

34 - DETERMINAÇÃO E MONITORAMENTO ON-LINE DE CARGA ORGÂNICA DISSOLVIDA EM ÁGUA BRUTA, ÁGUA POTÁVEL E DE EFLUENTES, PELA TÉCNICA ESPECTROFOTOMÉTRICA SAC UV 254NM

Eduardo Ferrara⁽¹⁾

Físico(IFUSP), líder do departamento de pesquisa e desenvolvimento da empresa Digimed Instrumentação Analítica, doutor em ciências com especialização em ótica, dinâmica de fluídos, bioengenharia e instrumentação analítica.

Tarso dos Santos⁽¹⁾

Tecnólogo em Gestão Ambiental(FAM).Especialista e Consultor sênior em Instrumentação Analítica, líder técnico do departamento de engenharia de aplicações - Divisão de Processos Industriais, da Digimed Instrumentação Analítica.

Endereço⁽¹⁾: Rua Marianos, 227 – Vila Gea – São Paulo - SP - CEP: 04691-110 - Brasil - Tel: +55 (11) 5633-2200 - e-mail: ferrara@digimed.ind.br

RESUMO

Todas as águas superficiais e subterrâneas contêm substâncias orgânicas como resultado de decomposição da vegetação, do metabolismo de microrganismos e do plâncton ou ainda de contaminantes como pesticidas e herbicidas. Atualmente, a medição em laboratório dos níveis de DQO (demanda química de oxigênio), DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e TOC (carbono orgânico total), são utilizados como parâmetros de controle de matéria orgânica em águas. Contudo, os resultados destas análises, ou possuem um alto custo (TOC) ou podem levar de 2 horas (DQO) até 5 dias (DBO), sendo um fator de risco e complicações no tratamento de água e esgotos. O objetivo deste trabalho é apresentar um instrumento de medição de SAC₂₅₄ para determinação de DBO, DQO e TOC equivalentes em processos (online) para a utilização ETE's e ETA's. Os resultados dos ensaios apresentam desvio de exatidão máximo de 3,5% para o valor de COT, 2,5% do valor de medição para DQO, 2,5% do valor de medição de DBO com coeficiente de determinação de 0,9996 para COT e 0,998 para DQO. Adicionalmente, Os resultados do valor de média em fluxo e o desvio padrão das medições (2%) demonstram que o sistema é bastante estável ao longo do tempo, com a dispersão dos dados é aceitável para um sistema de medição em fluxo.

PALAVRAS-CHAVE: Coeficiente de Absorção Espectral, SAC₂₅₄, matéria orgânica, DQO, DBO e Carbono Orgânico Total.

INTRODUÇÃO

Na água potável a remoção das substâncias orgânicas é essencial visto que a matéria orgânica é nutriente para bactérias prejudiciais à saúde humana. Desta forma, nas estações de tratamento de esgoto (ETE's) e água (ETA's), o monitoramento periódico, dos parâmetros de qualidade da água tratada correlacionada à matéria orgânica, são cruciais para termos uma água com qualidade apropriada para consumo humano ou para descarte em mananciais, rios e lagos.

Os parâmetros de controle para o monitoramento de matéria orgânica, em águas, são baseados na medição dos níveis de DQO (demanda química de oxigênio), DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e TOC (carbono orgânico total). Esses parâmetros são medidos, utilizando-se métodos químicos ou físicos em laboratórios. Contudo, os resultados destas análises, além do alto custo envolvido e mão de obra especializada, não podem ser realizados em tempo real, podendo levar de 2 horas (DQO) até 5 dias (DBO) para se ter um resultado, sendo um fator de risco e complicações nos processos de tratamento de água e esgotos.

