

II-313 – DESVIOS DOS TESTES DE DQO E DBO_{5,20} EM RELAÇÃO À DQO TEÓRICA DE SUBSTRATOS REFERÊNCIA

Thaís da Silva Chaves⁽¹⁾

Graduanda em Tecnologia em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará-IFCE *campus* Limoeiro do Norte.

Thays Elayne Silva Alves⁽²⁾

Graduanda em Tecnologia em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará-IFCE *campus* Limoeiro do Norte.

Elivânia Vasconcelos Moraes dos Santos⁽³⁾

Doutora em Engenharia Ambiental pela UEPB. Docente do IFCE, *campus* Limoeiro do Norte.

Heraldo Antunes Silva Filho⁽⁴⁾

Doutor em Engenharia Ambiental pela UEPB. Docente do IFCE, *campus* Limoeiro do Norte.

Adrianus Van Haandel⁽⁵⁾

Graduação em Engenharia Química pela Eindhoven University of Technology. Mestre em Engenharia Química pela Eindhoven University of Technology. Doutor em Engenharia Civil pela University Of Cape Town - África do Sul. Pós-Doutorado em Engenharia Ambiental na Universidade de Wageningen - Holanda. Docente da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

Endereço⁽¹⁾ Rua Sindulfo Chaves, 1365 – Limoeiro do Norte - Centro - CE - CEP: 62930-000 - Brasil - Tel: (88) 9-9991-1697 - e-mail: thaisschaves@gmail.com

RESUMO

O parâmetro matéria orgânica é um dos mais importantes para engenharia sanitária, visto que ele estabelece diretrizes para diversos procedimentos. Sua determinação é realizada a partir de métodos indiretos, como a demanda química de oxigênio (DQO) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sendo a segunda o parâmetro referência presente nas legislações. Com base nessa importância, é fundamental que o grau de assertividade e precisão analítica dos testes laboratoriais sejam da maior qualidade possível. Nessa pesquisa foi analisado se há uma defasagem entre a análise de DQO e a análise de DBO em relação a DQO teórica de substratos conhecidos, grau de pureza determinado, alta solubilidade e total biodegradabilidade. Diante das limitações da análise de DBO foram utilizados diferentes métodos com intuito de oferecer a melhor condição possível para realização dos testes.

PALAVRAS-CHAVE: DQO, DBO padrão, Qualidade analítica.

INTRODUÇÃO

Devido a impossibilidade de determinação detalhada de todos os elementos presentes no esgoto; seja por uma limitação técnica, financeira ou de outra ordem; temos no parâmetro da matéria orgânica a saída mais abrangente e de uso mais amplo na engenharia sanitária em geral. Para quantificação de matéria orgânica, utilizam-se métodos indiretos, como a demanda química de oxigênio (DQO) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sendo a segunda o parâmetro referência presente na Resolução CONAMA 430 de maio de 2011, apesar de suas limitações e imprecisões.

Segundo a resolução CONAMA 430, deve ocorrer uma remoção de 60% de DBO_{5,20} para lançamentos de efluentes e o valor máximo de DBO em efluentes de sistemas de tratamento de esgotos sanitários é de 120mg/L. Com base nessa importância, é fundamental que o grau de assertividade e precisão analítica dos testes laboratoriais sejam da maior qualidade possível, visto que esse parâmetro (matéria orgânica) estabelece diretrizes para diversos procedimentos como: regulação de lançamento de efluentes, práticas de reuso, critérios de dimensionamento de ETES, noções de tratabilidade de efluentes, etc.

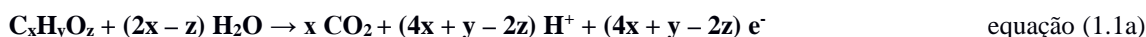
Considerando a possibilidade de se prever a demanda química de oxigênio de substâncias orgânicas simples, via estequiometria, seria também possível avaliar o grau de desvio que um ensaio experimental de DQO e DBO apresentam em relação ao valor teórico.

• O TESTE DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO, DQO.

A demanda química de oxigênio determina a quantidade de oxigênio consumido em meio ácido que leva à degradação da matéria orgânica sendo ela biodegradável ou não; diferente da DBO que degrada apenas a matéria orgânica biodegradável. As diferenças entre o teste da DQO e o teste da DBO residem no oxidante utilizado, nas condições operacionais que prevalecem durante o teste. No caso da DQO, o oxidante utilizado é o dicromato de potássio misturado com ácido sulfúrico e ainda é adicionado um catalizador sulfato de prata para acelerar a oxidação da matéria orgânica, o teste dura em média 2 horas.

