

**CURSO: “QUALIDADE DAS
ÁGUAS E POLUIÇÃO:
ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS”**

AULA 10
**OXIGÊNIO DISSOLVIDO E MATÉRIA ORGÂNICA EM
ÁGUAS**

Prof. Dr. Roque Passos Piveli

AULA 10 - OXIGÊNIO DISSOLVIDO E MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS

1. Oxigênio Dissolvido em Águas

1.1. Fontes de oxigênio nas águas

O oxigênio se dissolve nas águas naturais proveniente da atmosfera, devido à diferença de pressão parcial. Este mecanismo é regido pela Lei de Henry, que define a concentração de saturação de um gás na água, em função da temperatura:

$$C_{SAT} = \alpha \cdot p_{gás}$$

onde α é uma constante que varia inversamente proporcional à temperatura e $p_{gás}$ é a pressão exercida pelo gás sobre a superfície do líquido. No caso do oxigênio, considerando-se como constituinte de 21% da atmosfera, pela lei de Dalton, exerce uma pressão de 0,21 atm. Para 20°C, por exemplo, α é igual a 43,9 e portanto a concentração de saturação de oxigênio em uma água superficial é igual a $43,9 \times 0,21 = 9,2$ mg/L.

É muito comum em livros de química, a apresentação de tabelas de concentrações de saturação de oxigênio em função da temperatura, da pressão e da salinidade da água. Na tabela 1, apresentam-se alguns valores para a pressão de 760 mmHg:

Tabela 1: Concentração de saturação de oxigênio dissolvido em águas em função da temperatura e salinidade. FONTE: AGUDO (1)

T°C	CONCENTRAÇÃO DE NaCl (mg/L)		
	0	10.000	20.000
5	12,8	11,4	10,0
10	11,3	10,1	9,0
15	10,2	9,1	8,1
20	9,2	8,3	7,4
25	8,4	7,6	6,7
30	7,6	6,9	6,1

A taxa de reintrodução de oxigênio dissolvido em águas naturais através da superfície, depende das características hidráulicas e é proporcional à velocidade, sendo que a taxa de reaeração superficial em uma cascata é maior do que a de um rio de velocidade normal, que por sua vez apresenta taxa superior à de uma represa, onde a velocidade normalmente é bastante baixa.

Outra fonte importante de oxigênio nas águas é a fotossíntese de algas.

Este fenômeno ocorre em maior extensão em águas poluídas ou, mais propriamente, em águas eutrofizadas, ou seja, aquelas em que a decomposição dos compostos orgânicos lançados levou à liberação de sais minerais no meio, especialmente os de nitrogênio e fósforo que são utilizados como nutrientes pelas algas.

Esta fonte não é muito significativa nos trechos iniciais de rios à jusante de fortes lançamentos de esgotos. A turbidez e a cor elevadas dificultam a penetração dos raios solares e apenas poucas espécies resistentes às condições severas de poluição conseguem sobreviver. A contribuição fotossintética de oxigênio só é expressiva após grande parte da atividade bacteriana na decomposição de matéria orgânica ter ocorrido, bem como após terem se desenvolvido também os protozoários que, além de decompositores, consomem bactérias clarificando as águas e permitindo a penetração de luz.

Este efeito pode “mascarar” a avaliação do grau de poluição de uma água, quando se toma por base apenas a concentração de oxigênio dissolvido. Sob este aspecto, águas poluídas são aquelas que apresentam baixa concentração de oxigênio dissolvido (devido ao seu consumo na decomposição de compostos orgânicos), enquanto que as águas limpas apresentam concentrações de oxigênio dissolvido elevadas, chegando até a um pouco abaixo da concentração de saturação. No entanto, uma água eutrofizada pode apresentar concentrações de oxigênio bem superiores a 10 mg/L, mesmo em temperaturas superiores a 20°C, caracterizando uma situação de supersaturação. Isto ocorre principalmente em lagos de baixa velocidade, onde chegam a se formar crostas verdes de algas à superfície.

Nas lagoas de estabilização fotossintéticas, usadas para o tratamento de esgotos, recorre-se a esta fonte natural de oxigênio para a decomposição da matéria orgânica pelos microrganismos heterotróficos que, por sua vez, produzem gás carbônico que é matéria prima para o processo fotossintético. Esta simbiose pode ser representada pelo esquema da figura 1:

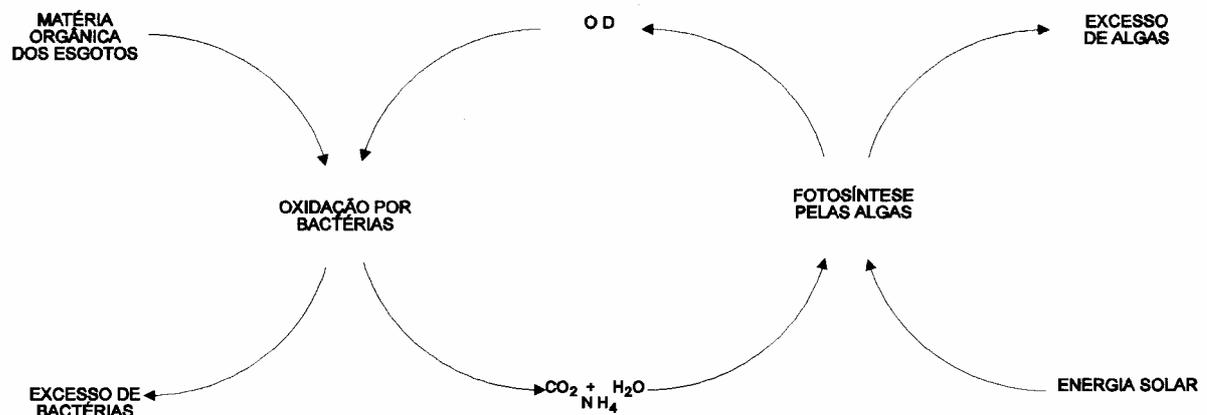


Figura 1: Simbiose entre bactérias e algas em lagoas de estabilização. FONTE: JORDÃO & PESSOA (10).

Existem outros processos de tratamento de esgotos em que a aeração do meio é feita artificialmente, empregando-se aeradores superficiais eletro-mecânicos ou máquinas sopradoras de ar em tubulações contendo difusores para a redução do tamanho das bolhas. Novos sistemas de aeração vêm sendo continuamente desenvolvidos. São utilizados também processos em que, ao invés de aeração, introduz-se oxigênio puro diretamente no reator biológico.

1.2. Importância nos estudos de controle de qualidade das águas

O oxigênio dissolvido é o elemento principal no metabolismo dos microrganismos aeróbios que habitam as águas naturais ou os reatores para tratamento biológico de esgotos. Nas águas naturais, o oxigênio é indispensável também para outros seres vivos, especialmente os peixes, onde a maioria das espécies não resiste a concentrações de oxigênio dissolvido na água inferiores a 4,0 mg/L. É, portanto, um parâmetro de extrema relevância na legislação de classificação das águas naturais, bem como na composição de índices de qualidade de águas (IQAs). No IQA utilizado no Estado de São Paulo pela CETESB, a concentração de oxigênio dissolvido é um parâmetro que recebe uma das maiores ponderações.

A concentração de oxigênio dissolvido é também o parâmetro fundamental nos modelos de autodepuração natural das águas. Nestes modelos, são balanceadas as entradas e saídas de oxigênio em função do tempo nas massas líquidas, de modo a prever-se sua concentração em seus diversos pontos, o que pode ser utilizado, por exemplo, para se estimar as eficiências necessárias na remoção de constituintes orgânicos biodegradáveis pelas estações de tratamento de esgotos a serem construídas.

A determinação da concentração de oxigênio dissolvido em águas é também imprescindível para o desenvolvimento da análise da DBO, demanda bioquímica de oxigênio, que representa o potencial de matéria orgânica biodegradável nas águas naturais ou em esgotos sanitários e muitos efluentes industriais. Em última instância, este teste bioquímico empírico se baseia na diferença de concentrações de oxigênio dissolvido em amostras integrais ou diluídas, durante um período de incubação de 5 dias a 20°C. O que se “mede” de fato nesta análise é a concentração de oxigênio dissolvido antes e depois do período de incubação.

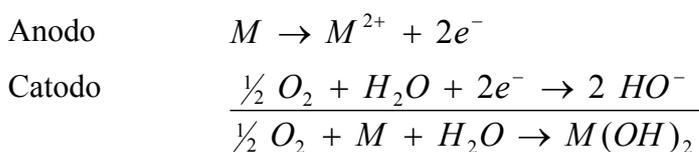
Nos reatores anaeróbios de tratamento de esgotos ou lodos, o oxigênio dissolvido na água exerce efeito tóxico sobre as metanobactérias, devendo ser evitado. Isto faz com que a maioria dos reatores seja fechada. Também as elevadas cargas orgânicas aplicadas garantem condições de anaerobiose. Em reatores que utilizam meio suporte inerte inserido artificialmente para a formação de “películas biológicas” ou “biofilmes” e nos reatores com mantos de lodo, onde se formam grânulos, estas estruturas naturais do próprio processo de tratamento dificultam a entrada de oxigênio.

