



IV-035 - COMPARAÇÃO ENTRE METODOLOGIAS DISTINTAS DE QUANTIFICAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM CORPO HÍDRICO E SEU IMPACTO PARA A GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

Vanessa Daneluz Gonçalves⁽¹⁾

Aluna de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, UFPR.

Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes

Professor Adjunto do Departamento de Hidráulica e Saneamento, da UFPR. E-mail: cris.dhs@ufpr.br.

Heloise Garcia Knapik

Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela UFPR. E-mail: heloise.dhs@ufpr.br.

Marianne Schaefer França

Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela UFPR. E-mail: marianne.schaefer@gmail.com

Endereço⁽¹⁾: Av. Coronel Francisco H. dos Santos, Centro Politécnico – Jardim das Américas – Curitiba – PR
Caixa Postal: 19011 – CEP: 81531-990 – Brasil – Tel: +55 (41) 361-3210 – Fax: +55 (41) 361-3143 – E-mail: van_dg@msn.com

RESUMO

A Resolução CONAMA nº 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água segundo níveis de qualidade. Entre os padrões e/ou condições a serem atendidos para o enquadramento dos corpos d'água em tais níveis, encontra-se limites máximos permitidos de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), ensaio indireto que quantifica a presença de matéria orgânica em uma amostra de água. Contudo, os ensaios de DBO podem ser efetuados por distintas metodologias, tanto manométricas, quanto por técnicas de diluição. Esta diversidade metodológica de avaliação do teor de matéria biodegradável em corpo d'água pode gerar impactos no sistema de gestão de recursos hídricos, em especial quando da implementação dos instrumentos de gestão contemplados pela Lei nº 9.433/1997 (enquadramento de corpos da água, cobrança pelo uso da água e outorga do uso dos recursos hídricos), caso os métodos envolvidos não sejam condizentes entre si e/ou confiáveis. Desta maneira, esta pesquisa teve como ambiente de estudo o lago do Parque Barigüi, pertencente à Bacia do Barigüi e situado em Curitiba – PR, com o objetivo de avaliar seu nível de poluição por matéria orgânica, através de diferentes métodos de quantificação de matéria biodegradável, e, concomitantemente, avaliar as discrepâncias entre os resultados obtidos. Dentre as conclusões desta pesquisa, constatou-se que os resultados de DBO obtidos segundo as metodologias aplicadas (neste caso, Iodométrico ou *Winkler*, Oxímetro e OxiTop) não apresentaram uma uniformidade, o que pode possibilitar interpretações distintas e duvidosas, com potencial de causar impacto no Sistema de Gestão dos Recursos Hídricos. Por fim, recomenda-se para pesquisas futuras: maior número de postos amostrais; a adoção de outras metodologias de quantificação de matéria orgânica (além das adotadas nesta pesquisa); e uma maior periodicidade dos ensaios.

PALAVRAS-CHAVE: Matéria Orgânica, lago Barigüi, Gestão de Recursos Hídricos.

INTRODUÇÃO

A poluição de corpos d'água por despejos concentrados em matéria orgânica biodegradável causa depleção do oxigênio presente. Isso ocorre quando a decomposição da matéria orgânica é realizada por microrganismos aeróbios, os quais consomem oxigênio na respiração. Dependendo das características do despejo biodegradável e do corpo receptor, a concentração de oxigênio dissolvido pode atingir valores baixíssimos, inviabilizando muitas formas de vida aquática. Ou então, o oxigênio pode ser totalmente consumido, o que caracteriza um meio aquático sob condições anaeróbias.

O grau de poluição de corpos hídricos por material biodegradável, pode ser quantificado através de métodos diretos, Carbono Orgânico Total (TOC), e indiretos, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Última de Oxigênio (DBO_u) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) (VON SPERLING, 2005).

O teste de DBO, também conhecido por DBO padrão ou DBO_{5,20°C}, corresponde ao oxigênio consumido da amostra em estudo (corpos hídricos, por exemplo), no período de 5 dias a uma temperatura de 20°C (KIELY,

1996; VON SPERLING, 2005). Contudo, o teste da DBO também apresenta algumas variações quanto à metodologia de execução do ensaio. Ou seja, é possível obter resultados de DBO para uma mesma amostra através procedimentos de ensaio distintos. De acordo com a ABNT (1992), valores de DBO podem ser obtidos através da NBR 12.614¹, a qual contempla a NBR 11.958² e a NBR 10.559³, com metodologias para obtenção do oxigênio presente na amostra em questão. Segundo APHA (1998), no ensaio da DBO o valor de oxigênio inicial e final pode ser determinado através do Método Iodométrico ou pelo Método do Eletrodo de Membrana.