Estudos realizados por Van Haandel e Marais (1999) mostraram que é possível calcular o valor teórico da DQO de uma substância orgânica conhecida, prevendo uma oxidação completa e usando conceitos básicos de oxidimetria. Se os valores da DQO teórica e da DQO experimental forem iguais, conclui-se que houve uma oxidação completa da matéria orgânica durante o teste. A DQO teórica de uma substância com fórmula estrutural $C_xH_yO_z$ pode ser determinada a partir da equação da reação redox com oxigênio, expressa a seguir.

(a) Para a oxidação



(b) Para a redução



(c) Combinando as equações e reorganizando



Assim, com base na Eq. 1, é possível observar que 1 mol de $C_xH_yO_z$ corresponde a $\frac{1}{4}(4x + y - 2z)$ moles de O_2 . Sabendo que a massa molecular de $C_xH_yO_z$ é de $(12x + y + 16z)$ g/mol e que a massa molecular do oxigênio é de 32g/mol, conclui-se que a DQO de $(12x + y + 16z)$ gramas da substância $C_xH_yO_z$ equivale a $\frac{1}{4}(4x + y - 2z) \cdot 32 = 8(4x + y - 2z)$. Portanto, a DQO teórica pode ser determinada a partir da divisão entre $8(4x + y - 2z)$ de oxigênio pela massa molecular de $C_xH_yO_z$ que é de $(12x + y + 16z)$ g/mol. Diante disso, por grama de $C_xH_yO_z$ tem-se uma DQO teórica expressa pela equação a seguir.

$$DQO \leftarrow \frac{8(4x+y-2z)}{(12x+y+16z)} \quad \text{equação (1.2)}$$

• O TESTE DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO, DBO_{5,20} e DBO_u.

O teste da demanda bioquímica de oxigênio, DBO, mede a oxidação do material orgânico através do consumo do oxidante, o oxidante no teste da DBO é o oxigênio. Enquanto o teste da DQO dura em média 2 horas, a oxidação do teste da DBO se prolonga por várias semanas, sendo essa uma de suas desvantagens pois quando se obtém um valor fora do esperado, será tarde demais para tomar uma medida corretiva. Além disso, no prolongamento de 3 semanas (DBO_u) pode ocorrer a nitrificação por bactérias, sendo este um interferente, já no tempo de 5 dias não seria tempo suficiente para que ocorra essa nitrificação. Diante disso, foi padronizado para o teste de DBO uma duração de 5 dias, apesar de não ser tempo suficiente para medir o valor real da oxidação da matéria orgânica e uma temperatura constante de 20°C. Como o período de 5 dias não é suficiente foi descoberto uma equação empírica (Eq. 2) para determinar o consumo de oxigênio em vários dias.

$$DBO_{t,20} = DBO_{ti,20} \times (1 - e^{-kt})$$

equação(2)

$DBO_{t,20}$ = DBO depois de um período de incubação de t dias.

$DBO_{ti,20}$ = DBO após longo período de incubação (3 semanas) a 20°C, quando a oxidação do material orgânico é completa.

k = Constante de oxidação e matéria orgânica.

t = Duração do teste.

OBJETIVO

Comparar os valores experimentais de DQO, $DBO_{5,20}$ e DBO_u com os valores teóricos de DQO de substâncias orgânicas conhecidas e de fácil assimilação (notadamente biodegradáveis e solúveis).

MATERIAIS E MÉTODOS

Com vista a analisar se há uma defasagem entre a análise de DQO e a análise de DBO em relação a DQO teórica de substâncias, foram escolhidos 10 substratos orgânicos conhecidos e calculado a sua DQO teórica, utilizando a equação 1.2, citada anteriormente. Demais características serão apresentadas a seguir (Tabela 1).

• SUBSTRATOS SINTÉTICOS

A seleção das substâncias teve como critério o fato de possuírem fórmula molecular conhecida, grau de pureza determinado, alta solubilidade e total biodegradabilidade.

Tabela 1- Substâncias utilizadas e suas características.