1.3. Determinação da concentração de oxigênio dissolvido em águas

Para a determinação da concentração de oxigênio dissolvido em águas são disponíveis o método eletrométrico e o método químico. No método eletrométrico, empregam-se aparelhos chamados de oxímetros ou medidores de OD, em que a sonda do eletrodo possui uma membrana que adsorve seletivamente o oxigênio, tendo por base o seu raio de difusão molecular. Estes aparelhos precisam ser calibrados antes do uso, empregando-se solução de sulfito de sódio para a calibração do OD zero e água aerada e refrigerada para a calibração do valor de saturação. Apesar da simplicidade, uma vez que basta calibrar o aparelho e executar a medição direta, ocorrem frequentemente

problemas de descalibração ou de perfuração ou desativação da membrana, o que leva a resultados não confiáveis, especialmente em situações de campo. Portanto, deve-se tomar cuidado em seu uso, devendo-se frequentemente comparar-se os resultados com os obtidos pelo método químico.

Nestes aparelhos, dois eletrodos metálicos são mergulhados em um eletrólito contido em uma membrana seletiva. A membrana impede a passagem de água e de sólidos dissolvidos, sendo que o oxigênio e outros gases se difundem através dela. Sob a ação de uma diferença de potencial entre os eletrodos e na presença de oxigênio no eletrólito, ocorre a seguinte reação:



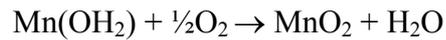
A intensidade da corrente elétrica gerada é proporcional à concentração de oxigênio dissolvido dentro da membrana que, por sua vez, é proporcional ao OD da amostra onde o sensor encontra-se mergulhado.

Há a necessidade de correção dos resultados em função da temperatura, que influencia na permeabilidade da membrana.

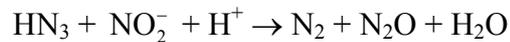
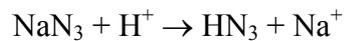
Outro fator que pode influenciar a leitura é o esgotamento do oxigênio da amostra na camada imediatamente em contato com a sonda. Alguns sensores vêm equipados com um pequeno vibrador que faz circular a amostra junto à membrana.

O método químico utilizado é o conhecido método de Winkler modificado pela azida de sódio, que compreende diversas fases. A primeira delas é a fixação do oxigênio dissolvido da amostra, que deve ser feita imediatamente após a coleta, para evitar alterações na concentração. As amostras de água da superfície devem ser retiradas através de imersão cautelosa do frasco (utilizam-se frascos de vidro de 300 mL com tampa esmerilhada e selo de água no gargalo), para evitar borbulhamento. As amostras em profundidade são coletadas usando-se amostradores especiais. Após a coleta, são adicionadas à amostra as soluções de sulfato manganoso, $MnSO_4$, e a solução álcali-iodeto-azida, que contém hidróxido de sódio, NaOH, iodeto de sódio, NaI, e a azida sódica, NaN_3 .

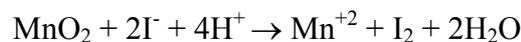
A fixação do oxigênio dissolvido ocorre através da formação de óxido de manganês, segundo a reação:



Nesta etapa ocorre intensa floculação da amostra. A azida de sódio é utilizada para a remoção da interferência de nitritos, que pode ser representada por:



A segunda fase é a liberação de iodo, que ocorre após a adição de ácido sulfúrico concentrado, que provoca a ruptura dos flocos e o desenvolvimento de uma coloração amarelada, cuja intensidade é proporcional à concentração de oxigênio dissolvido presente inicialmente na amostra. Esta reação pode ser expressa por:



Note-se que o íon iodeto é oxidado a iodo molecular, proporcionalmente à quantidade de óxido de manganês que, por sua vez, é proporcional à concentração de oxigênio dissolvido na amostra, conforme mostrado na reação de fixação.

A fase final da análise é a titulação do iodo liberado com tiosulfato de sódio (iodometria). Esta reação pode ser representada por:



O indicador desta reação é uma solução de amido, com viragem de azul para incolor.

Os resultados são expressos finalmente em termos de mgO_2/L , utilizando-se o equivalente-grama do oxigênio (em mg), ou seja:

$$\text{mg} / \text{L} \text{ O}_2 = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 8000}{V_{\text{AMOSTRA}}}$$

Utilizando-se o tiosulfato 0,025N e titulando-se 100 mL de amostra, tem-se:

$$\text{mg} / \text{L} \text{ O}_2 = \frac{0,025 \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 8.000}{100} = 2 \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

Infelizmente, o método químico perde um pouco a sua precisão quando se trata de uma aplicação importante no campo do tratamento de esgotos, que é a determinação da concentração de oxigênio dissolvido em tanques de aeração (processo de lodos ativados). Por se tratar de lodo biológico concentrado, há a necessidade de se

inativar a atividade dos microrganismos, empregando-se para este caso a modificação do ácido sulfâmico, apresentada no “Standard Methods”. Mas após a inativação há a necessidade de sifonamento de um frasco para outro do líquido decantado, para a continuidade do método analítico, o que aumenta a imprecisão.

2. Matéria Orgânica em Águas

2.1. Fontes de matéria orgânica nas águas naturais

A principal fonte de matéria orgânica nas águas naturais é, sem dúvida, a descarga de esgotos sanitários. No Brasil, a grande maioria dos municípios não possui sistema de tratamento de esgotos.

Em um esgoto predominantemente doméstico, 75% dos sólidos em suspensão e 40% dos sólidos dissolvidos são de natureza orgânica. Estes compostos são constituídos principalmente de carbono, hidrogênio e oxigênio, além de outros elementos como nitrogênio, fósforo, enxofre, ferro, etc. Os principais grupos de substâncias orgânicas encontradas nos esgotos são carboidratos (25 a 50%), proteínas (40 a 60%) e óleos e graxas (10%). Outros compostos orgânicos sintéticos são encontrados em menor quantidade como detergentes, pesticidas, fenóis, etc. (Metcalf & Eddy, 1991).

As proteínas são os principais constituintes do organismo animal, ocorrendo em menor extensão nas plantas. Todos os gêneros alimentícios naturais (animais ou vegetais) contêm proteínas. Elas são estruturalmente complexas e instáveis, estando sujeitas a diversas formas de decomposição. Existem proteínas solúveis e insolúveis na água. São formadas quimicamente pela ligação de um grande número de aminoácidos, resultando em pesos moleculares que variam de 20 mil a 20 milhões de gramas. Todas as proteínas contêm carbono, hidrogênio e oxigênio, mas distinguem-se por apresentarem cerca de 16% de nitrogênio e constituem, conjuntamente com a uréia, as principais fontes de nitrogênio nos esgotos. Na maioria dos casos, o fósforo, o enxofre e o ferro também estão presentes.

Os carboidratos encontram-se amplamente distribuídos na natureza, incluindo os açúcares, amidos, celulose e fibras de madeira. Contêm carbono, hidrogênio e oxigênio. Alguns são solúveis em água, como os açúcares, outros, como os amidos, são insolúveis. Os açúcares tendem a se decompor produzindo álcool e gás

carbônico, fermentados por enzimas produzidas por leveduras e bactérias. Os amidos são mais estáveis, mas são convertidos em açúcar pela atividade microbiana; a celulose é o carboidrato mais resistente à decomposição.

Os óleos e graxas são ésteres de álcool ou glicerina com ácidos graxos. Os glicerídeos de ácidos graxos que são líquidos à temperatura ambiente são chamados óleos e os que são sólidos, graxas. Quimicamente são muito parecidos, constituídos de carbono, hidrogênio e oxigênio em proporções variáveis. Estão presentes nos alimentos, não sendo facilmente decompostos biologicamente. São atacados pelos ácidos minerais, resultando na formação de glicerina e ácidos graxos. Na presença de álcalis (NaOH, por exemplo), a glicerina é liberada e são formados sais alcalinos de ácidos graxos, denominados sabões, que são estáveis. Os sabões comuns são formados pela saponificação de gorduras com o NaOH. São solúveis em água mas, como visto anteriormente, na presença dos constituintes da dureza, os sais de sódio são trocados por sais de cálcio e magnésio, também chamados de sabões minerais, que são insolúveis e se precipitam.

Os detergentes ou agentes tensoativos são grandes moléculas ligeiramente solúveis em água que causam o fenômeno da formação de espumas nas águas naturais. O tipo de surfactante utilizado nos detergentes sintéticos comerciais foi substituído no Brasil na década de 80, sendo que anteriormente era empregado o sulfonato de alquil benzeno, ABS, e hoje em dia se utiliza o sulfonato de alquil benzeno linear, LAS, bem menos resistente à biodegradação que o ABS, reduzindo os problemas de formação de espuma.

Os fenóis são produzidos industrialmente e podem ser oxidados biologicamente quando presentes em concentrações relativamente baixas ou através de processo de aclimatação.

Traços de pesticidas e outros produtos químicos agrícolas, que são tóxicos à maioria das formas de vida, podem ser encontrados nos esgotos, embora sejam mais típicos de águas drenadas de áreas agrícolas.

Além dos esgotos sanitários, muitos efluentes industriais são também predominantemente orgânicos, como são os casos dos efluentes de indústrias de celulose e papel, têxteis, químicas e petroquímicas, alimentícias e de bebidas, matadouros e frigoríficos, curtumes, usinas de açúcar e álcool, etc..

As chamadas “fontes difusas” de matéria orgânica podem também contribuir para o agravamento das condições de poluição das águas naturais. Ocorrem principalmente devido ao efeito de lavagem da superfície do solo pelas águas pluviais.

2.2. Histórico das medidas de concentração de matéria orgânica em águas

Historicamente, o primeiro parâmetro a ser utilizado para quantificar a presença de matéria orgânica em águas foi a determinação da concentração de sólidos voláteis. Foi visto que a fração de sólidos voláteis em uma amostra corresponde aos compostos orgânicos que se volatilizam à temperatura na faixa de 550 a 600°C. No entanto, os resultados desta análise gravimétrica são pouco precisos para diversas aplicações.