Dessa forma, uma alternativa interessante para resolver as dificuldades de medição e controle da matéria orgânica em águas, é quantificar a qualidade da água por meio do valor conhecido por Coeficiente de Absorção Espectral, SAC₂₅₄ (*Spectral Absorbance Coefficient*)^[4, 6, 7]. A determinação do coeficiente SAC₂₅₄ é uma técnica ótica que quantifica a quantidade de energia absorvida quando um feixe de luz monocromático,

centrado em 254 nm (UV), atravessa uma amostra contendo matéria orgânica. O valor de SAC₂₅₄ pode ser utilizado para determinar indiretamente os valores equivalentes de DQO, DBO e TOC em uma amostra.

A determinação dos valores de DQO, DBO e TOC equivalentes, por meio do valor de SAC₂₅₄ é um modo rápido e de baixo custo para medir a carga orgânica da água e auxiliar o processo de tratamento de afluentes e efluentes. Por exemplo, estes valores podem ser utilizados para avaliar a mudanças na matéria orgânica no afluente, auxiliando os operadores de planta, a controlarem o sistema de dosagem de produtos químicos no tratamento de água.

Outra aplicação, é a verificação da eficiência da filtração por carvão ativado de um sistema de tratamento de água por meio da medição online do SAC₂₅₄, antes e depois da filtração, indicando, em tempo real, a saturação dos filtros de carvão ativado. A gradual redução na diferença entre as duas leituras é a primeira indicação de necessidade iminente de regeneração ou substituição do leito de carvão ativado.

Em 1981, Matsché e Stumwoehrer^[5] foram um dos pioneiros na utilização do valor de absorção da luz na faixa do ultravioleta para controlar estações de tratamento biológico de águas residuais. Neste trabalho, a absorção da amostra em ultravioleta apresenta uma forte correlação com a Demanda Química de Oxigênio (DQO) em estações de tratamento de águas residuais. Isso sugere que a absorção de UV pode ser usada como uma ferramenta para monitorar a qualidade da água e a eficiência do tratamento. Contudo, a falta de seletividade devido a utilização de uma faixa grande de comprimentos de ondas (200 a 400 nm) foi um obstáculo devido ao efeito de matriz.

Em 1990, Bricaud e Stramski^[2], utilizaram a técnica SAC₂₅₄ para quantificar e particionar matéria orgânica (células de algas vivas) e matéria inorgânica (principalmente detrital) nas águas mesotróficas da ressurgência peruana e nas águas oligotróficas do Mar dos Sargos, no Oceano Atlântico Norte. Neste trabalho foi possível separar a matéria orgânica da inorgânica (partículas suspensas) por meio do coeficiente espectral.

Allalil *et al*, em 1995, desenvolveram um novo método que correlacionava o valor de medição do coeficiente de absorção espectral em função da concentração de nanoplâncton e fitoplâncton em água do mar^[1].

Em 2010, Robler e Metzger^[8], demonstram a possibilidade de controle equivalente da matéria orgânica em função de SAC₂₅₄ correlacionando a dosagem de carvão ativado em pó (PAC) na estação de tratamento de águas residuais de Mannheim, Alemanha, em função do valor de SAC₂₅₄. Neste trabalho, o processo de tratamento da água em função da medição de SAC₂₅₄ e a sua qualidade pode ser correlacionada.

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é apresentar a eficiência e a confiabilidade de um instrumento de medição de SAC₂₅₄, desenvolvido pela Digimed, para a determinação de DBO, DQO e TOC por equivalência, em processos (online) para a utilização ETE's e ETA's. O instrumento (Analizador), além de ter o conceito compacto, não utiliza reagentes, sendo mais econômico e requer baixo índice de rotinas de manutenção em comparação com outros instrumentos ou sistemas disponíveis no mercado.