Substâncias	Fórmula molecular	MM (g/mol)	Teor (%)	Densidade (g/mL)
Acetato de sódio *	$C_2H_3O_2$	59,10	43,43	1,450
Acetona	CH_3COCH_3	58,08	99,5	0,791
Ácido Acético	$C_2H_4O_2$	60,05	99,7	1,051
Ácido Láctico	$C_3H_6O_3$	90,08	85,0	1,206
Ácido Oxálico Anidro	$C_2H_2O_4$	90,03	101,0	1,900
Glicerina	$C_3H_8O_3$	92,09	99,5	1,261
Glicose	$C_6H_{12}O_6$	180,16	99,5	1,540
Metanol	CH_3OH	32,04	99,8	0,792
Etanol	C_2H_6O	46,07	99,8	0,789
Biftalato de potássio*	$C_8H_5O_4$	165,12	80,85	1,640

*o sódio e o potássio foram descontados da MM na forma de impureza (baixo teor).

• PREPARO DAS SOLUÇÕES

Após caracterizar cada substrato escolhido, foram preparadas soluções padrões de 2 g/L das substâncias, com exceção do acetato de sódio e do Ácido Oxálico que foram utilizado 5 g/L de cada, devido a composição higroscópica do sal orgânico, acetato de sódio ($C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$), influenciando no teor da substância e a baixa DQO teórica do Ácido Oxálico.

Além disso, foi realizado a correção do valor pesado em relação ao teor de cada substância, pois como o teor das substâncias não eram de 100%, a quantidade fixa pesada não correspondia a 100% da substância. Por fim, foram feitos os cálculos da DQO teórica de cada substância e os cálculos da DQO teórica em relação a quantidade que foi pesada após a correção do valor pesado, citada anteriormente.

Tabela 2 – Valores pesados de cada solução e suas respectivas DQO teóricas.

Substâncias	Peso fixo (g)	Peso correção (g)	DQOt (1 g)	DQOt (pesado)
Acetato de sódio (sem Na)	5,0	2,172	0,949	2,061
Acetona	2,0	1,574	2,207	3,474
Ácido Acético	2,0	2,096	1,067	2,235
Ácido Láctico	2,0	2,050	1,067	2,187
Ácido Oxálico Anidro	5,0	5,050	0,178	0,898
Glicerina	2,0	2,509	1,217	3,055
Glicose	2,0	1,990	1,067	2,123
Metanol	2,0	1,581	1,500	2,371
Etanol	2,0	1,575	2,087	3,287
Biftalato de potássio	2,0	1,617	1,406	2,274

Após o preparo das soluções padrões, foram preparadas soluções intermediárias a partir da diluição das soluções padrões, para que os valores encontrados nos testes não ultrapassassem os limites de detecção de cada análise. Assim, as substâncias foram diluídas 5 vezes, com exceção do Ácido Oxálico que foi diluído 2 vezes devido sua baixa DQO teórica.

Tabela 3 – Valores de DQO teóricas após diluição.

Substâncias	DQOt (1 g)	DQOt pesado (mg)	DQOt diluída(mg)
Acetato de sódio	0,949	2061,1	412,2
Acetona	2,207	3473,9	694,8
Ácido Acético	1,067	2235,4	447,1
Ácido Láctico	1,067	2186,9	437,4
Ácido Oxálico Anidro	0,178	897,8	448,9
Glicerina	1,217	3054,9	611,0
Glicose	1,067	2122,7	424,5
Metanol	1,500	2371,2	474,2
Etanol	2,087	3286,6	657,3
Biftalato de potássio	1,406	2273,6	454,7

• EXECUÇÃO DOS TESTES

Com as soluções feitas, foram realizadas análises de DQO, DBO_{5,20} e DBO_{20,20}. O método utilizado para a análise de DQO foi o método do refluxo fechado, referenciado pelo APHA et al. (2012), já a análise de DBO foi testada com 3 diferentes métodos, com intuito de oferecer a melhor condição para o teste e assim aumentar o seu nível de assertividade.

Tabela 4 – Métodos utilizados para testes de DBO.

	PARTICULARIDADES	OBSERVAÇÕES
Método 1	Frasco preenchido até volume de 250 mL	Para evitar que fosse perdido amostra no transbordo do frasco e fixar um volume padrão, os frascos foram preenchidos até um volume de 250mL.
Método 2	Frasco preenchido até volume de 250 mL e sementeira	Prevendo um maior consumo de matéria orgânica, foi adicionado 1 mL de sementeira em cada frasco de DBO.
Método 3	Frasco preenchido até transbordar, com sementeira e diluição fora	Referenciado pelo APHA et al. (2012).

