

FUNDAÇÃO ESCOLA DE SOCIOLOGIA E POLÍTICA DE SÃO PAULO – FESPSP
MBA EM SANEAMENTO AMBIENTAL

Silvia Schneider de Souza

USO DO TESTE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL COMO ALTERNATIVA AO
TESTE DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO NO MONITORAMENTO DE
CARGAS POLUIDORAS EM CORPOS D'ÁGUA

São Paulo

2020

Silvia Schneider de Souza

USO DO TESTE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL COMO ALTERNATIVA AO
TESTE DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO NO MONITORAMENTO DE
CARGAS POLUIDORAS EM CORPOS D'ÁGUA

Artigo científico apresentado à Fundação Escola de Sociologia e Política de São Paulo, como exigência parcial para a obtenção do título de especialista em Saneamento Ambiental.

Orientador: Dr. Mario Sergio Rodrigues.

São Paulo

2020

Biblioteca FESPSP – Catalogação-na-Publicação (CIP)

363.7394

S729u Souza, Silvia Schneider de.

Uso do teste de carbono orgânico total como alternativa ao teste de demanda química de oxigênio no monitoramento de cargas poluidoras em corpos d'água / Silvia Schneider de Souza. – 2020.
29 p. : il. 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Mario Sergio Rodrigues.

Trabalho de Conclusão de Curso (MBA em Saneamento Ambiental) – Fundação Escola de Sociologia e Política de São Paulo.

Bibliografia: p. 27-29.

1. Demanda Química de Oxigênio. 2. Demanda Bioquímica de Oxigênio. 3. Carbono Orgânico Total. 4. Córrego. 5. Correlação I. Rodrigues, Mario Sergio. II. Título.

CDD 23. : Poluição hídrica 363.7394

Ficha catalográfica elaborada por Éderson Ferreira Crispim CRB-8/9724

Silvia Schneider de Souza

USO DO TESTE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL COMO ALTERNATIVA AO
TESTE DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO NO MONITORAMENTO DE
CARGAS POLUIDORAS EM CORPOS D'ÁGUA

Artigo científico apresentado à Fundação Escola de Sociologia e Política de São Paulo, como exigência parcial para a obtenção do título de especialista em Saneamento Ambiental.

Orientador: Dr. Mario Sergio Rodrigues.

Data da aprovação:

_____/_____/_____

Banca examinadora:

Nome do (a) professor (a), titulação,
Instituição e assinatura.

Nome do (a) professor (a), titulação,
Instituição e assinatura.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por todo apoio e paciência durante a realização do curso e TCC, à Sabesp pela oportunidade de realizá-lo, toda minha equipe, em especial Veronica, Lázaro e Marcio Tiago, que através de discussões técnicas, realização dos ensaios e auxílio nas interpretações me possibilitaram a conclusão.

Sou grata aos amigos que ganhei durante o curso, especialmente Luciana, Simone, Alexandre, Otávio e Douglas.

Não poderia deixar de agradecer, Antonio Sodré, no suporte às análises estatísticas, e, especialmente meu orientador, Mario Sergio Rodrigues, que exerceu um papel fundamental sempre com uma palavra de incentivo, confiança e muita paciência.

RESUMO

O ensaio de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5) é utilizado pela Sabesp como indicador da qualidade da água, no monitoramento dos córregos inseridos no programa Córrego Limpo, firmado em parceria com a prefeitura de São Paulo.

Quanto maior a concentração da DBO_5 maior o nível de poluição no corpo d'água. O ensaio de DBO_5 requer a realização conjunta do ensaio preliminar de Demanda Química de Oxigênio (DQO), cujo método, utiliza reagentes perigosos e tóxicos, incluindo o mercúrio e cromo hexavalente.

O estudo prevê a substituição deste ensaio, pelo Carbono Orgânico Total (TOC), considerado um método, mais rápido, limpo e de equivalente eficiência para o propósito.

Os resultados obtidos em amostras reais do monitoramento durante o período de cinco meses foram avaliados e, relações lineares significativas entre o DQO e TOC, foram encontradas. Através da regressão linear, definiu-se a equação preditiva de DQO em função do TOC.

O estudo demonstrou que o ensaio de TOC pode ser utilizado para a determinação do DQO como ensaio preliminar ao DBO_5 eliminando assim, a utilização e posterior descarte de produtos perigosos.

Palavras-chave: Demanda Química de Oxigênio. Demanda Bioquímica de Oxigênio. Carbono Orgânico Total. Córrego. Correlação.