METODOLOGIA

Medições de absorbância são muito comuns em laboratório ou campo, uma vez que a absorbância em um determinado comprimento de onda é uma característica típica do analito e é linearmente proporcional a concentração da substância em análise na água. O método para medição de SAC₂₅₄ consiste em mensurar a absorção de um feixe de luz centrado no comprimento de onda de 254nm que é uma característica de absorção da matéria orgânica. Como o parâmetro de absorção em 254nm é proporcional à concentração de orgânicos em água, é um processo simples determinar um fator de correlação linear que relaciona o valor de SAC₂₅₄ para os valores de carbono orgânico total (TOC), demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO). O valor de SAC₂₅₄ é determinado por^[4, 6, 7]:

$$SAC_{254} = \alpha(254) - s(535) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde $\alpha(254)$ é coeficiente de absorção espectral da amostra em 254nm e $s(535)$ é o coeficiente de espalhamento espectral em 535nm devido a **turbidez** na da amostra em 535nm. O coeficiente de absorção espectral é definido por:

$$\alpha(254) = \frac{A(254)}{d} f \quad \text{Equação (2)}$$

Onde $A(254)$ é o valor de absorbância causada pela matéria orgânica, d é a distância percorrida pelo feixe de luz pela amostra (passo ótico) e f é o fator de normalização da absorção espectral para m^{-1} , em nosso caso igual a 1000. Analogamente, o coeficiente de espalhamento espectral em 535 é definido por:

$$s(535) = \frac{A(535)}{d} f \quad \text{Equação (3)}$$

portanto temos que:

$$SAC_{254} = \frac{A(254)-A(535)}{d} f \quad \text{Equação (4)}$$

Para determinar a correção do valor de SAC_{254} com os valores de carbono orgânico total (TOC) e demanda química de oxigênio (DQO), utilizamos padrões de hidrogeno ftalato de potássio (KHP), para criar uma curva de calibração do valor de concentração em função do valor de SAC_{254} [4, 7]. Para determinar os valores demanda bioquímica de oxigênio (DBO) são obtidos por processamento matemático correlacionado ao valor de DQO.

Devemos ainda destacar que a correlação de SAC_{254} com a matéria orgânica contida na água dependerá do parâmetro específico correlacionado e dependerá da matriz de orgânicos da amostra. Amostras contendo ferro iônico, nitratos, nitritos e brometo ou com turbidez alta prejudicam a medição do SAC_{254} uma vez que também absorvem no UV. Isso significa que a correlação entre SAC_{254} e os valores de DBO, DQO e TOC são específicas do tipo de amostra e da aplicação em questão e que uma equivalência deve ser realizada entre os valores de medição em processo e laboratório para minimizar os desvios de exatidão. Dessa forma utilizamos a nomenclatura DBO_{eq} , DQO_{eq} e TOC_{eq} para determinar que estes valores são obtidos por equivalência.

Uma das vantagens do instrumento é a possibilidade de adaptar a faixa de medição e sensibilidade do equipamento por meio da variação do passo ótico, d . Passos óticos maiores são indicados para faixas de medição com baixa concentração de matéria orgânica enquanto passos óticos menores são destinados para águas com maior concentração de matéria orgânica. Desse modo, o instrumento pode ser específico para cada tipo de amostra melhorando o seu desempenho. Neste trabalho apresentaremos os resultados para o passo ótico de 10 mm que atua na faixa 0 a 100 1/m de SAC , 0 a 200 mg/l de TOC, 0 a 500 mg/l de DQO e 0 a 120 mg/l de DBO com turbidez máxima de 100 NTU.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, optamos por avaliar a linearidade da escala fotométrica do instrumento tanto para o comprimento de onda de 254 nm utilizando padrões de dicromato de potássio, como para o comprimento de onda de 535 nm com filtros de densidade neutra. Para escala a de UV, utilizamos soluções padrões compostas por sais de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) diluídos em uma solução de 0,001 M de ácido perclórico [2]. Estas soluções obedecem à Lei de Bouger-Lamber e Beer e são usadas como referência. A **tabela 1** apresenta os valores nominais e medidos com o instrumento para os padrões de $K_2Cr_2O_7$ utilizados na avaliação da escala fotométrica em UV. O ensaio consistiu em 5 medições para cada solução padrão.

Tabela 1- Valores de medição e calculados para absorção de dicromato de potássio com o instrumento.