A seguir será apresentado um fluxograma do passo a passo em geral, mostrando desde a escolha dos substratos e as caracterizações feitas, até a realização dos testes de DQO e DBO.

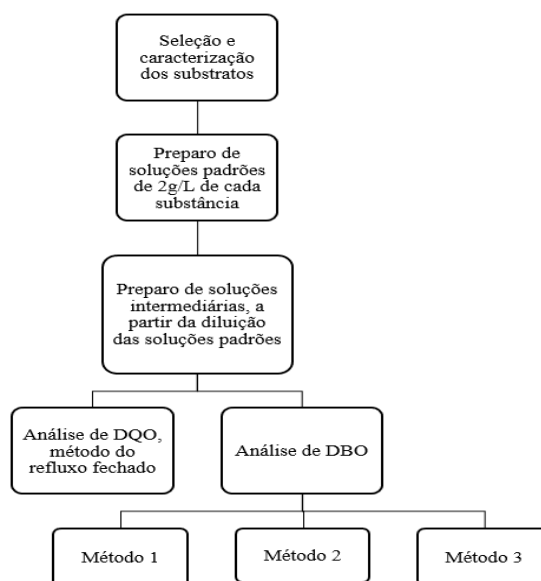


Figura 1 – Fluxograma representando resumo geral dos materiais e métodos utilizados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As figuras a seguir mostram os resultados obtidos após os testes de DQO e de DBO. Com base no gráfico é possível observar que os valores da DQO não ultrapassaram uma fronteira de 15% de desvio superior ou inferior em relação a DQO teórica, enquanto os desvios da DBO ficaram abaixo do limite inferior da linha de desvio nulo. Em estudos feitos por Van Haandel e Marais (1999) e Heukelekian (1958) também foi observado que houve um erro relativo na análise de DBO maior do que o erro relativo da análise de DQO, enquanto o desvio da DQO foi de 5 a 10 por cento, a DBO foi de 13 a 62 por cento.

Como citado anteriormente, foram utilizados 3 diferentes métodos para determinar a DBO, com intuito de oferecer a melhor condição para o teste. A figura 2 mostra os resultados das análises de DQO e $DBO_{20,20}$, utilizando o primeiro método da DBO, nesse método os frascos de DBO foram preenchidos até um volume de 250mL, para evitar que fosse perdida amostra no transbordo do frasco e fixar um volume padrão para todos os frascos.

A figura 3 mostra os resultados das análises de DQO e $DBO_{20,20}$, utilizando o segundo método da DBO, diferenciando do método 1 apenas a adição da sementeira, prevendo um maior consumo de DBO. A sementeira utilizada foi a água residuária de uma instituição de ensino, sua escolha seguiu o que foi indicado por Silva e Oliveira (2001), ao falar sobre a escolha das sementes os autores citaram que a sementeira ideal seria o efluente de um sistema de tratamento biológico, quando não houver, usar o sobrenadante de uma água residuária doméstica após sedimentação.

A figura 4 apresenta os resultados das análises de DQO e $DBO_{20,20}$, utilizando o terceiro método da DBO. No terceiro método foi realizada a diluição das substâncias fora do frasco de DBO, houve adição de sementeira e o frasco foi preenchido até seu transbordo, método referenciado pelo APHA et al. (2012). A partir da análise da figura, é notório que o terceiro método apresentou melhores resultados, quando comparados com os dois outros métodos. Entretanto, os desvios continuaram abaixo do limite inferior da linha de desvio nulo.

As figuras 5, 6, 7 e 8 apresentam boxplot comparativos entre os desvios das análises de DQO e de DBO. Segundo o gráfico, é possível concluir que o desvio máximo da DQO foi de 20%, superior ao desvio nulo (100%), enquanto os desvios DBO ficaram abaixo da linha do desvio nulo, recuperando no máximo 60% do valor real.