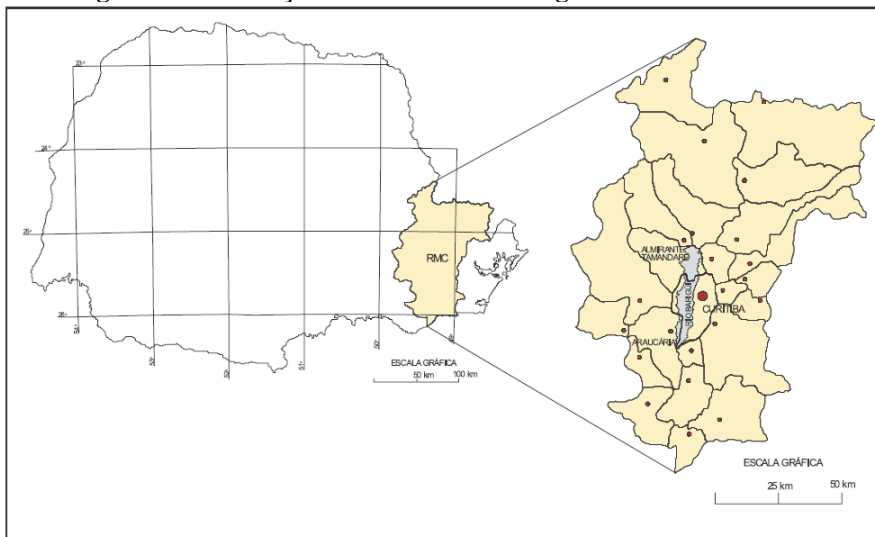
Ainda, diferentemente ao teste da DBO, na qual ocorre oxidação biológica da matéria orgânica biodegradável, na determinação da DQO ocorre a oxidação química tanto da fração biodegradável quanto da não biodegradável (inerte) através de um forte oxidante, normalmente dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), sob ação de calor.

Devido à diversidade metodológica na quantificação de matéria orgânica, esta pesquisa teve por objetivo averiguar possíveis subjetividades no teste de DBO através de ensaios laboratoriais segundo os métodos Iodométrico ou *Winkler*, Oxímetro e OxiTop para amostras coletadas no lago do Parque Barigüi situado em Curitiba (PR) e pertencente à bacia do rio Barigüi. Desta maneira, poder avaliar a influência de diferentes procedimentos metodológicos para quantificação do teor de matéria orgânica e que podem, a partir dos resultados, produzir interpretações distintas com impactos sobre os instrumentos de gestão de recursos hídricos.

ÁREA DE ESTUDO

A bacia do rio Barigüi está situada no Primeiro Planalto Paranaense, na Região Metropolitana de Curitiba, entre as coordenadas 25° 13' 24" e 25° 38' 23" Sul e 49° 15' 00" e 49° 22' 29" Oeste, percorrendo no sentido geral norte-sul os municípios de Almirante Tamandaré, Curitiba e Araucária. Possui área de drenagem de aproximadamente 279 km² até sua foz, em uma extensão de 67 km (VILLA, 2005). Ilustrada na Figura 1, tal bacia possui suas nascentes situadas no município de Almirante Tamandaré e sua foz no rio Iguaçu, na divisa entre os municípios de Araucária e Curitiba (FILL et al., 2005).

Figura 1: Localização da bacia do rio Barigüi no estado do Paraná.



De acordo com a Resolução SURHEMA nº 020/92, artigo 5º, as águas do Rio Barigüi a montante e a jusante do Parque Barigüi, foram, respectivamente, enquadradas como Classe 2 e Classe 3. E, segundo o parecer

1 Águas – Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) – Método de incubação

2 Águas – Determinação de oxigênio dissolvido – Método do eletrodo de membrana – Método de ensaio

3 Águas – Determinação de oxigênio dissolvido – Método iodométrico de Winkler e suas modificações – Método de ensaio.