ABSTRACT

The Biochemical Oxygen Demand test (BOD₅) is used by Sabesp as an indicator of water quality in the monitoring of streams inserted in the Córrego Limpo program, signed in partnership with the São Paulo City Hall.

The higher the concentration of BOD₅, the higher the level of pollution in the water body. The BOD₅ test requires the joint preliminary Chemical Oxygen Demand (COD) test, whose method uses dangerous and toxic reagents, including mercury and hexavalent chromium.

The study foresees the replacement of this assay by Total Organic Carbon (TOC), considered a method, faster, cleaner and of equivalent efficiency for the purpose.

The results obtained in real monitoring samples during the five-month period were evaluated and significant linear relationships between COD and TOC were found. Through linear regression, the predictive equation of COD as a function of TOC was defined.

The study demonstrated that the TOC test can be used for the determination of the COD as a preliminary test to the BOD₅, thus eliminating the use and subsequent disposal of hazardous products.

Keywords: Chemical Oxygen Demand. Biochemical Oxygen Demand. Total Organic Carbon. Stream. Correlation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
1.1 A SABESP E O PROGRAMA CÓRREGO LIMPO.....	8
1.2 INDICADORES DE POLUIÇÃO	9
1.3 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA PELO TOC	14
2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	14
2.1 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO ₅).....	15
2.2 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)	16
2.3 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)	16
3. AMOSTRAGEM.....	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
4.1 TRATAMENTO DOS DADOS	19
4.1.1 RELAÇÃO DBO ₅ X TOC	20
4.1.2 RELAÇÃO DQO X TOC	21
4.2 COMPARAÇÃO COM REFERENCIAL TEÓRICO.....	23
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	26
REFERÊNCIAS	27

1. INTRODUÇÃO

Os ensaios de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), são tradicionalmente utilizados como indicadores de poluição por carga orgânica e de performance de estações de tratamento de esgotos.

A Sabesp em parceria com Prefeitura do município de São Paulo desenvolve atividades com a finalidade de melhorar a qualidade da água dos mananciais, rios e córregos da capital, realiza de forma sistemática coletas e ensaios de DBO_5 de amostras retiradas pontos estratégicos dos córregos da região para avaliar a efetividade das ações de despoluição dos mesmos.

O ensaio de DBO_5 requer a realização conjunta do ensaio preliminar de DQO, que gera resíduos perigosos incluindo o mercúrio, cromo hexavalente, ácido sulfúrico e prata, nocivos aos seres humanos e meio ambiente. Como alternativa para a substituição do ensaio de DQO, foi proposta a utilização do Carbono Orgânico Total (TOC), com a vantagem de ser um ensaio mais rápido, preciso e sem geração de resíduos.

Os estudos demonstraram que existe uma correlação satisfatória entre DQO e TOC para as amostras de córregos, podendo o DQO ser estimado a partir da concentração do TOC, no entanto, para outras aplicações devem ser avaliados os níveis de desvios necessários.

1.1 A SABESP E O PROGRAMA CÓRREGO LIMPO

A Sabesp é uma sociedade anônima de economia mista fundada em 1973 e atualmente é responsável pelo fornecimento de água, coleta e tratamento de esgotos de 371 municípios do Estado de São Paulo.

É considerada uma das maiores empresas de saneamento do mundo em população atendida. São 27,9 milhões de pessoas abastecidas com água e 22,8 milhões de pessoas com coleta de esgotos. (Sabesp, 2020)

Possui 247 estações de tratamento de água que juntas permitem a produção de 119 mil litros de água por segundo. (Sabesp, 2020)

O programa Córrego Limpo da Sabesp, feito em parceria com a Prefeitura de São Paulo, foi criado em 2007 e funcionou até 2012, sendo retomado em 2017 quando passou a constar no Contrato de Programa da Sabesp com o município de São Paulo. (Portal do Governo, 2018).

Por meio da iniciativa conjunta entre o Governo do Estado e prefeitura da Capital, mais de 1600 litros por segundo de esgoto deixaram de ser lançados e passaram a ser tratados pela Sabesp, beneficiando diretamente 2,5 milhões de pessoas. (Portal do Governo, 2018)

No programa, o termo de cooperação inclui uma cláusula de obrigatoriedade de adesão, na qual cada uma das partes se compromete a cumprir as respectivas responsabilidades na limpeza dos córregos. Ao poder municipal cabe a limpeza do leito e das margens dos córregos, manutenção de galerias de águas pluviais e bocas de lobo, verificar possíveis ligações irregulares nas galerias, contenção de margens, fiscalização de imóveis não conectados nas redes coletoras de esgoto e reurbanização de ocupações às margens dos córregos para permitir a passagem de tubulação de esgotamento.