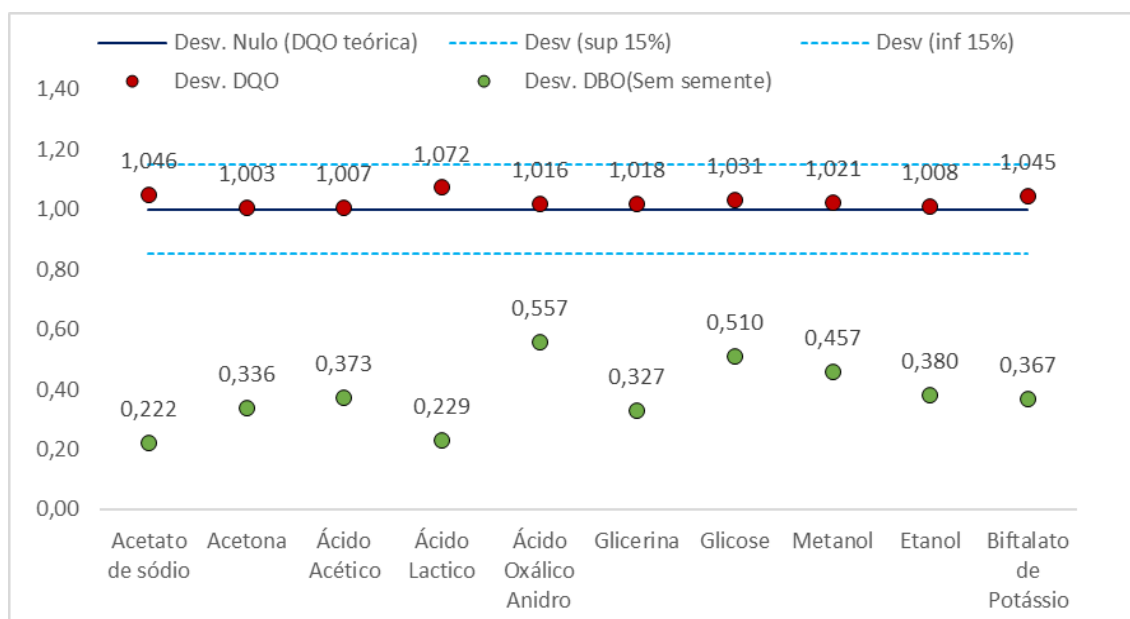


Figura 2 – Resultados das análises de DQO e DBO_{20,20}, utilizando o primeiro método da DBO.

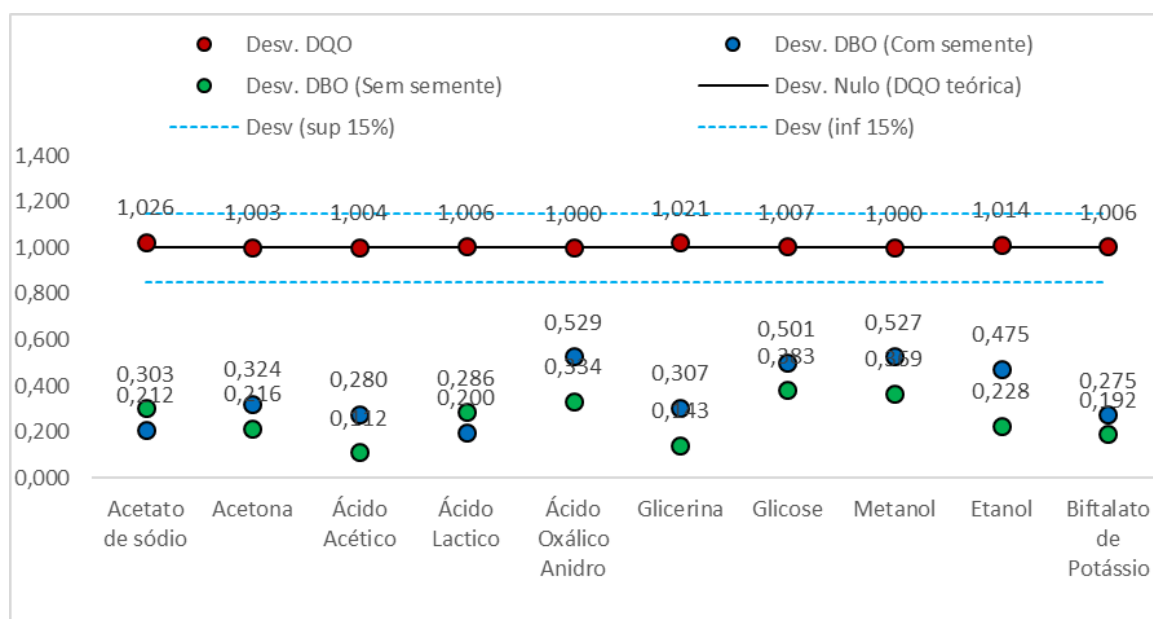


Figura 3 – Resultados das análises de DQO e DBO_{20,20}, utilizando o segundo método da DBO.

