg/L	50 mg/L	250 mg/L	500 mg/L	1000 mg/L
D&AA	29,8±5	148,5±4	287,8±6	594,4±27	36,4±6 BC	181,2±5 BC	351,0±7 BC	725,1±34 C
D&AF	22,2±4	131,8±5	302,8±14	644,2±3	27,1±3 C	160,8±6 C	369,4±17 BC	786,0±4 BC
D&AU	6,5±3	89,5±8	226,0±71	512,4±32	7,9±4 D	109,2±9 D	326,1±2 C	625,1±40 D
Kapp	36,0±2	103,7±3	341,1±10	709,6±15	43,8±2 B	126,5±4 D	416,1±13 AB	865,6±18 B
COND	50,7±4	213,7±17	424,2±25	819,7±52	61,8±5 A	260,7±20 A	517,4±30 A	1000±64 A
JENK	35,1±8	168,5±9	339,6±9	720,3±12	42,9±10 B	205,6±11 B	414,3±11 AB	878,8±15 B

Médias comparadas em cada coluna seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes de acordo com o Teste de Tukey ($P < 0,05$). Exemplo: D&AF difere estatisticamente ao nível de 5 % de D&AU para concentração de 50 mg/L.

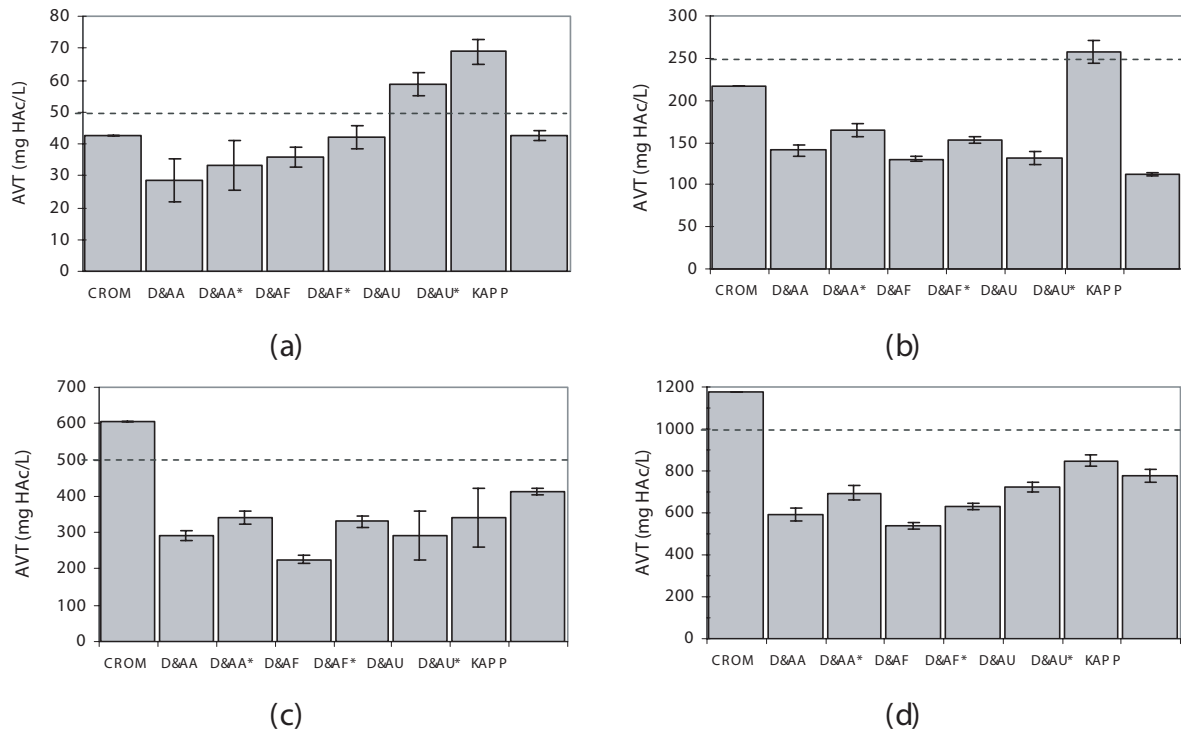


Figura 1 – Ácidos voláteis (expressos como mg CH₃COOH/L) determinados por diversos métodos em amostras com (a) 50 mg/L, (b) 250 mg/L, (c) 500 mg/L e (d) 1000 mg/L