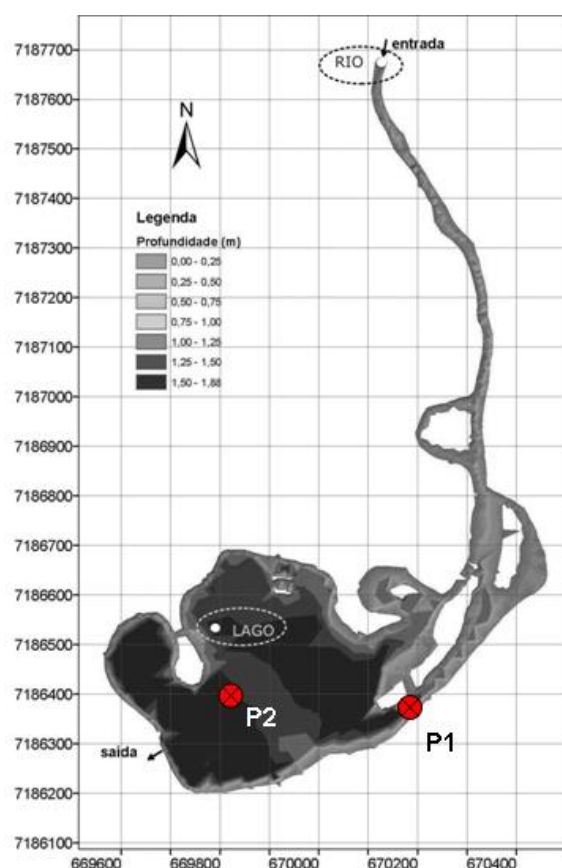


técnico 07/02 DPQ/CEP do Instituto Ambiental do Paraná - IAP, o Rio Barigüi recebeu a classificação de muito poluído, exceto para a estação Almirante Tamandaré, definida como moderadamente comprometida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste experimento foram estipulados no lago do parque Barigüi os seguintes pontos amostrais: P1, coletado na superfície do lago; e P2, que foi subdividido em dois pontos, P2A coletado igualmente a P1 (na superfície) e P2B coletado com auxílio de uma garrafa de Van Dorn a uma profundidade de 0,5 m a partir da superfície, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2: Localização dos pontos de coleta no lago do Parque Barigui.



Fonte: Adaptado de VILLA, 2005.

Os ensaios realizados de acordo com os métodos *Winkler* e Oxímetro foram conduzidos em duplicada, com 20 e 50% de amostra (alíquotas de 50 e 100 mL, respectivamente) e 100% de amostra (300 mL), para cada ponto amostrado (P1, P2A e P2B).

Adicionalmente, foi conduzido o ensaio pelo método OxiTop. Neste experimento, 432 mL de amostra referente a cada ponto foram adicionadas às respectivas garrafas do aparelho, juntamente com 1,7 mL de solução nutriente. Para cada ponto amostral, também foram realizados ensaios de DQO, apenas para efeito de controle dos valores máximos permitidos ao ensaio de DBO.

Através das Equações 1 e 2 foram obtidos, respectivamente, os valores de presença de oxigênio dissolvido para o método *Winkler*, e os resultados de DBO para os métodos *Winkler* e Oxímetro.



$$OD = \frac{V_T \cdot N \cdot 8000 \cdot f_c}{V_{am}} \quad (1)$$

em que: OD : concentração de oxigênio dissolvido (mg/L); V_T : volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação (mL); N : normalidade do tiosulfato de sódio (0,025N); f_c : fator de correção da normalidade do tiosulfato de sódio (0,98) e V_{am} : volume de amostra (mL).

$$DBO = (OD_i - OD_f) \cdot \frac{V_w}{V_{am}} \quad (2)$$

em que: DBO : concentração de DBO_5 (mg/L); OD_i : oxigênio dissolvido inicial ou 1º dia (mg/L); OD_f : oxigênio dissolvido final ou 5º dia (mg/L); V_w : volume médio do frasco *Winkler* (mL); e V_{am} : volume de amostra (mL).