$K_2Cr_2O_7$ (mg.l ⁻¹)	Valores Nominal de Abs ₂₅₄	Valores médio Abs ₂₅₄	Desvio padrão
0	0,000	-0,01	0,02
20	0,271	0,27	0,00
50	0,677	0,67	0,02
80	1,082	0,97	0,02
100	1,353	1,29	0,01
120	1,624	1,67	0,03
140	1,894	1,85	0,00
180	2,435	2,37	0,00
200	2,706	2,41	0,01

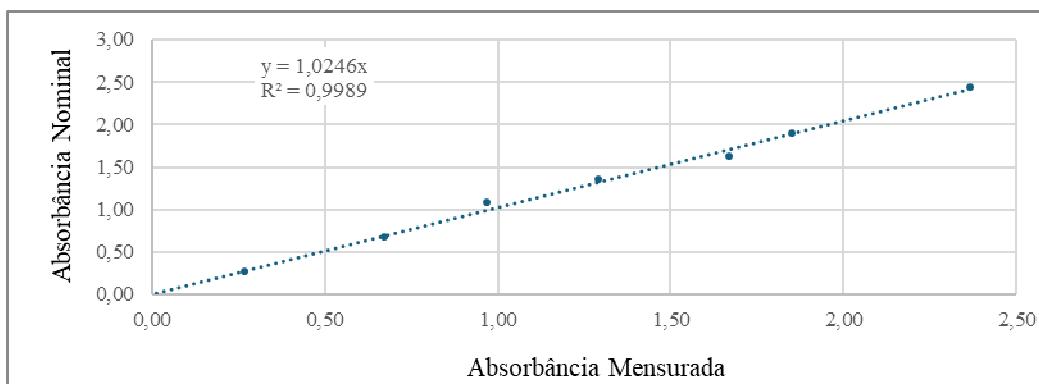


Figura 1 - Regressão linear entre os valores de absorbância nominal e calculada.

Os valores encontrados para o coeficiente de determinação foi de 0,9989 para a faixa de absorbância até aproximadamente 2,5, demonstrando a linearidade e exatidão do equipamento (**Tabela 1** e **Figura 1**).

Para o comprimento de onda de 535 nm, utilizamos três filtros de densidade neutra, marca Shott. A **tabela 2** apresenta os valores nominais e mensurados para o comprimento de onda de 535 nm. Os resultados estão em conformidade com os valores tabelados dos filtros de densidade neutra (**Tabela 2**).

Tabela 2- Valores de absorção nominais e mensurados dos filtros de densidade neutra com o instrumento.

Abs ₅₃₅ Nominal	Abs ₅₃₅ média	Desvio
0	0,00	0,00
0,992	0,990	0,002
2,031	1,851	-0,180

Em seguida, utilizando soluções padrões de hidrogeno ftalato de potássio (KHP), define-se a curva de calibração para os valores COT e DQO. O ensaio consistiu em emergir a unidade sensora (sonda) em soluções padrões de KHP equivalentes a 0, 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 e 175 mg.l⁻¹ de COT e mensurar a resposta em SAC₂₅₄ do equipamento. Para cada ponto foram realizadas 5 medições consecutivas. Com estes valores determinamos as curvas de calibração para COT e calculamos o coeficiente de determinação para a relação entre aos valores teóricos de concentração e o valor médio mensurados no equipamento com 10 medições aleatórias dos padrões. Os resultados são apresentados na **figura 2** e **tabela 3**.