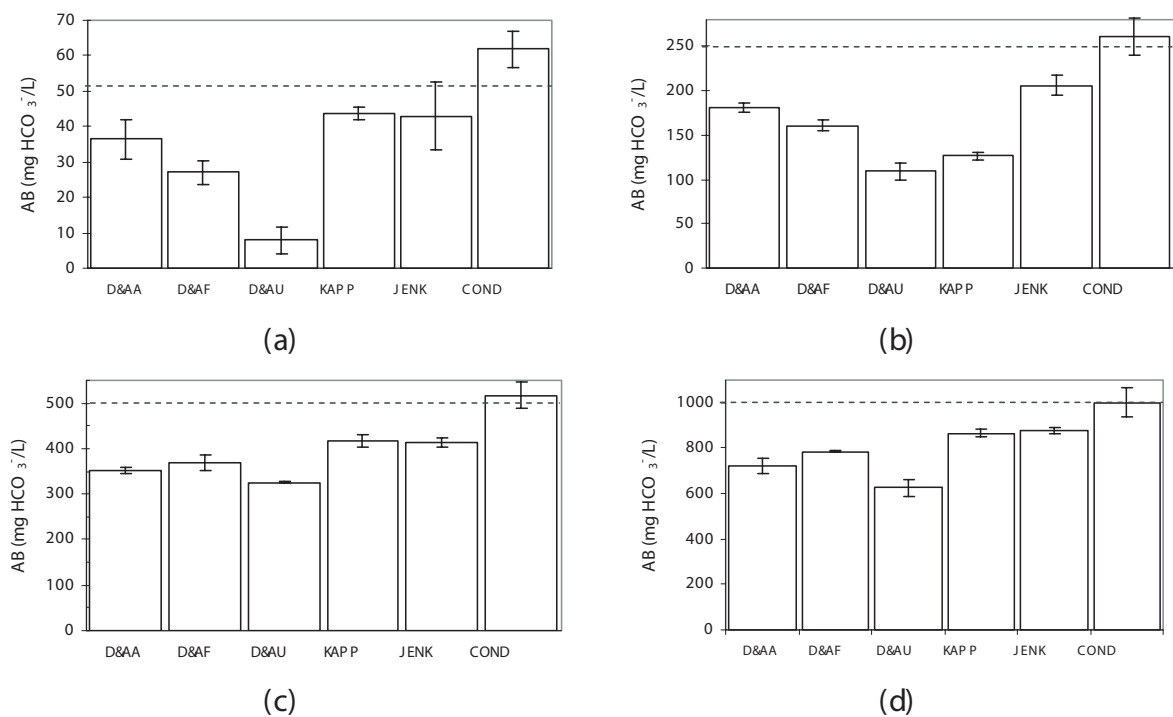


Figura 2 – Concentração de AB determinados por diversos métodos em amostras contendo (a) 50mg/L, (b) 250 mg/L, (c) 500 mg/L e (d) 1000 mg/L, expressos como mg HCO₃⁻/L

500 mg/L). O método Kapp também se destacou para a determinação de alcalinidade a bicarbonato, assim como o método proposto por Jenkins et al (1983).

O método condutimétrico é bastante promissor, pois se mostrou adequado para amostras contendo concentrações superiores a 250 mg HCO₃⁻/L, devendo ser mais bem avaliado para outros tipos de amostras reais e quanto à alcalinidade a sais de ácidos voláteis.

REFERÊNCIAS

- ANDERSON, G.K.; YANG, G. *Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration*. Water Environment Research, v. 64, n.1, p. 53-59. 1992.
- BUCHAUER, K. *A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to waste-water and sludge treatment process*. Water SA, v.24, n. 1, p. 49-56. 1998.
- CAVALCANTI, P.F.F.; VAN HAANDEL, A. *Comparação entre os métodos titrimétricos Kapp e DiLallo para determinação da alcalinidade e AGV*. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 5, n. 1, p. 47-52. 2000.
- DILALLO, R., ALBERTON, O.E. *Volatile acids by direct titration*. Journal of water pollution control federation, v. 33, n.4, p. 356-356. 1961.
- JENKINS, S.R.; MORGAN, J.M.; SAWYER, C.L. *Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration*. Journal of water pollution control federation, v.55, n.5, p. 448-453. 1983.
- MORAES, E. M. et al. *Determinação das alcalinidades real e total em amostras de reatores anaeróbios por titulações condutimétricas*. In: Chernicharo, C.A.L. (coord.). Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: aspectos metodológicos. Belo Horizonte: Prosab. p. 19-23. (2001a).
- MORAES, E. M. et al. *Determinação de ácidos voláteis por cromatografia gasosa em efluentes de reatores anaeróbios*. In: Chernicharo, C.A.L. (coord.). Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: aspectos metodológicos. Belo Horizonte: Prosab. p. 35-39. (2001b).
- RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. *Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes*. Journal of water pollution control federation, v. 58, n.5, p. 406-411. 1986.
- SPEECE, R.E. *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment*. Ed. Archae Press, Nashville, 394p. 1996.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER 19th ed. American Public Health Association/ American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA. 1995.
- THE MERCK INDEX. *An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. Twelfth edition. Susan Budagvari (Editor). Published by Merck research Laboratories division of MERCK & CO., Inc. Whitehouse Station, NJ, 1741p. 1996.

Endereço para correspondência:

Maria Magdalena Ferreira Ribas
Escola de Engenharia de São Carlos - USP
Departamento de Hidráulica e Saneamento
Avenida Trabalhador São-Carlense, 400
13566-590 São Carlos - SP - Brasil
E-mail: m2fribas@yahoo.com.br