Introduziu-se em seguida o teste da demanda bioquímica de oxigênio. A DBO corresponde à fração biodegradável dos compostos presentes na amostra, que é mantida cinco dias a uma temperatura constante de 20°C. A medida da concentração de matéria orgânica biodegradável neste ensaio resulta indiretamente, através de dados de consumo de oxigênio ocorrido na amostra ou em suas diluições, durante o período de incubação. Apesar de muito importante, a análise de DBO é demorada, necessitando-se de um prazo de cinco dias para a obtenção dos resultados. Pode-se também encontrar problemas de imprecisão, especialmente nos casos de efluentes industriais que não contêm microrganismos, em que são necessários a semeadura da amostra e o controle paralelo da demanda bioquímica de oxigênio da semente.

Outra limitação da DBO é a de acusar apenas a fração biodegradável dos compostos orgânicos, uma vez que o processo é de natureza bioquímica. Este fato motivou o uso paralelo da demanda química de oxigênio, a DQO. Emprega-se na análise de DQO um oxidante químico forte, o dicromato de potássio, que em uma reação catalisada oxida um número maior de compostos do que o que ocorre na reação bioquímica. A relação entre a DBO de cinco dias e a DQO de amostras de efluentes industriais é bastante utilizada nas previsões das suas condições de biodegradabilidade.

Já se encontra difundida nos Estados Unidos a análise de “carbono orgânico total”, que tem se demonstrado um parâmetro bastante eficiente, determinado mais rapidamente e reproduzindo de maneira mais fidedigna os comportamentos das estações de tratamento de efluentes industriais. O método consiste na queima da matéria

orgânica em forno, sendo que se determina a quantidade de gás carbônico produzido neste processo, através de analisador de infra-vermelho. O gás carbônico produzido é proporcional à quantidade de carbono orgânico presente na amostra.

Finalmente, se apresenta neste capítulo a chamada demanda teórica de oxigênio, em que se calcula, através da estequiometria das reações de decomposição, a quantidade de oxigênio necessária para oxidar determinado composto. Dada a complexidade dos esgotos sanitários e da maioria dos efluentes industriais em termos de número de compostos presentes, este estudo não tem quase aplicação prática, servindo apenas para algumas avaliações preliminares.

2.3. Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO

2.3.1. Conceito

Na figura a seguir sintetiza-se o fenômeno da degradação biológica de compostos que ocorre nas águas naturais, que também se procura reproduzir sob condições controladas nas estações de tratamento de esgotos e, particularmente durante a análise da DBO:

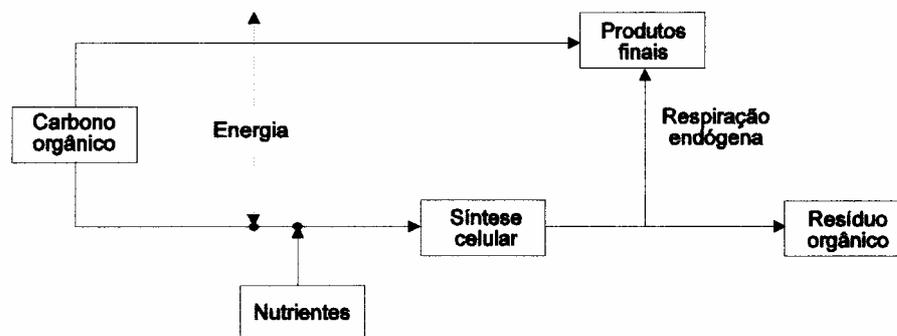


Figura 2: Metabolismo de microrganismos heterotróficos. FONTE: METCALF & EDDY (1991).

Neste esquema, apresenta-se o metabolismo dos microrganismos heterotróficos, em que os compostos orgânicos biodegradáveis são transformados em produtos finais estáveis ou mineralizados, tais como água, gás carbônico, sulfatos, fosfatos, amônia, nitratos, etc.. Nesse processo há consumo de oxigênio da água e liberação da energia contida nas ligações químicas das moléculas decompostas. Os

microrganismos desempenham este importante papel no tratamento de esgotos pois necessitam desta energia liberada, além de outros nutrientes que porventura não estejam presentes em quantidades suficientes nos despejos, para exercer suas funções celulares tais como reprodução e locomoção, o que genericamente se denomina síntese celular. Quando passa a ocorrer insuficiência de nutrientes no meio, os microrganismos sobreviventes passam a se alimentar do material das células que têm a membrana celular rompida. Este processo se denomina respiração endógena. Finalmente, há neste circuito, compostos para os quais os microrganismos são incapazes de produzir enzimas que possam romper suas ligações químicas, permanecendo inalterados. Ao conjunto destes compostos dá-se o nome de resíduo não biodegradável ou recalcitrante.

2.3.2. Importância nos estudos de controle de qualidade das águas

A DBO é o parâmetro fundamental para o controle da poluição das águas por matéria orgânica. Nas águas naturais a DBO representa a demanda potencial de oxigênio dissolvido que poderá ocorrer devido à estabilização dos compostos orgânicos biodegradáveis, o que poderá trazer os níveis de oxigênio nas águas abaixo dos exigidos pelos peixes, levando-os à morte. É, portanto, importante padrão de classificação das águas naturais. Nas classes que correspondem às águas menos poluídas, exigem-se baixos valores máximos de DBO e elevados limites mínimos de oxigênio dissolvido. Na legislação federal, a Resolução nº 20 DO CONAMA, são impostos os limites máximos de DBO de 3, 5, 10, 5, 10 e 5 mg/L para as águas de classe 1, 2, 3, 5, 6 e 7 e os limites mínimos de oxigênio dissolvido de 6, 5, 4, 2, 6, 4, 5 e 3 mg/L, para as águas classe 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 respectivamente. A DBO é também uma ferramenta imprescindível nos estudos de auto-depuração dos cursos d'água. Além disso, a DBO constitui-se em importante parâmetro na composição dos índices de qualidade das águas.

No campo do tratamento de esgotos, a DBO é um parâmetro importante no controle da eficiência das estações, tanto de tratamentos biológicos aeróbios e anaeróbios, bem como físico-químicos (embora de fato ocorra demanda de oxigênio apenas nos processos aeróbios, a demanda “potencial” pode ser medida à entrada e à saída de qualquer tipo de tratamento). Na legislação do Estado de São Paulo, o Decreto Estadual nº 8468, a DBO₅ de cinco dias é padrão de emissão de esgotos diretamente nos corpos d'água, sendo exigidos ou uma DBO₅ máxima de 60 mg/L ou uma eficiência

global mínima do processo de tratamento na remoção de DBO_5 igual a 80%. Este último critério favorece aos efluentes industriais concentrados, que podem ser lançados com valores de DBO ainda altos, mesmo removida acima de 80%.

A carga de DBO, expressa em Kg/dia é um parâmetro fundamental no projeto das estações de tratamento biológico. Dela resultam as principais características do sistema de tratamento como áreas e volumes de tanques, potências de aeradores, etc.. A carga de DBO pode ser obtida do produto da vazão pela concentração de DBO. Por exemplo, em uma indústria já existente em que se pretenda instalar um sistema de tratamento, pode-se estabelecer um programa de medições de vazão e de análises de DBO, obtendo-se a carga através do produto dos valores médios. O mesmo pode ser feito em um sistema de esgotos sanitários já implantado. Na impossibilidade, costuma-se recorrer a valores unitários estimativos. No caso de esgotos sanitários, é tradicional no Brasil a adoção de uma contribuição "per capita" de DBO_5 de 54 g/hab.dia. Porém, há a necessidade de melhor definição deste parâmetro através de determinações de cargas de DBO em bacias de esgotamento com população conhecida. No caso dos efluentes industriais, também costuma-se estabelecer contribuições unitárias de DBO em função de unidades de massa ou de volume de produto processado. Na tabela 2 são apresentados valores típicos de concentração e contribuição unitária de DBO_5 :

Tabela 2: Concentrações e contribuições unitárias típicas de DBO de efluentes industriais.

TIPO DE EFLUENTE	CONCENTRAÇÃO DBO _{5,20°C} (mg/L)		CONTRIBUIÇÃO UNITÁRIA DE DBO _{5,20°C} (kg/dia)	
	FAIXA	VALOR TÍPICO	FAIXA	VALOR TÍPICO
esgoto sanitário	110-400	220	---	54 g/hab.dia
celulose branqueada (processo Kraft)		300	29,2 a 42,7 kg/ton	
têxtil	250-600			
laticínio	1000-1500		1,5-1,8 kg/m ³ leite	
abatedouro bovino		1125		6,3 kg/1000 kg Peso vivo
curtume (ao cromo)		2500		88 kg/ton pele salgada
cervejaria	1611-1784	1718		10,4 kg/m ³ cerveja
refrigerante	940-1335	1188		4,8 kg/m ³ refrigerante
suco cítrico concentrado	2100-3000			2,0 kg/1000 kg laranja
açúcar e álcool		25000		

FONTES: BRAILE & CAVALCANTI (1993); CETESB (1989, 1990)

2.3.3. Considerações sobre a determinação de DBO

Basicamente, a análise de DBO consiste em medidas da concentração de oxigênio dissolvido nas amostras, diluídas ou não, antes e após um período de incubação de 5 dias a 20°C. Durante este período, ocorrerá redução no teor de oxigênio dissolvido da água, consumido para satisfazer as reações bioquímicas de decomposição de compostos orgânicos biodegradáveis. Quanto maior for a quantidade de matéria orgânica biodegradável nas amostras, maior será o consumo de oxigênio durante os 5 dias de incubação e, portanto, maior será o valor da DBO.