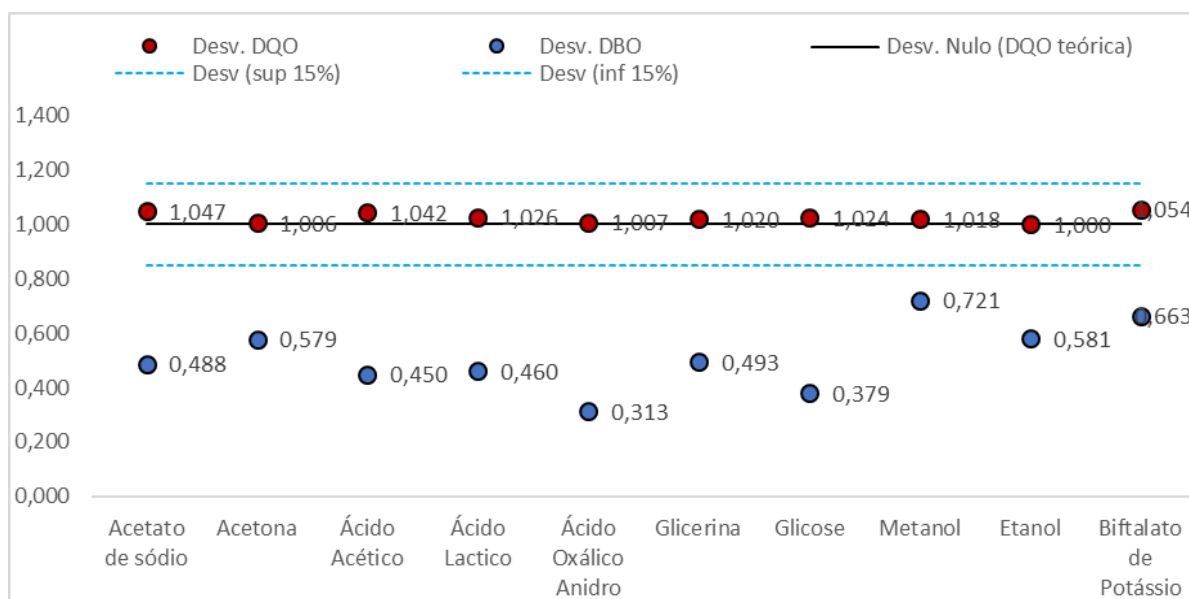


Figura 4 - Resultados das análises de DQO e DBO_{20,20}, utilizando o terceiro método da DBO.

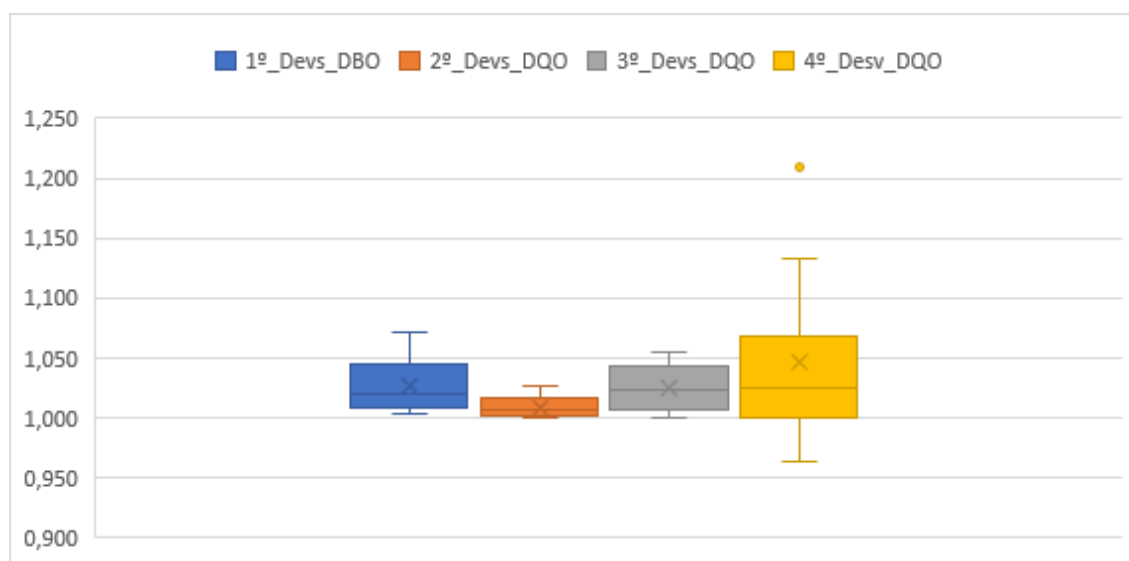


Figura 5 – Boxplot comparativo entre as análises de DQO.