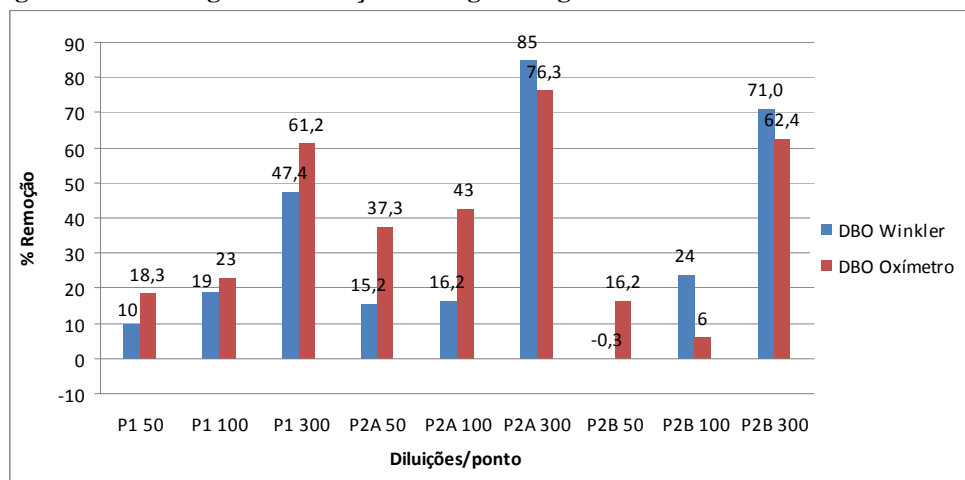
Devido a diferenças de procedência dos frascos de *Winkler* utilizados no experimento, o volume teórico de 300 mL foi corrigido a partir de uma média de volumes de 10 frascos tomados ao acaso de uma amostra de 40 indivíduos. O volume médio utilizado nos cálculos foi de 306,3 mL.

RESULTADOS

Como critérios para seleção das diluições ou situações de ensaio mais adequadas (métodos *Winkler* e Oxímetro), foram utilizadas as recomendações presentes na NBR 12.614, na qual a concentração de oxigênio na amostra referente ao 5º dia deve ser de no mínimo 1 mg/L; e o consumo de oxigênio no ensaio deve ser superior a 2 mg/L. Desta forma, foi observado que para o método *Winkler*, dentre os três pontos (P1, P2A e P2B), apenas os ensaios realizados com amostra pura respeitaram os critérios. Submetendo aos mesmos critérios nos resultados obtidos com o método Oxímetro, observou-se que para P1 apenas o ensaio realizado com a amostra pura respeitou ambas as recomendações. Já para P2A as três situações de ensaio (20%, 50% e amostra pura) se enquadraram nos critérios. E semelhante a P1, P2B também apresentou apenas o ensaio com a amostra pura em conforme.

Outro critério utilizado para definir a diluição mais efetiva para a amostra em questão ocorreu através dos valores de porcentagem de remoção de oxigênio. A porcentagem recomendada pela NBR 12.614 compreende a faixa de 40% a 70%. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos de porcentagem de remoção para as análises dos métodos *Winkler* e Oxímetro, segundo os pontos em estudo.

Figura 3: Porcentagem de remoção de oxigênio segundo os métodos *Winkler* e Oxímetro.