Dependendo das características das amostras, a análise poderá ser desenvolvida segundo três procedimentos diferentes, que são descritos a seguir:

a) Determinação de DBO de águas naturais pouco poluídas

Neste caso, como a concentração de oxigênio dissolvido presente inicialmente na amostra é maior do que a demanda esperada, a análise pode ser desenvolvida de forma bastante simples. Em dois frascos de DBO coletam-se as amostras da água do rio ou lago no ponto em que se pretende analisar. Todos os procedimentos de coleta devem ser respeitados, pois do contrário as interferências nos resultados podem invalidá-los totalmente. Em um dos frascos mede-se o oxigênio dissolvido presente na amostra no instante da coleta (oxigênio dissolvido inicial). Quando se emprega o método químico para a análise do “OD inicial”, apenas a etapa de fixação do OD necessita ser feita imediatamente após a coleta. As demais podem ser desenvolvidas após a chegada ao laboratório.

O outro frasco em que se coletou a amostra de água deverá ser conduzido diretamente para a incubadora, onde deverá permanecer cinco dias a 20°C para a ocorrência das reações bioquímicas. Ao final deste período, deve-se determinar a concentração de oxigênio dissolvido - “OD final”, segundo os mesmos procedimentos anteriormente recomendados. A DBO (de 5 dias a 20°C) será a diferença entre as concentrações de oxigênio dissolvido inicial e final.

b) Determinação de DBO de águas naturais muito poluídas, esgotos sanitários e efluentes industriais que contêm microrganismos

Imagine-se no caso anterior que se encontre uma concentração de oxigênio dissolvido final igual a zero. Isto significa que a demanda superou a quantidade de oxigênio dissolvido na amostra e não pôde ser medida. Nestes casos, deve-se proceder a diluições da amostra. Normalmente são empregadas cinco diluições diferentes, para que ocorra em pelo menos uma delas, porcentagem de redução de oxigênio dissolvido na faixa de 40 a 70%, que representa a melhor condição para se obter resultados com boa precisão. A água de diluição deve ser previamente preparada, aerando-se água destilada e adicionando-se-lhe soluções contendo nutrientes (N, P, K, Fe, etc.) para que o único fator limitante no teste seja, de fato, a concentração de matéria orgânica presente na amostra. Para o estabelecimento das diluições deve-se recorrer às experiências anteriores com a análise de DBO feitas com a amostra em questão, ou utilizar-se os resultados da DQO (que é maior que a DBO), como referência. Os demais

aspectos relativos às determinações do oxigênio dissolvido presente nas diversas diluições da amostra são idênticos ao caso anteriormente descrito. A DBO é calculada através da média dos resultados em que a redução de oxigênio dissolvido ocorreu na faixa de 40 a 70%.

Na tabela a seguir, apresenta-se um exemplo de planilha de cálculo da DBO de uma amostra de água do rio Tamandateí em São Paulo:

Nº Frasco		Diluição	Vol. frasco (mL)	Vol. amostra (mL)	O.D. (mg/L)	Redução (%)	DBO (mg/L)
01		I	300	--	7,6		
	B					--	
02		F	300	--	7,6		
03		I	300	2	7,6		
	1 ^a					13	
04		F	300	2	6,6		
05		I	300	4	7,6		
	2 ^a					29	
06		F	300	4	5,4		
07		I	300	6	7,5		
	3 ^a					43	160
08		F	300	6	4,3		
09		I	300	8	7,4		
	4 ^a					59	165
10		F	300	8	3,0		
11		I	300	10	7,4		
	5 ^a					72	
12		F	300	10	2,1		

Observações: 1. B = branco, I = inicial e F = final

$$2. \% \text{ Redução} = \frac{OD_i - OD_F}{OD_i} \times 100$$

$$3. DBO = (OD_i - OD_F) \times \frac{V_{FRASCO}}{V_{AMOSTRA}}$$

$$4. DBO_{MÉDIA} = \frac{160 + 165}{2} \cong 163 \text{ mg/L}$$

Alguns efluentes industriais que possuem microrganismos, como são os casos dos laticínios e dos matadouros, por exemplo, podem ter a DBO analisada desta forma.

c) Análise da DBO de efluentes industriais que não contêm microrganismos

Este caso engloba efluentes de indústrias que são orgânicos biodegradáveis mas não possuem microrganismos decompositores como, por exemplo, os de indústrias têxteis e de celulose e papel. É um pouco mais complexo que o anterior, pois, não havendo microrganismos na amostra, é necessário introduzi-los artificialmente através de semente. Há, basicamente, dois tipos de sementes que podem ser utilizadas: aclimatadas ou não aclimatadas. As sementes aclimatadas são constituídas de microrganismos que já venham previamente interagindo com o substrato em questão. Pode-se utilizar água ou lodo do corpo receptor à jusante do lançamento ou lodo de estação de tratamento biológico do próprio efluente. Semente não aclimatada, que é o caso mais utilizado, é obtida a partir de esgoto sanitário, decantado ou filtrado em algodão para que se reduza a DBO trazida pela própria semente, sem diminuir significativamente a concentração de microrganismos. Para este tipo de DBO, além da dificuldade em se definir as diluições das amostras que devem ser feitas, há também a necessidade de se definir o quanto de semente deverá ser adicionado aos frascos. O critério empregado é que a quantidade adotada, que pode ser 1 ou 2 mL, por exemplo, não deve provocar demanda de oxigênio superior a 0,6 mg/L. O consumo de oxigênio devido à matéria orgânica presente na própria semente é chamado fator da semente. Este fator deverá ser levado em consideração no cálculo final da DBO da amostra, isto é, para cada diluição, a variação de oxigênio ocorrida deverá ser descontada do fator da semente. Este será determinado através da realização paralela da DBO da semente, em que se empregam, por exemplo, cinco diluições para o cálculo do consumo médio de oxigênio por mililitro de semente. Note-se que neste caso a imprecisão nos resultados é maior pela introdução de mais uma variável, a condição da semente, tornando a situação crítica em alguns casos de efluentes industriais tratados que apresentem valores de DBO_5 próximos ao limite máximo imposto na legislação.

É histórica a tentativa de se instrumentalizar a análise de DBO, utilizando-se respirômetros como o de Warburg, em que a DBO é medida manometricamente. Estes respirômetros são constituídos de manômetros acoplados aos frascos em que ocorrem as reações de DBO. Devido ao consumo de oxigênio, deverá ocorrer uma deflexão no fluido manométrico que deverá ser associada ao valor da DBO. Para que o efeito contrário da pressão do gás carbônico produzido na decomposição da matéria orgânica não altere o resultado, são colocadas nos frascos soluções que absorvem CO_2 , como por exemplo o hidróxido de potássio. Tem-se encontrado muita

dificuldade na calibração deste método, além de não se conseguir com isso eliminar a necessidade da incubadora ou reduzir o tempo gasto na análise.

2.3.4. Modelo cinético da reação de DBO

A oxidação bioquímica é um processo lento e teoricamente leva um tempo infinito para ser completada. Em um período de 20 dias, ocorre para esgotos sanitários, a oxidação de cerca de 95 a 99% dos compostos e, em um período de 5 dias que é utilizado no teste de DBO, cerca de 60 a 70%. A temperatura de 20°C é mantida na incubadora, pois deve haver uma temperatura de referência uma vez que influi na velocidade dessas reações.

A reação de DBO é, para fins práticos, formulada de acordo com o modelo cinético de primeira ordem, podendo ser expressa por:

$$\frac{\partial L_t}{\partial t} = -k' \cdot L_t$$

onde L_t é a DBO de primeiro estágio remanescente no tempo t , e k' é a taxa ou constante da velocidade da reação (base e). Integrando-se esta equação, tem-se:

$$\ln L_t \Big|_0^t = -k' \cdot t \quad \text{ou}$$

$$L_t = L_0 \cdot e^{-k' t}$$

onde L_0 é a DBO total de primeiro estágio, também chamada de DBO “última” ou DBO carbonácea total. Trabalhando-se na base decimal, temos:

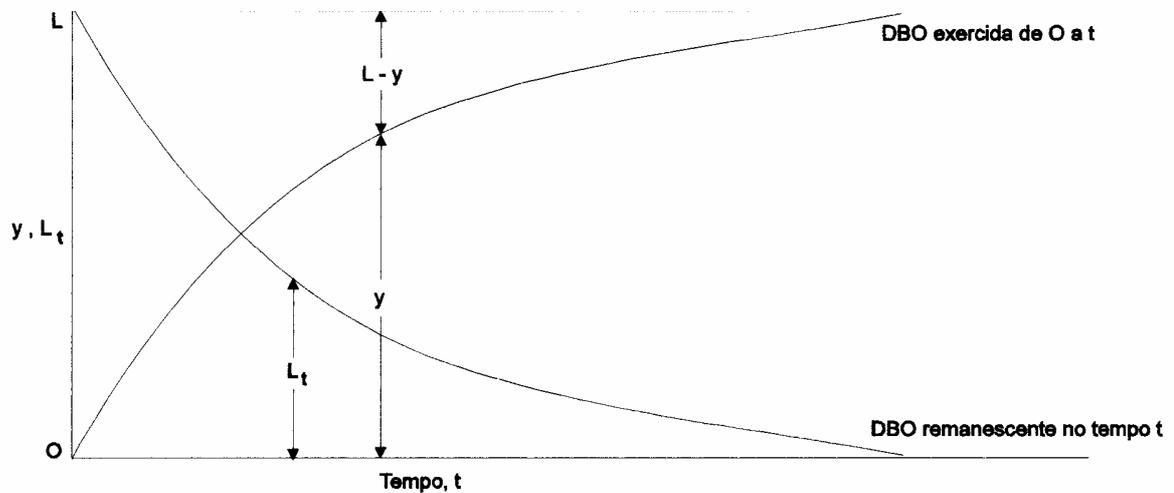
$$L_t = L_0 \cdot 10^{-k \cdot t}$$

onde k é a constante da velocidade da reação, referida à base 10. Para se estabelecer a relação entre k' e k pode ser utilizado:

$$k = \frac{k'}{2.303}$$

Mas, em geral, necessita-se trabalhar com valores da DBO removida e não remanescente, uma vez que os resultados das análises laboratoriais se referem a dados de DBO removida, porque o que se mede é consumo de oxigênio, que se

relaciona com a matéria orgânica já oxidada ou removida. A DBO remanescente, L_t , e a DBO removida, y , são complementares, conforme ilustrado:



Pode-se observar que a DBO removida y , em cada instante, é igual a DBO de primeiro estágio L_0 , subtraída da DBO remanescente, L_t , ou:

$$y = L_0 - L_t$$

Como $L_t = L_0 \cdot e^{-k \cdot t}$, podemos escrever:

$$y = L_0 - L_0 \cdot e^{-k \cdot t} \text{ ou}$$

$$y = L_0 (1 - e^{-k \cdot t}) \text{ que é a equação da DBO removida em função do}$$

tempo, base e. Na base 10, temos:

$$y = L_0 (1 - 10^{-k \cdot t})$$

Seja, por exemplo, determinar a DBO de um dia e a DBO final de primeiro estágio para um esgoto cuja DBO_5 a 20°C é 200 mg/L . A constante da reação, k^1 é igual a $0,23 \text{ d}^{-1}$.

$$Y_5 = L_0 (1 - e^{-5k^1})$$

$$200 = L_0 (1 - e^{-5 \times 0,23}) \Rightarrow L_0 = 293 \text{ mg/L}$$

$$y_1 = 293 (1 - e^{-0,23 \times 1}) \Rightarrow y_1 = 60 \text{ mg/L}$$

Para esgoto doméstico, um valor típico de k é $0,1 \text{ d}^{-1}$ (base 10, 20°C). O valor de k varia com o tipo de despejo, compreendendo valores de $0,05$ a $0,3 \text{ d}^{-1}$ ou mais.

Para o mesmo valor da DBO final, o oxigênio consumido deverá variar com o tempo e com valores diferentes de k . Este efeito pode ser observado na figura 3:

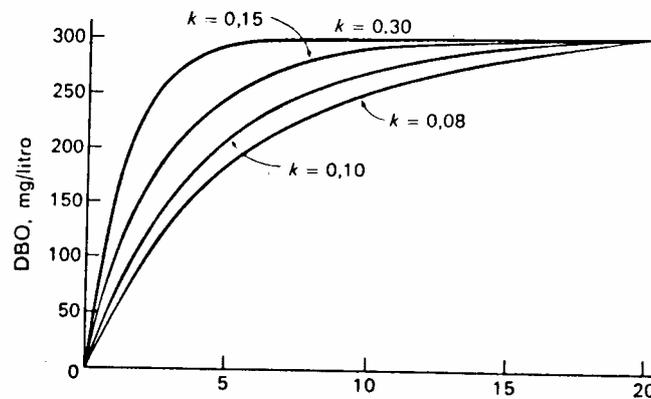


Figura 3: Efeito da constante de reação k na DBO (para um dado valor de L_0). FONTE: METCALF & EDDY (1991).

O efeito da temperatura se exerce sobre o valor das constantes k' (ou k) e L_0 . O efeito da temperatura sobre a taxa da reação k pode ser expressa pela seguinte equação, derivada da Lei de Van't Hoff-Arrhenius.

$$k_{T^{\circ}\text{C}} = k_{20^{\circ}\text{C}} \cdot \theta^{(T-20)}$$

onde $k_{T^{\circ}\text{C}}$ é o valor de k na temperatura $T^{\circ}\text{C}$ e θ é o coeficiente de temperatura; são propostos os seguintes valores médios para θ :

$\theta = 1,056$, para temperaturas entre 20 e 30°C

$\theta = 1,135$, para temperaturas entre 4 e 20°C.

Para situações melhor definidas, são atribuídos outros valores para θ . Na equação de Streeter-Phelps utilizada em estudos de autodepuração natural de cursos d'água, o efeito da temperatura sobre k é calculado utilizando-se $\theta = 1,047$. Em estudos de tratamento de esgotos em lodos ativados e filtros biológicos, utiliza-se $\theta = 1,08$.

A temperatura provoca também efeito sobre o valor de L_0 , pois apesar de corresponder à quantidade total de matéria carbonácea biodegradável, em temperaturas superiores a 20°C, por exemplo, podem se desenvolver melhor outros grupos de microrganismos não atuantes a 20°C e o valor de L_0 aumenta. A expressão proposta para a correção de L_0 para a temperatura é a seguinte:

$$L_{0_{T^{\circ}\text{C}}} = L_{0_{20^{\circ}\text{C}}} \left[1 + 0,02 (T - 20) \right]$$

A matéria não carbonácea, como a amônia, é produzida durante a hidrólise de proteínas. Algumas bactérias autotróficas são capazes de utilizar o oxigênio para oxidar a amônia em nitritos e nitratos. A demanda de oxigênio causada pelas bactérias nitrificadoras é chamada de DBO de 2º estágio. A 20°C, no entanto, a velocidade de reprodução das nitro-bactérias é muito baixa. Normalmente levam de 6 a 10 dias para atingir uma população significativa e exercer uma demanda mensurável de oxigênio. A interferência causada pela presença dessas bactérias pode ser eliminada através de pré-tratamento da amostra (pasteurização, cloração e tratamento ácido) ou pelo uso de agentes inibidores (azul de metileno, tiuréia, 2 cloro 6 triclorometil piridina, etc). A configuração geral da DBO (1º e 2º estágios) pode ser vista na figura 4:

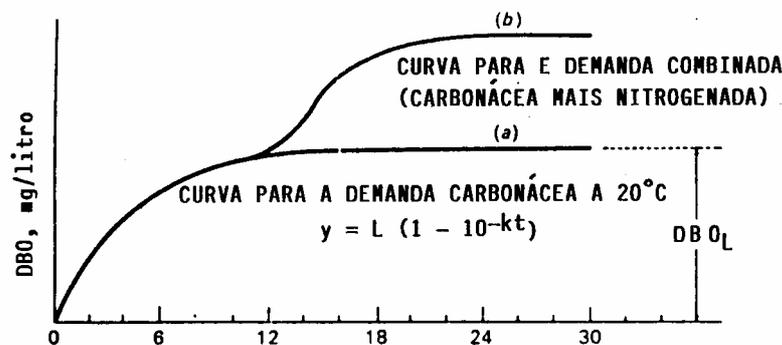


Figura 4: Curva da DBO: a) Curva normal para a oxidação da matéria orgânica; b) influência da nitrificação. FONTE: JORDÃO & PESSOA (10).

É um problema prático muito importante a determinação das constantes do modelo da DBO k' (ou k) e L_0 , em função de uma série de dados de DBO contra tempo obtidos em laboratório, que são analisados matematicamente. Os métodos mais comumente empregados são o dos mínimos quadrados e os métodos gráficos de Thomas e de Fujimoto. O método dos mínimos quadrados consiste em ajustar uma curva a partir de um conjunto de dados (DBO,t), de modo que a soma dos quadrados dos resíduos (diferença entre o valor observado e o valor ajustado) seja mínima. Utilizando-se este método, uma variedade de tipos de curvas podem ser ajustadas a partir de uma série de dados. Por exemplo, para uma série de medidas de DBO de uma amostra, a seguinte equação pode ser descrita para cada um dos n pontos:

$$\left. \frac{\partial y}{\partial t} \right|_{t=n} = k'(L_0 - Y_n)$$

Nesta equação, k' e L_0 são desconhecidos. Se for assumido que $\frac{\partial y}{\partial t}$ representa o valor da declividade da curva a ser plotada através de uma série de dados, para um dado valor de k' e L_0 , então, devido a erros experimentais, os dois lados da equação acima diferirão de uma quantidade R . Reescrevendo a equação em termos do resíduo R , tem-se:

$$R = k'(L_0 - Y) - \frac{\partial y}{\partial t}$$

Utilizando-se a notação y' para $\frac{\partial y}{\partial t}$, tem-se:

$$R = k'.L_0 - k'y - y'$$

Sejam $a = k'.L_0$ e $b = -k'$:

$$R = a + by - y'$$

Se a soma dos quadrados dos resíduos deve ser mínima, as seguintes equações devem ser satisfeitas:

$$\frac{\partial}{\partial a} \sum R^2 = 0 \Rightarrow \sum 2R \frac{\partial R}{\partial a} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial b} \sum R^2 = 0 \Rightarrow \sum 2R \frac{\partial R}{\partial b} = 0$$

Aplicando-se as operações acima ao residual R , escrito anteriormente, tem-se:

$$Na + b \sum y - \sum y' = 0$$

$$a \sum y + b \sum y^2 - \sum yy' = 0$$

onde: n = número de dados

$$k' = \bar{b} \text{ (base e)}$$

$$L_0 = -a/b$$

Exemplo (Metcalf & Eddy, 1991): calcular as constantes da DBO, utilizando o método dos mínimos quadrados, para a seguinte série de dados:

t (dias)	2	4	6	8	10
y (mg/L)	11	18	22	24	26

Solução: deverá ser construída a seguinte tabela:

t	Y	y ²	y'	yy'
2	11	121	4,50	49,5
4	18	324	2,75	49,5
6	22	484	1,50	33,0
8	24	576	1,00	24,0
	$\Sigma y = 75$	$\Sigma y^2 = 1505$	$\Sigma y' = 9,75$	$\Sigma yy' = 156$

Obs: $y' = \frac{\Delta y}{\Delta t}$, por exemplo, para t = 6 dias $\Rightarrow y' = \frac{24-18}{8-4} = 1,5$.