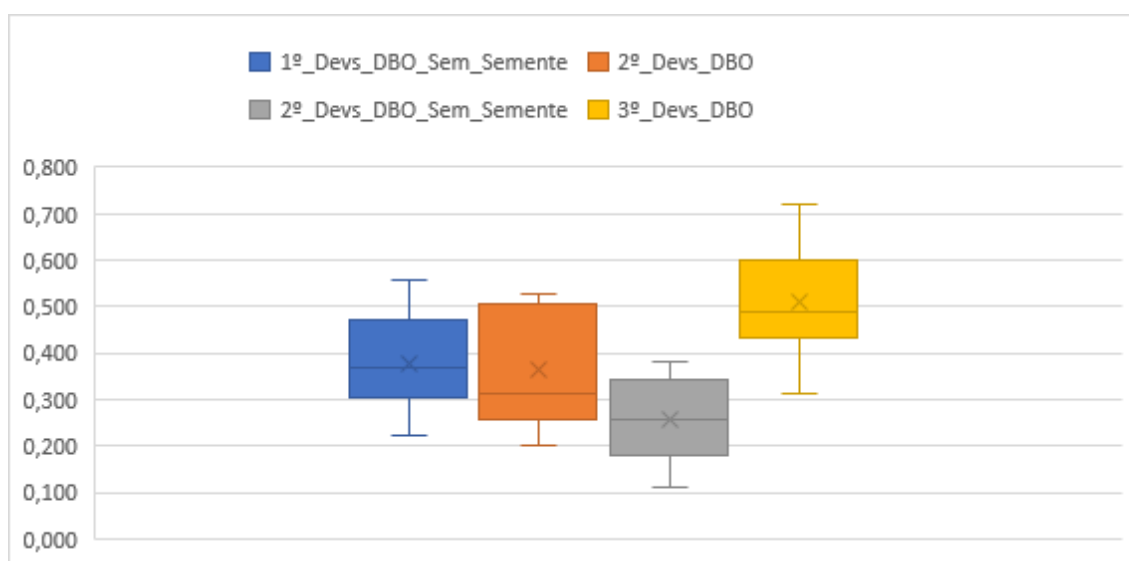


Figura 6 – Boxplot comparativo entre as análises de DBO.

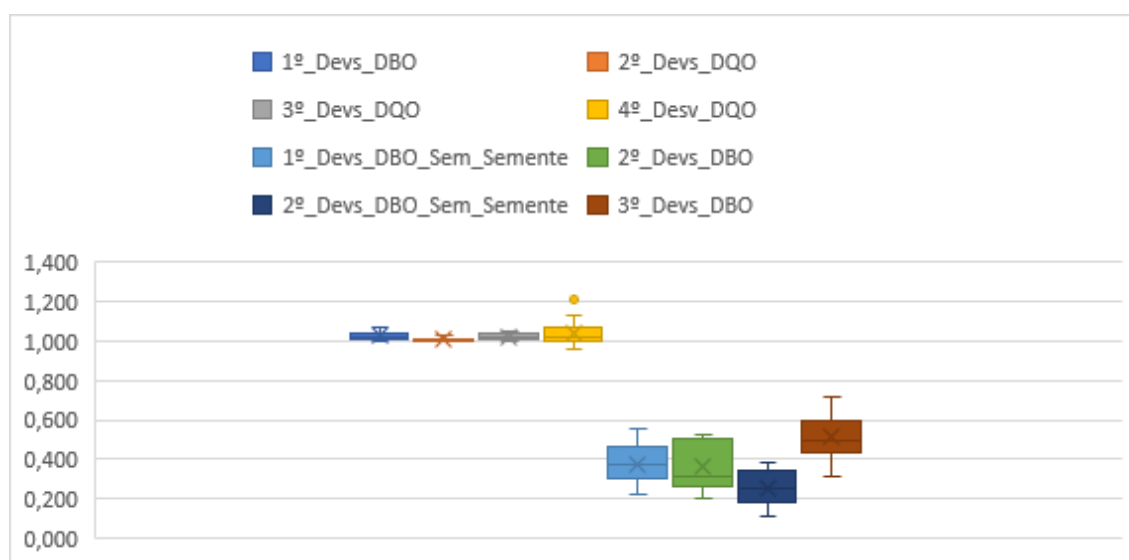


Figura 7 – Boxplot comparativo entre as análises de DQO e de DBO.