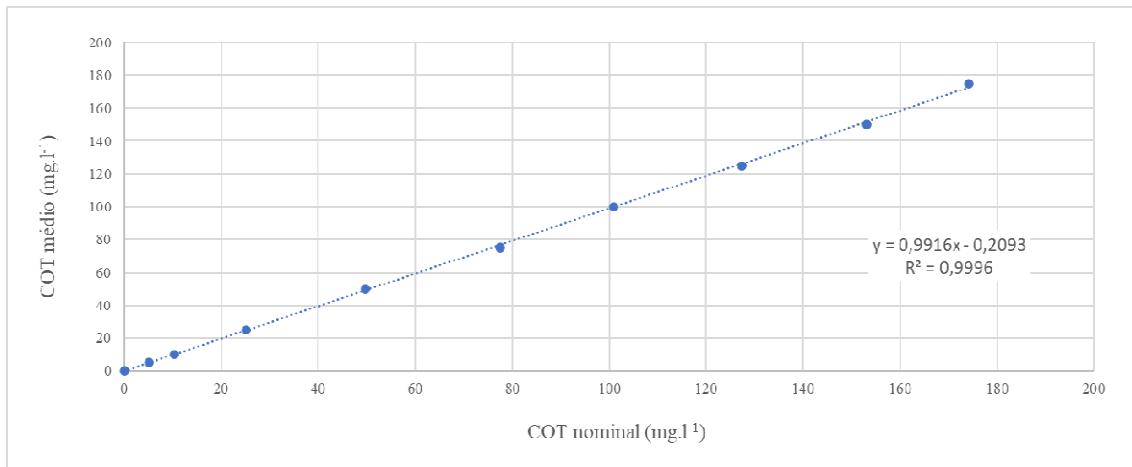


Figura 2 - Regressão linear entre os valores de TOC nominal e calculada.

Tabela 3- Valores de medição e calculados para COT.

Padrão TOC (mg.l⁻¹)	TOC med. (mg.l⁻¹)	Precisão (mg.l⁻¹)	Exatidão (%)
0	0,000	0,0	----
5	5,04	0,3	0,7%
10	10,26	0,3	2,6%
25	25,15	0,5	0,6%
50	49,75	0,2	-0,5%
75	77,52	0,4	3,4%
100	100,9	0,4	0,9%
125	127,3	1,0	1,9%
150	153,0	0,8	2,0%
175	174,2	0,9	-0,4%

Em seguida repetimos o ensaio para DQO e DBO com 10 medições para cada ponto (**tabela 4 e 5**).

Tabela 4- Valores de medição e calculados para DQO.

Padrão DQO (mg.l⁻¹)	DQO med. (mg.l⁻¹)	Precisão (mg.l⁻¹)	Exatidão (%)
0,0	0,000	0,0	----
13,1	13,13	0,8	0,2%
26,2	26,73	0,8	2,3%
65,5	65,77	1,3	0,4%
131,0	130,4	0,5	-0,4%
196,5	199,6	1,1	1,6%
262,0	264,1	0,9	0,8%
327,5	322,4	2,7	-1,5%
393,0	394,1	0,4	0,3%
458,5	455,7	2,6	-0,6%

Tabela 5- Valores de medição e calculados para DBO.

Padrão DBO (mg.l⁻¹)	DBO med. (mg.l⁻¹)	Precisão (mg.l⁻¹)	Exatidão (%)
0,00	0,000	0,0	----

3,48	3,475	0,2	-0,1%
6,96	7,122	0,2	2,4%
17,39	17,45	0,3	0,4%
34,78	34,59	0,1	-0,6%
52,17	52,96	0,2	1,5%
69,57	70,62	0,9	1,5%
86,96	85,59	0,7	-1,6%
104,35	105,8	1,1	1,4%
121,74	121,0	0,7	-0,6%

Observamos, nos resultados dos ensaios que o desvio de exatidão (erro) é no máximo de 3,5% para o valor de COT, 2,5% do valor de medição para DQO, 2,5% do valor de medição de DBO. Adicionalmente, observamos ainda que a regressão linear entre o valor teórico e o valor apresentado pelo equipamento após calibração possuiu coeficiente de determinação de 0,9996 para COT e 0,998 para DQO.

Em relação aos ensaios de repetibilidade (precisão) o erro máximo foi de $2,7 \text{ mg.l}^{-1}$ para os valores de medição. Já os limites de quantificação obtido foi de $2,5 \text{ m}^{-1}$ para SAC, $6,2 \text{ mg.l}^{-1}$ para DQO, $1,7 \text{ mg.l}^{-1}$ para DBO e $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ para COT (tabela 6).