E n é o número de dados efetivamente utilizados na tabela, ou seja, n = 4. Portanto, pode-se escrever:

$$\begin{cases} 4a + 75b - 9,75 = 0 \\ 75a + 1505b - 156 = 0 \end{cases}$$

Resolvendo-se o sistema de equações acima, tem-se:

$$a = 7,5 \text{ e } b = -0,271 \text{ e, portanto:}$$

$$k^1 = -b \Rightarrow k^1 = 0,271 \text{ d}^{-1} \text{ (base e)}$$

$$L_0 = -\frac{a}{b} \Rightarrow L_0 = 27,7 \text{ mg / L}$$

Outro método utilizado é o método gráfico de Thomas, que se baseia na similaridade entre duas séries de funções. É um procedimento gráfico baseado na seguinte função:

$$(t/y)^{1/3} = (2,3.k.L_0)^{-1/3} + \frac{k^{2/3}}{3,43.L_0^{1/3}} \cdot t, \text{ onde}$$

y é a DBO removida no intervalo de tempo t

k é a constante da velocidade da reação (base 10)

L_0 é a DBO final de 1° estágio

$$\text{Fazendo-se } Z = \left(\frac{t}{y}\right)^{1/3}, a = (2,3 \cdot k \cdot L_0)^{-1/3} \text{ e } b = \frac{k^{2/3}}{3,43 \cdot L_0^{1/3}}$$

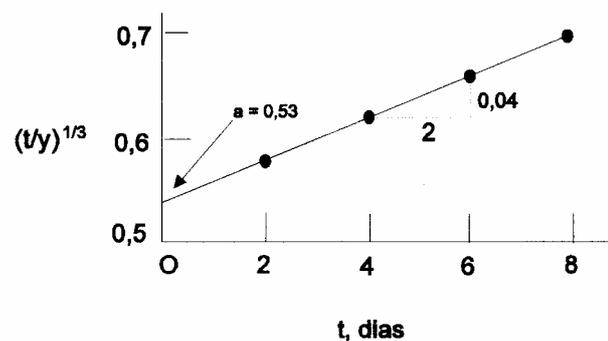
tem-se a equação da reta: $Z = a + b \cdot t$

Z pode ser plotado em função de t . O coeficiente angular, b , e o parâmetro linear, a , da reta que melhor se ajustar à série de dados podem ser utilizados para o cálculo de k e L_0 , através de:

$$k = 2,61 \cdot \frac{b}{a} \quad \text{e} \quad L_0 = \frac{1}{2,3 \cdot k \cdot a^3}$$

No exemplo anterior:

t(dias)	2	4	6	8	10
y(mg/L)	11	18	22	24	26
$(t/y)^{1/3}$	0,57	0,61	0,65	0,69	0,73



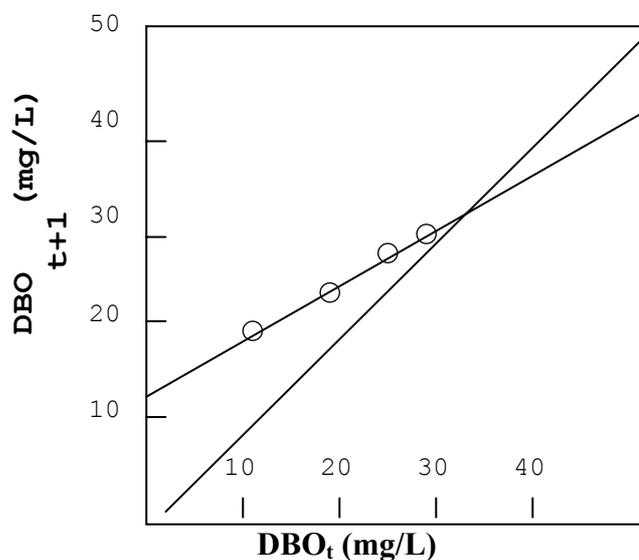
$$a = 0,53 \quad \text{e} \quad b = \frac{0,04}{2} = 0,02$$

$$\therefore k = 2,6 \times \frac{0,02}{0,53} \Rightarrow k = 0,099 \text{ d}^{-1} \quad (k^1 = 0,228 \text{ d}^{-1})$$

$$L_0 = \frac{1}{2,3,0,099,0,53^3} = 29,4 \text{ mg / L}$$

O método de Fujimoto consiste em lançar-se em gráfico os valores de DBO_{t+1} versus DBO_t , sendo que o ponto de intersecção desta reta com a reta de tangente igual a 1 representa o valor de L_0 . A partir deste e com um dos valores de DBO removida pode-se determinar a taxa k^l através da equação da DBO removida.

Para o exemplo anterior, obtém-se:



Do gráfico: $L_0 = 27,8 \text{ mg / L}$

$$Y_6 = 22 \text{ mg / L}$$

$$Y = L_0 (1 - e^{-k^l \cdot t})$$

$$22 = 27,8 (1 - e^{-k^l \cdot 6}) \Rightarrow k^l = 0,293 \text{ d}^{-1}$$

2.4. Demanda Química de Oxigênio - DQO

2.4.1. Conceito

A demanda química de oxigênio consiste em uma técnica utilizada para a avaliação do potencial de matéria redutora de uma amostra, através de um processo de oxidação química em que se emprega o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Neste

processo, o carbono orgânico de um carboidrato, por exemplo, é convertido em gás carbônico e água.

2.4.2. Importância nos estudos de controle de qualidade das águas

A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais. A DQO é muito útil quando utilizada conjuntamente com a DBO para observar a biodegradabilidade de despejos. Sabe-se que o poder de oxidação do dicromato de potássio é maior do que o que resulta mediante a ação de microrganismos, exceto raríssimos casos como hidrocarbonetos aromáticos e piridina. Desta forma os resultados da DQO de uma amostra são superiores aos de DBO. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO significa que mais facilmente biodegradável será o efluente. É comum aplicar-se tratamentos biológicos para efluentes com relações DQO/DBO de 3/1, por exemplo; mas valores muito elevados deste relação indicam grandes possibilidades de insucesso, uma vez que a fração biodegradável torna-se pequena, tendo-se ainda o tratamento biológico prejudicado pelo efeito tóxico sobre os microrganismos exercido pela fração não biodegradável.

A DQO tem se demonstrado um parâmetro bastante eficiente no controle de sistemas de tratamento anaeróbio de esgotos sanitários e de efluentes industriais. Após o impulso que estes sistemas tiveram em seus desenvolvimentos a partir da década de 70, quando novos modelos de reatores foram criados e muitos estudos foram conduzidos, observa-se o uso prioritário da DQO para o controle das cargas aplicadas e das eficiências obtidas. A DBO nestes casos tem sido utilizada apenas como parâmetro secundário, mais para se verificar o atendimento à legislação, uma vez que tanto a legislação federal quanto a do Estado de São Paulo não incluem a DQO. Parece que os sólidos carregados dos reatores anaeróbios devido à ascensão das bolhas de gás produzidas ou devido ao escoamento, trazem maiores desvios nos resultados de DBO do que nos de DQO.

Outro uso importante que se faz da DQO é para a previsão das diluições das amostras na análise de DBO. Como o valor da DQO é superior, e pode ser obtido no mesmo dia da coleta, poderá ser utilizado para balizar as diluições. No entanto, deve-se observar que as relações DQO/DBO são diferentes para os diversos efluentes e que,

para um mesmo efluente, a relação se altera mediante tratamento, especialmente o biológico. Desta forma, um efluente bruto que apresente relação DQO/DBO igual a 3/1, poderá, por exemplo, apresentar relação da ordem de 10/1 após tratamento biológico, que atua em maior extensão sobre a DBO.

2.4.3. Determinação da DQO

A reação ocorre em meio fortemente ácido, adicionando-se à amostra ácido sulfúrico concentrado. Temperaturas elevadas também favorecem a oxidação, que é procedida sobre chapa ou manta de aquecimento. As substâncias voláteis que eventualmente se desprendam da amostra são retornadas ao balão onde se processa a reação através de sistema de condensação, utilizando-se condensadores do tipo Friedrichs. A prata catalisa a oxidação, sendo adicionado sulfato de prata para esta finalidade, dissolvido previamente no ácido sulfúrico. A principal interferência no teste é a oxidação de cloretos pelo dicromato de potássio. Para corrigir esta interferência, adiciona-se sulfato de mercúrio, mas a análise não é válida para amostras contendo concentrações muito elevadas de cloretos, como a água do mar, por exemplo.