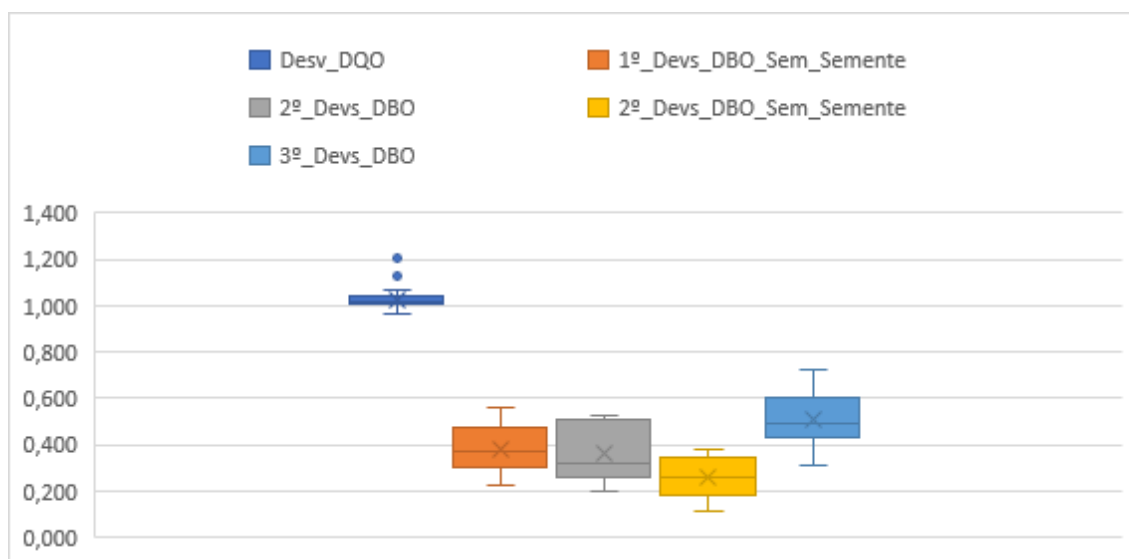


Figura 8 – Desvios do método da DQO comparado aos diferentes métodos da DBO.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Diante dos resultados apresentados, é possível concluir que há uma defasagem entre a análise de DQO e a análise de DBO em relação à DQO teórica, principalmente na análise de DBO, pois foi encontrado erros maiores do que na análise de DQO. Ao tratar de matéria orgânica e suas frações e em relação ao resultados encontrados, não seria possível usar apenas as análises de DBO e como parâmetros para quantificar a matéria orgânica e sua fração, pois apesar de ter utilizado substâncias biodegradáveis, fração que a DBO representa, o teste apresenta um valor inferior ao valor real, já a DQO mostrou-se constante nos valores de recuperação desviando menos do que 5% em todos os casos. Entretanto, com o teste de DQO não se infere acerca do fracionamento da matéria orgânica, aspecto fundamental em alguns critérios de dimensionamento de ETEs. Assim, como alternativa para determinação da matéria orgânica recomenda-se determinar suas várias frações aliando a teoria do lodo ativado com a técnica da respirometria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. New York (2012).
2. BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, DF, maio de 2011.
3. HEUKELEKIAN, H. "Basic Principles of Sludge Digestion". In: J. McCabe e W.W. Eckenfelder, Jr (eds), Biological Treatment of Sewage Industrial Wastes. Reinhold, New York. 1958.
4. SILVA E OLIVEIRA. Manual de análises físico-químicas de água de abastecimento e residuárias. Campina Grande- PB. 2001.266 pag.
5. VAN HAANDEL, A.; GERRIT, M., O comportamento do Sistema de Lodo Ativado, Campina Grande: EPGRAF, 1999.