Tabela 6- Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os parâmetros de SAC₂₅₄, DBO, DQO e TOC.

SAC ₂₅₄ (m^{-1})		COT (mg.l^{-1})		DQO (mg.l^{-1})		DBO (mg.l^{-1})	
LD :	0,8	LD :	0,8	LD :	1,9	LD :	0,5
LQ :	2,5	LQ :	2,5	LQ :	6,2	LQ :	1,7

O ensaio de fluxo consistiu em fazer um sistema de fluxo fechado com o volume descartado de uma amostra coletada para determinação de DQO pelo laboratório de análise da Digimed. O resultado de análise da amostra foi de 52 mg.l^{-1} de concentração de O_2 . Neste ensaio, para manter a integridade das janelas ópticas, incluímos um sistema de autolimpeza a ar com purga a cada 20 minutos controlado pelo equipamento. No sistema utilizamos uma bomba com fluxo entre 8 a 12 l.min^{-1} e tempo entre aquisição foi de 2s (figura 3). O gráfico de medição em função do tempo (s) é a apresentado na figura 4.



Figura 3 – Sistema em fluxo e sonda de medição para SAC₂₅₄.

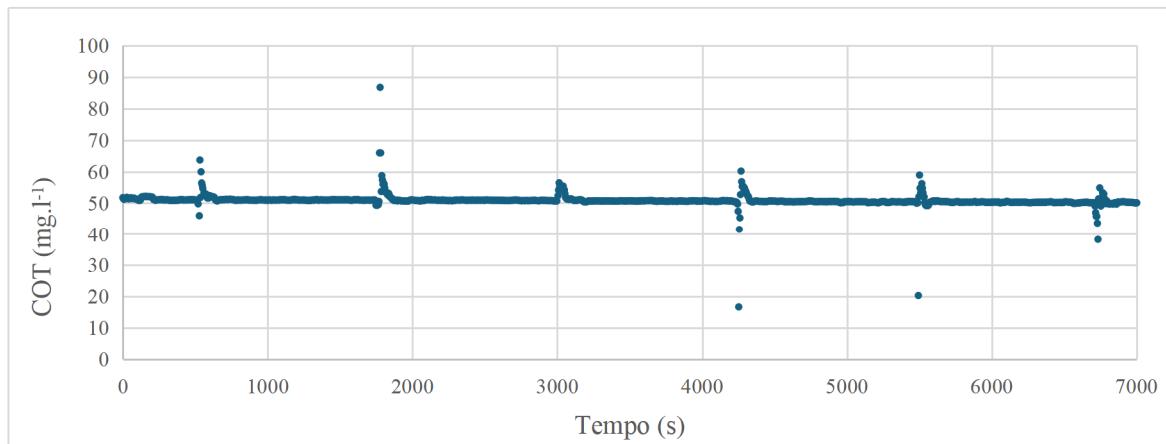


Figura 4 – Valores de medição de COT em fluxo.

Observamos no conjunto de dados que o sistema possuiu tempo de estabilização médio de 50 segundos para estabilização. Estes valores foram excluídos do conjunto de dados. Foram excluídos, ainda os valores aberrantes identificados pelos testes de Grubbs e Cochran. Ao todo 195 dados foram excluídos de um total de 1883 dados. Com os dados restantes (1688 dados) calculamos a média e desvio padrão para avaliar a dispersão e aplicamos o método de regressão linear com ANOVA para avaliar a possível tendência dos dados. A tabela 6 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 7- Resultados obtidos para o ensaio em fluxo.