A principal dificuldade da análise está no estabelecimento de diluições corretas das amostras, pois a etapa final constitui-se na titulação do dicromato não utilizado, com sulfato ferroso amoniacal. Se a amostra for pouco diluída, poderá ocorrer consumo total de dicromato e, se for muito diluída, o excesso quase que total também não conduz a bons resultados. O final da reação é indicado pela viragem de amarelo para marrom, devido à presença de gotas de ferroin (indicador à base de ortofenantrolina) adicionadas ao balão contendo a amostra a ser titulada. O sulfato ferroso amoniacal, por sofrer decomposição na presença de luz, deve ser repadronizado toda vez que for utilizado para a análise de DQO.

Paralelamente à oxidação e titulação das diluições da amostra, realiza-se a prova em branco, executando-se o mesmo procedimento sobre água desionizada. O volume consumido de sulfato ferroso amoniacal na titulação será a referência para o cálculo da DQO, que é feito da seguinte forma:

$$DQO = \frac{(B - A)N_{sf\grave{a}} \times 8000}{V_{AMOSTRA}} \times f, \text{ onde:}$$

B: volume gasto de sulfato ferroso amoniacal na titulação do branco.

A: volume gasto de sulfato ferroso amoniacal na titulação de cada diluição da amostra.

N_{SFA} = Normalidade do sulfato ferroso amoniacal, obtida mediante padronização com dicromato de potássio.

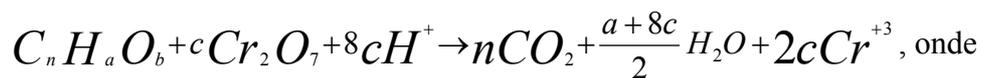
$V_{AMOSTRA}$ = volume da amostra diluída utilizada, em geral 50 mL.

f = fator de diluição.

Na expressão para o cálculo da DQO apresentada, o número 8000 representa o equivalente grama do oxigênio, expresso em mg, para que os resultados sejam expressos em termos de demanda de oxigênio. A DQO deve ser calculada através da média dos resultados obtidos para duas ou três diluições da amostra.

Reações:

a) Oxidação da matéria orgânica pelo dicromato de potássio

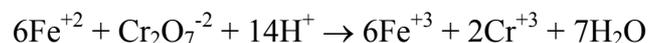


$$C = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

O dicromato de potássio é dosado em excesso nos balões para que o saldo seja determinado por titulação na fase seguinte e com isto se possa determinar seu consumo.

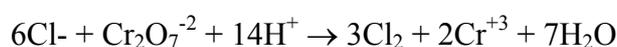
b) titulação do excesso de dicromato pelo sulfato ferroso amoniacal

O titulante empregado é o sulfato ferroso amoniacal, $Fe(NH_4)_2 (SO_4)_2$. Nesta reação, ocorre oxidação de ferro e redução do cromo hexavalente, indicado pela viragem de amarelo para marrom mediante a adição de gotas de ferroin.



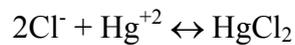
c) interferência de cloreto

Algumas substâncias inorgânicas oxidáveis presentes na amostra podem interferir nos resultados, aumentando-os.



d) eliminação da interferência de cloretos pelo sulfato de mercúrio:

Particularmente, a interferência devida a cloretos é removida mediante a adição de sulfato de mercúrio, HgSO_4 , conforme a reação:



Como observado, há necessidade de se diluir corretamente as amostras para que sejam obtidos bons resultados. No caso de monitoramento de estações de tratamento de efluentes industriais, recomenda-se que para cada tipo de amostra (efluentes brutos ou tratados) construam-se tabelas reunindo as informações históricas de diluições x consumo de sulfato ferroso amoniacal x DQO, para servir de orientação para o estabelecimento das diluições em análises futuras.

Recentemente foi desenvolvida a técnica de análise de DQO em ampolas, cujo princípio básico é o mesmo, isto é, oxidação da matéria orgânica com dicromato de potássio. Difere, por um lado, pelo fato de utilizar menor quantidade de amostra, o que pode ser considerado uma desvantagem em termos de precisão, uma vez que normalmente não se consegue total homogeneidade das amostras de efluentes. Por outro lado, a determinação final da concentração de excesso de dicromato não utilizado através de colorimetria, resulta em maior precisão do que o método titulométrico.

2.5. Carbono Orgânico Total

A análise de carbono orgânico total é aplicável especialmente para a determinação de pequenas concentrações de matéria orgânica. O teste é desenvolvido colocando-se uma quantidade conhecida de amostra em um forno a alta temperatura. O carbono orgânico é oxidado em CO_2 na presença de um catalisador. O gás carbônico produzido é quantificado utilizando-se um analisador de infra-vermelho. A acidificação e a aeração da amostra antes da análise eliminam erro devido à presença de carbono inorgânico. A análise pode ser desenvolvida muito rapidamente. Certos compostos orgânicos não são oxidados e a concentração de carbono orgânico medida é ligeiramente inferior à presente na amostra.

2.6. Demanda Teórica de Oxigênio

A matéria orgânica de origem animal ou vegetal presente nos despejos é geralmente uma combinação de carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio. Os principais grupos destes compostos que estão presentes nos despejos são carboidratos, proteínas, gorduras e os produtos de sua decomposição. Se as fórmulas químicas dos compostos orgânicos presentes nos despejos são conhecidas, a demanda teórica de oxigênio pode ser determinada, escrevendo-se e balanceando-se as equações que representam as reações químicas de decomposição, conforme ilustrado no exemplo a seguir:

exemplo: Determinar a demanda teórica de oxigênio para a glicina, aminoácido cuja fórmula química é $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$, assumindo que:

- 1) no primeiro estágio, o carbono é convertido em CO_2 e o nitrogênio é convertido em amônia;
- 2) no segundo estágio, a amônia é convertida sucessivamente em nitrito e nitrato;
- 3) a demanda teórica de oxigênio é a soma do oxigênio necessário para satisfazer aos dois estágios.

Solução:

- 1) Demanda Carbonácea



- 2) Demanda Nitrogenada



- 3) A demanda teórica de oxigênio é igual a $[3/2 + (3/2 + 1/2)]$ mol O_2 /mol glicina, ou 3,5 mol O_2 /mol glicina ou ainda 112g O_2 /mol.

2.7. Remoção de matéria orgânica das águas

Os processos mais adequados para a remoção de matéria orgânica das águas residuárias, esgotos sanitários e efluentes industriais são, sem dúvida, os de natureza biológica. Quando comparados aos processos físico-químicos, apresentam as grandes vantagens de resultarem em eficiências mais elevadas na remoção de DBO ou DQO, a um custo operacional mais baixo quando se compara, por exemplo, o custo da energia elétrica para a aeração do sistema (processos biológicos aeróbios mecanizados) com o custo de produtos químicos necessários à floculação dos esgotos.

Os processos biológicos podem ser agrupados, de acordo com a natureza do metabolismo predominante, em aeróbios e anaeróbios. Os processos aeróbios são aqueles em que os microrganismos usam o oxigênio dissolvido na água como acceptor de elétrons em seus processos respiratórios. Podem ser compactos, retendo-se a biomassa ativa através de recirculação de lodo (processo de lodos ativados e suas variações) ou através da introdução artificial de meio suporte inerte de biomassa (filtros biológicos aeróbios). Podem também ter apenas acelerada a oxigenação do conteúdo do tanque, através de aeração artificial, sem recirculação de biomassa, como é o caso das lagoas aeradas mecanicamente. Ou podem ser totalmente naturais, como é o caso das lagoas de estabilização fotossintéticas. Os processos anaeróbios recorrem ao uso de microrganismos que apresentam o mecanismo da respiração intra-molecular, usando o hidrogênio como acceptor de elétrons na ausência de oxigênio dissolvido nas águas. Os processos anaeróbios são mais antigamente conhecidos na digestão do excesso de lodo biológico produzido em estações de tratamento através de lodos ativados ou filtros biológicos aeróbios. Para o tratamento de esgotos propriamente, são mais conhecidos os sistemas de fossas sépticas, inclusive os decanto-digestores ou tanques Imhoff e as lagoas anaeróbias. Mais recentemente foram desenvolvidos os processos de filtros anaeróbios, reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manto de lodo e os reatores de leito fluidizado, dentre outros modelos de reatores, que retêm biomassa reduzindo os volumes de reatores necessários, tornando o processo mais competitivo com os aeróbios. Estes últimos apresentam geralmente eficiências mais elevadas na remoção de DBO ou DQO dos despejos, mas normalmente são mais caros devido à necessidade de aeração. A idéia predominante atualmente é a de associação, utilizando-se, por exemplo, um reator anaeróbio para redução parcial da carga orgânica, complementando-se o tratamento com um sistema aeróbio. Em muitos casos, os sistemas mistos apresentam

vantagens econômicas em relação aos exclusivamente aeróbios. Além disso, podem apresentar também maior eficiência na remoção de nitrogênio e fósforo.

Existem também reatores como as lagoas facultativas, em que ocorrem ao mesmo tempo a decomposição aeróbia (massa líquida) e anaeróbia (lodo de fundo).

Alguns efluentes industriais necessitam ser pré-tratados por processos físico-químicos para a remoção de componentes tóxicos (metais pesados, óleos e graxas, solventes orgânicos, etc), antes de serem submetidos ao tratamento biológico.