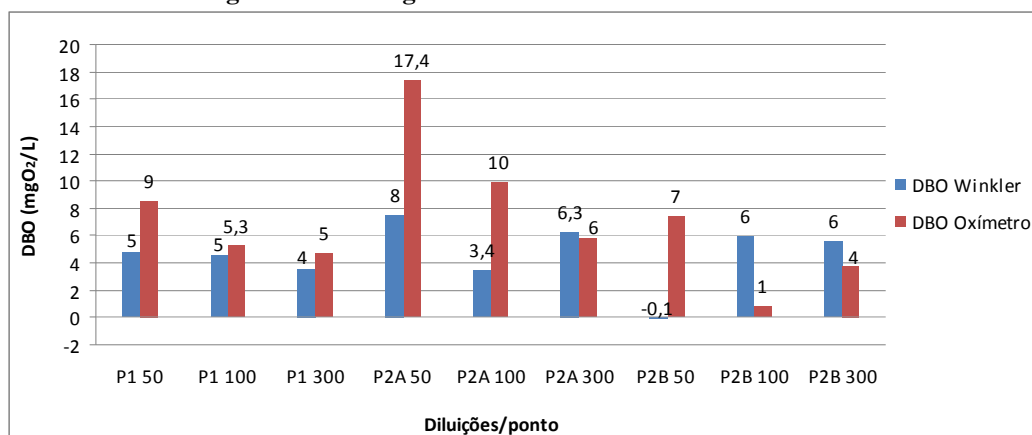


Com base na Figura 3, o método Oxímetro apresentou os melhores resultados de porcentagem de remoção para os pontos P1 e P2B no ensaio realizado com amostra pura (61,2% e 62,4%, respectivamente). Para o ponto P2A foram obtidos resultados dentro do recomendado para alíquota de 100 mL de amostra (43,0%), porém a amostra pura (76,3%), que apresentou resultados levemente acima da porcentagem normatizada, também pode ser considerada. Já para o método *Winkler*, observou-se que o ponto P1 com amostra pura apresentou resultado satisfatório (47,4%). Para os pontos P2A e P2B, a amostra pura resultou em porcentagens um pouco acima do recomendado (85,0% e 71,0%, respectivamente), mas bastante consideráveis como resultados válidos.

Cabe destacar que para a amostra com 20% de diluição no ponto P2B (Figura 3), realizado em duplicata, houve um acréscimo da concentração de oxigênio em ambas as amostras. Uma hipótese para tal fato pode ser a ocorrência de produtividade primária (conversão do carbono inorgânico em matéria orgânica através da fotossíntese, com liberação de oxigênio), uma vez que as condições em que foram conduzidos os experimentos não atenderam integralmente à exigência de ausência de luminosidade durante o período de incubação. Ainda, de acordo com os resultados de BEM (2009), que desenvolveu um estudo sobre a condição de trofia do lago do Parque Barigüi, foram observadas concentrações significativas de clorofila-a no ponto P2B no período amostrado, o que pode, de certa maneira, justificar a ocorrência de produtividade primária para este experimento. KNAPIK (2009) também menciona a ocorrência de produtividade primária em seus resultados de análise do coeficiente de desoxigenação carbonácea (K_1) no rio Iguaçu, cuja concentração de oxigênio dissolvido aumentou nos primeiros dias de análise. Adicionalmente, para as amostras com maiores alíquotas (P2B_100 e P2B_300), cuja porcentagem de redução foi positivo (Figura 3), possivelmente o consumo de oxigênio foi superior à produtividade, uma vez que a competitividade (maior teor de matéria orgânica e menor diluição) nestas amostras é maior.

Os resultados da DBO média obtidos através dos métodos Oxímetro e *Winkler* podem ser comparados através da Figura 4, a qual apresenta os valores de DBO para os três pontos (P1, P2A e P2B) segundo suas respectivas situações de ensaio (diluições de 20% e 50%, e amostra pura).

Figura 4: DBO segundo os métodos *Winkler* e Oxímetro.

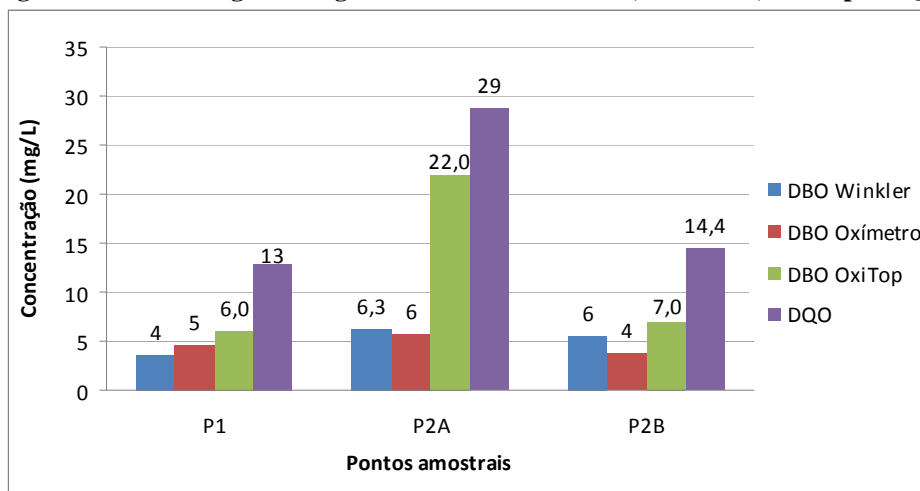


Ao analisar a Figura 4, com exceção dos testes realizados com alíquota de 100 mL para o ponto P1 e com amostra pura para o ponto P2A – que apresentaram pouca diferença entre os valores de DBO segundo as duas metodologias em questão – observa-se para as demais situações diferenças aparentes.