Número de dados:	1688
Média DQO _{eq} (mg.l ⁻¹):	50,7
Desvio padrão (mg.l ⁻¹):	0,8
Coeficiente Linear	51,3
Coeficiente Angular	-0,00034

O coeficiente angular negativo sugere que, o valor de medição aumenta em função de tempo, o valor de DQO tende a cair. Contudo esta perda de valor pode estar associada a variações da amostra devido ao sistema de mediação, uma vez que a magnitude desse efeito é pequena (-0,00034 unidades por unidade de tempo).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Baseado nos resultados obtidos podemos concluir que o equipamento para medição de DQO, DBO e TOC por equivalência ao valor do coeficiente de absorção espectral (SAC₂₅₄) é uma importante alternativa para a medição em fluxo (on line) destes parâmetros em estações de tratamento de água e esgoto fornecendo medições consistentes e precisas. Apesar da necessidade de análises laboratoriais destes parâmetros para estabelecer a equivalência entre SAC₂₅₄ e os parâmetros para aumentar sua exatidão e corrigindo possíveis interferentes, as vantagens de realizar medições em tempo real a baixo custo operacional, baixa frequência de manutenção e sem contaminação da amostra, uma vez que o método não utiliza reagentes, são essenciais para o controle de matéria orgânica em ETE's e ETA's pois possibilita uma rápida atuação no monitoramento e controle dos parâmetros de qualidade da água tratada correlacionada à matéria orgânica, o que aumenta a eficiência e a segurança operacional do processo de tratamento de água. Observamos ainda que o valor de média e o desvio padrão (2%) demonstram que o sistema é bastante estável ao longo do tempo. Dessa forma consideramos que a dispersão dos dados é aceitável para um sistema de medição em fluxo.

O coeficiente angular negativo sugere que, o valor de medição aumenta em função de tempo, o valor de DQO tende a cair. Contudo esta perda de valor pode estar associada a variações da amostra devido ao sistema de mediação, uma vez que a magnitude desse efeito é pequena (-0,00034 unidades por unidade de tempo). Observamos ainda que o valor de média e o desvio padrão (2%) demonstram que o sistema é bastante estável ao longo do tempo. Dessa forma consideramos que a dispersão dos dados é aceitável para um sistema de medição em fluxo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLALI, K.; BRICAUD, A.; BABIN, M.; MOREL, A. A new method for measuring spectral absorption coefficients of marine particles. *Limnology and Oceanography*. v. 40, n. 8, 1995, p. 1526 – 1532
2. American Society for Testing and Materials E925-09, Standard Practice for Monitoring the Calibration of Ultraviolet-Visible Spectrophotometers whose Spectral Bandwidth does not Exceed 2 nm. *ASTM International*, West Conshohocken, PA, EUA, 2009
3. BRICAUD, A.; STRAMSKI, D. Spectral absorption coefficients of living phytoplankton and nonalgal biogenous matter: A comparison between the Peru upwelling area and the Sargasso Sea. *Limnology and Oceanography*. v. 35, n. 3, 1990, p. 562 – 583
4. DIN 38404-3 Physical and physico-chemical parameters – Part3: Determination of absorption in the area of UV radiation, Spectral absorption coefficient; *German Standard Methods For The Examination Of Water, Wastewater And Sludge*, rev.2; Alemanha, 2005.
5. N. MATSCHÉ, N.; STUMWOEHRER, K.; UV-absorption as a control parameter for biological treatment plants; *Water Science and Technology*; v. 33; n. 12; p. 211–218, 1981
6. Method 415.3 - Determination of Total Organic Carbon and Specific UV Absorbance At 254 nm In Source Water And Drinking; *U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY*; rev. 1.2, EUA, 2009
7. Method 5910 - Uv-Absorbing Organic Constituents, *American Water Works Association American Public Health Association; Water Environment Federation, Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater*; 22º ed.; EUA, 2022.
8. RÖBLER, A.; METZGER, S; Application of SAC254 measurement for the assessment of micropollutant removal in the adsorptive treatment stage of a municipal wastewater treatment plant. *Water Practice & Technology*. v. 11, n. 2, 2016, p. 503-511.
9. STADLER, H.; KLOCK, E.; SKRITEK, P.; MACH, R.L.; ZEROBIN, W.; FARNLEITNER, A.H. The spectral absorption coefficient at 254 nm as a real-time early warning proxy for detecting

faecal pollution events at alpine karst water resources. *Water Science Technology*. v. 68, n. 8, 2010, p. 1898–1906.