2.8. Exercícios

1. Em uma determinação de DBO, foram misturados 6,0 mL de um despejo e 294,0 mL de água de diluição contendo 8,6 mg/L de OD. Após em período de incubação de 5 dias à 20°C, a concentração de OD na mistura foi de 5,4 mg/L. Calcular a DBO do despejo.
2. A DBO₅ a 20°C de um despejo é igual a 210 mg/L. Qual será a DBO final? Qual será a DBO₁₀? Se o frasco tivesse sido incubado a 30°C, qual seria a DBO₅? Dado: $k' = 0,23 \text{ d}^{-1}$
3. A DBO₅ a 20°C é igual a 250 mg/L para 3 despejos diferentes, mas os valores de k a 20°C são iguais a $0,12 \text{ d}^{-1}$, $0,16 \text{ d}^{-1}$ e $0,20 \text{ d}^{-1}$. Determinar a DBO última de cada amostra.
4. O valor da DBO de um esgoto foi medido a 2 e a 4 dias, sendo encontrados 125 e 225 mg/L, respectivamente. Determinar a DBO₅, utilizando um modelo cinético de 1ª ordem.
5. Os seguintes resultados de DBO foram obtidos para uma amostra de esgoto bruto a 20°C:

t(dias)	0	1	2	3	4	5
y (mg/L)	0	65	109	138	158	172

Calcular a constante da velocidade da reação e a DBO final de 1° estágio, utilizando o método dos mínimos quadrados e o método de Thomas.

6. Idem para:

t(dias)	1	2	4	5	8
y(mg/L)	32	57	84	106	111

7. Dados os seguintes resultados determinados para uma amostra de esgoto à 20°C, determinar a DBO carbonácea final, a DBO nitrogenada final, a constante de velocidade da reação carbonácea k e a constante de velocidade para a demanda nitrogenada k_n .

Determinar k ($\theta = 1,05$) e k_n ($\theta = 1,08$) à 25°C.

t, dias	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
DBO, mg/l	0	10	18	23	26	29	31	32	33	46	56
t, dias	11	12	13	14	16	18	20	25	30	40	
DBO, mg/l	63	69	74	77	82	85	87	89	90	90	

8. Determinar a demanda de oxigênio carbonácea e nitrogenada para um esgoto representado pela fórmula $C_9N_2H_6O_2$ (N é convertido em NH_3 no 1° estágio).

9. Determinar a demanda de oxigênio carbonácea e nitrogenada em mg/L para 1 litro de solução contendo 300 mg de ácido acético (CH_3COOH) e 300 mg de glicina ($CH_2(NH_2)COOH$).

10. Os seguintes dados foram obtidos de uma caracterização de despejo:

$$DBO_5 = 400 \text{ mg/l}$$

$$K = 0,20d^{-1}$$

$$NH_3 = 80 \text{ mg/l}$$

Estimar a quantidade total de oxigênio em mg/l que deve ser fornecida para estabilizar completamente este despejo. Qual seria o valor da DQO e da demanda teórica de oxigênio para este despejo?

11. Sabe-se que um despejo industrial contém apenas ácido esteárico, $C_{18}H_{36}O_2$, glicina, $C_2H_5O_2N$ e glicose $C_6H_{12}O_6$. Os resultados das análises de laboratório são os seguintes: nitrogênio orgânico: 10 mg/l, carbono orgânico: 125 mg/l e DQO = 400 mg/l. Determinar a concentração de cada constituinte, em mg/l.

3. Referências Bibliográficas

1. APHA, AWWA, WEF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 18th ed. Washington, 1992.
2. AGUDO, E.G. "Demanda Bioquímica de Oxigênio". Apostila da disciplina Fundamentos Químicos do Saneamento. Universidade Mackenzie, 1992.
3. AGUDO, E.G. "Demanda Química de Oxigênio". Apostila da disciplina Fundamentos Químicos do Saneamento. Universidade Mackenzie, 1992.
4. BRAILE, P.M. & CAVALCANTI, J.E., "Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais". São Paulo, CETESB, 1993.
5. CETESB, "Nota técnica sobre tratamento de efluentes de abatedouros e frigoríficos". 1989.
6. CETESB, "Nota técnica sobre tratamento de efluentes de laticínios". 1989.
7. CETESB, "Nota técnica sobre tratamento de efluentes de indústrias de celulose e papel".
8. CETESB, "Nota técnica sobre tratamento de efluentes de curtumes". 1989.
9. CETESB, "Nota técnica sobre tratamento de efluentes de indústrias de refrigerantes e cervejarias". 1989.
10. CETESB, "Nota técnica sobre tratamento de efluentes de indústrias de suco cítrico concentrado". 1990.
11. JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A., "Tratamento de Esgotos Domésticos" - Vol. I - Concepções Clássicas de Tratamento - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) - 2^a. Edição - Rio de Janeiro, 1982. 536p.
12. METCALF & EDDY, "Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse". 3rd ed. , Mc Graw - Hill Book Company .New York, 1994.

Questões de múltipla escolha – Aula 10

- 1) Em um ensaio realizado com determinado efluente industrial foram obtidos os seguintes resultados:

$$\text{DBO}_{5,20^{\circ}\text{C}} = 1200 \text{ mg/L}$$

$$K = 0,06\text{d}^{-1} \text{ (base 10)}$$

$$\text{NH}_3 = 50 \text{ mg/L}$$

A quantidade total de oxigênio (em mg/L) necessária para oxidar completamente esse despejo será:

- 1250
- 2456
- 2594
- 1200
- 3000

- 2) Em um ensaio realizado com determinado efluente industrial foram obtidos os seguintes resultados:

t(dias)	2	4	6	8	10
DBO (mg /L)	984	1580	1942	2162	2295

Os valores da constante de degradação (base e) e da DBO total de 1º estágio são, respectivamente (em d^{-1} e mg/L):

- 0,17 e 1784
- 0,23 e 2300
- 0,25 e 2500
- 0,30 e 3011
- 0,35 e 3500

- 3) A $\text{DBO}_{5,20^{\circ}\text{C}}$ é igual a 500 mg/L e a constante de desoxigenação à 20°C é $k = 0,15\text{d}^{-1}$ (base 10). A DBO de 5 dias a 25°C para esse efluente é (em mg/L):

- 500
- 602
- 608
- 625
- 669

- 4) Através da relação $\text{DBO}_{5,20^{\circ}\text{C}} / \text{DQO}$ pode-se avaliar um aspecto da biodegradabilidade de um efluente industrial, considerando-se que:

- Se o valor da DQO for superior a 4 vezes o valor da $\text{DBO}_{5,20^{\circ}\text{C}}$, o efluente apresenta boas condições de biodegradabilidade
- Apenas se o valor dessa relação for aproximadamente igual a 1, o efluente poderá ser considerado biodegradável

- c) A DBO mede a fração orgânica dos efluentes e a DQO a inorgânica e portanto quanto maior for essa relação mais biodegradável é o efluente
 - d) O valor da DQO é geralmente inferior ao da $DBO_{5,20}^{\circ C}$ e quanto mais próximo forem esses valores menor será a fração biodegradável
 - e) O valor da DQO é geralmente superior ao da $DBO_{5,20}^{\circ C}$ e quanto mais próximos forem esses valores maior será a fração biodegradável
- 5) Com relação à afirmação: "Quanto mais poluída por matéria orgânica biodegradável estiver uma água, maior será a demanda bioquímica de oxigênio a ser exercida e menor será a concentração de oxigênio dissolvido", pode ser dito que:
- a) Está correta, quaisquer que sejam as demais condições ambientais
 - b) Depende da temperatura e da taxa de degradação do resíduo
 - c) Depende da taxa de degradação do resíduo e da velocidade das águas
 - d) Depende da velocidade da água e da presença de outros nutrientes além do carbono
 - e) Depende da temperatura e da presença de outros nutrientes além do carbono
- 6) Para a determinação da concentração de oxigênio dissolvido em águas pode-se recorrer à:
- a) método iodométrico e método eletrométrico
 - b) método espectrofotométrico e método iodométrico
 - c) Método eletrométrico e método espectrofotométrico
 - d) Método cromatográfico e método espectrofotométrico
 - e) Método cromatográfico e método eletrométrico
- 7) Para efluentes industriais que não contêm microrganismos, a técnica de determinação da $DBO_{5,20}^{\circ C}$:
- a) Envolve incubação direta da amostra
 - b) Envolve diluição e semeadura da amostra
 - c) Envolve apenas diluição da amostra
 - d) Envolve apenas semeadura da amostra
 - e) Não é recomendada
- 8) Dois resíduos essencialmente carbonáceos apresentam $k_1 = 0,10 \text{ d}^{-1}$ e $k_2 = 0,20 \text{ d}^{-1}$ (base 10), sendo que ambos possuem $DBO_{20,20}^{\circ C} = 3.000 \text{ mg/L}$. As relações DBO_5/DBO_{20} de ambos os resíduos são, respectivamente:
- a) 0,51 e 0,73
 - b) 0,63 e 0,79
 - c) 0,66 e 0,85
 - d) 0,69 e 0,90
 - e) 0,75 e 0,95
- 9) Consiste em técnica relativamente recente de determinação de concentração de matéria orgânica em águas, que envolve a queima em forno a alta temperatura e determinação do gás carbônico resultante em analisador de infra-vermelho:
- a) Demanda total de oxigênio
 - b) Demanda teórica de oxigênio
 - c) Carbono orgânico total

- d) DBO manométrica
 - e) DQO em ampolas
- 10) Não se constitui em limitação do teste da DBO de cinco dias:
- a) Medir apenas a fração biodegradável da matéria orgânica presente nas águas
 - b) Medir apenas a fração carbonácea da matéria orgânica presente na água, pois em cinco dias praticamente não ocorre oxidação da amônia
 - c) Ser um teste lento, demorando cinco dias para a obtenção dos resultados
 - d) Apresentar problemas de imprecisão, especialmente nos casos em que é necessária a inoculação de microrganismos para exercer a demanda
 - e) Não poder ser utilizada para águas que contenham elevadas concentrações de cloretos