Entretanto, diante da seleção realizada anteriormente para definir as diluições/situações de ensaio mais adequadas, considerou-se neste trabalho como representativo, para ambos os métodos, os resultados referentes às situações: P1 (300), P2A (300) e P2B (300). Sendo que P2A (100) também pode ser considerado como representativo, mas apenas para o método Oxímetro.

A Figura 5, apresenta uma comparação entre os resultados de presença de matéria orgânica obtidos com os métodos *Winkler* e Oxímetro – para as situações P1 (300), P2A (300) e P2B (300) – OxiTop e DQO (Método de Refluxo Aberto, APHA, 1998).

Figura 5: Matéria orgânica segundo os métodos Winkler, Oxímetro, OxiTop e DQO.



Adicionalmente, pela análise da Figura 5, pode ser observado, para todos os pontos, valores de DQO superiores aos valores de DBO, o que está de acordo com a característica do ensaio de DQO de oxidar tanto a matéria orgânica biodegradável, quanto a não biodegradável (inerte). Porém, pode ser observado também que os resultados de DBO obtidos para cada ponto, através dos métodos *Winkler*, Oxímetro e OxiTop, não foram semelhantes. No caso de uma classificação hipotética desses resultados segundo o disposto pela Resolução CONAMA nº 357/2005, em termos apenas de valores de DBO, enquadraríamos o ponto P1 na Classe 2 pelos métodos *Winkler* e Oxímetro, e na Classe 3 pelo OxiTop. O ponto P2A seria Classe 3, segundo *Winkler* e Oxímetro e Classe 4 segundo OxiTop. Já o ponto P2B, se enquadraria na Classe 3 para os métodos *Winkler* e OxiTop e na Classe 2 para Oxímetro. Contudo, ressaltar-se que trata-se apenas de uma classificação hipotética, visto que são necessários mais informações e uma metodologia consistente para o enquadramento.

CONCLUSÕES

Esta pesquisa apresentou a quantificação de matéria orgânica biodegradável em corpo hídrico por meio de diferentes metodologias, *Winkler*, Oxímetro, OxiTop e DQO. Na comparação entre os resultados obtidos, constatou-se que não houve uniformidade entre eles. Mesmo desconsiderando os resultados de DQO, os quais podem estar superestimados devido à característica do ensaio em oxidar componentes inertes e/ou inorgânicos, ainda assim foram constatadas diferenças consideráveis entre as demais metodologias, em termos de presença de matéria orgânica. Ou seja, estes resultados confirmam a preocupação com uma metodologia de avaliação de concentração de matéria orgânica que seja consistente e não produza impacto de interpretação de validade química. Para pesquisas futuras, recomenda-se um maior número de diluições (para os métodos que as necessitem) e pontos amostrais, a realização de ensaios de quantificação de matéria orgânica segundo outras metodologias, além das utilizadas por esta pesquisa, e também, a determinação de uma periodicidade (repetição) na realização dos ensaios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, A. P. H. A. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th. ed. Washington, DC: APHA, 1998.
2. Associação Brasileira de Normas Técnicas- ABNT/ NBR 12614/Maio1992.
3. BEM, C. C. Determinação do estado de eutrofização de um lago raso: estudo de caso do Lago Barigüi. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2009.
4. BRASIL. Lei 9.433, de 08. jan. 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, Cria o Sistema Nacional de Gerenciamento dos Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do artigo 21 da CF, e altera o artigo 1 da Lei 8.001 de 13.03.1990 que modificou a Lei 7.990, de 28.12.1989. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 09. jan.1997.



5. CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Relator: Marina Silva. Diário Oficial da União, Brasília, 18 de março de 2005.
6. FILL, H. D.; SANTOS, I.; FERNANDES, C. V. S.; TOCZECK, A.; OLIVEIRA, M. F. Balanço hídrico da bacia do Rio Barigüi, PR. Editora: UFPR. Revista REGA, Curitiba, n.9, p. 59-67, 2005.
7. KNAPIK, H. G. Reflexões sobre monitoramento, modelagem e calibração na gestão de recursos hídricos: estudo de caso da qualidade da água da Bacia do Alto Iguaçu. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2009.
8. KIELY, G. Environmental engineering. Irwin McGraw – Hill, USA, 1996.
9. VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Belo Horizonte, 2005.
10. VILLA, A. T. Avaliação ambiental de qualidade da água do lago do parque Barigüi: potencial de poluição orgânica. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2005.