A Sabesp é responsável por mapear, inspecionar e realizar a manutenção de redes coletoras, executar obras de remanejamento, ligações, interligações e prolongamento de redes coletoras, monitoramento da qualidade das águas e conscientização da população local.

Para o monitoramento da qualidade da água dos córregos adotados pelo programa, incluindo os córregos, cujas etapas de despoluição já foram concluídas, a Sabesp realiza de forma sistemática coleta de amostras em pontos estratégicos e análise da Demanda Bioquímica de Oxigênio.

1.2 INDICADORES DE POLUIÇÃO

A medição biológica “Demanda Bioquímica de Oxigênio” (DBO) foi escolhida em 1908 como um indicador de poluição orgânica dos rios pela Comissão Real sobre a poluição fluvial do Reino Unido. O tradicional período de cinco dias para estimar o parâmetro DBO_5 foi escolhido para este teste porque este é supostamente o período mais longo que a água do rio demora a viajar da sua nascente até seu estuário no Reino Unido. (Grã-Bretanha. Royal Commission on Sewage Disposal, 1908). Posteriormente, este parâmetro foi adotado pelo American Public Health Association Standard Methods Committee, em 1936, como um indicador de referência para avaliar a biodegradação de produtos químicos e substâncias perigosas. (JOUANNEAU et al. 2014)

O ensaio de DBO_5 é utilizado como indicador de poluição e é expresso em mgO_2/L (miligramas de oxigênio por litro), o que corresponde à quantidade de oxigênio

necessária para a ação microbiana de oxidação da matéria orgânica presente numa dada amostra; a grosso modo, quanto maior a carga orgânica, maior a concentração de DBO_5 .

Os ensaios são realizados de acordo com o método respirométrico, que consiste em manter a amostra sob condições favoráveis para a ação dos microrganismos na depuração da matéria orgânica por tempo padronizado. Uma alíquota da amostra previamente definida tem o pH ajustado, é inserida em recipiente específico protegida da luz, são adicionados nutrientes (soluções salinas) e uma barra magnética, após o fechamento, os frascos são acondicionados em bandejas com agitação magnética e colocados nas incubadoras, onde permanecem por 5 dias em temperatura rigorosamente controlada ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) e agitação constante.

Os microrganismos degradam as substâncias orgânicas utilizando o oxigênio gasoso retido na garrafa fechada. O dióxido de carbono formado por este processo é absorvido, geralmente por grãos de hidróxido de sódio, adicionados em compartimento específico. As alterações de pressão são medidas por um manômetro e convertidas em consumo de oxigênio pelo dispositivo para estimar o valor de DBO. (JOUANNEAU et al. 2014)

O ensaio de DBO_5 requer a realização conjunta do ensaio preliminar de DQO (Demanda Química de Oxigênio), que corresponde à quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica por processo químico. A relação entre DBO_5 e DQO varia de acordo com a composição da amostra. Para águas residuais típicas existem algumas relações entre DBO_5 e DQO ($\text{DBO}:\text{DQO}$) que variam de 0,3 a 0,8. Águas residuárias que apresentam uma relação 0,5 ou superior são consideradas de fácil tratabilidade por meio biológico, se a relação se apresentar abaixo de 0,3 pode apresentar componentes tóxicos (METCALF & EDDY, 2004).

Partindo da premissa de que toda matéria biodegradável também pode ser oxidada quimicamente, o valor de DQO é o ponto de partida para o ensaio de DBO_5 , utilizando as recomendações do fabricante do equipamento Oxitop® e, baseado no valor esperado para DBO_5 (Tabela 1) determina-se o volume a ser utilizado no ensaio tendo o valor final de leitura multiplicado pelo valor correspondente ao fator de diluição.

Tabela 1 – DBO esperada x Volume de incubação

DBO esperada (mgO ₂ /L)	Volume Final (mL)	Fator de Diluição
0 – 40	462	1
40 – 80	365	2
80 – 200	250	5
200 – 400	164	10
400 – 800	97	20
800 – 2000	43,5	50
2000 – 4000	22,7	100

Fonte: Manual Oxitop® - WTW

O ensaio de DQO, analisado de acordo método 5220D (APHA, 2017) consiste em digerir amostra, em refluxo fechado, na presença de forte oxidante (dicromato de potássio), em meio ácido por um período de 2 horas, a uma temperatura de $150 \pm 2^\circ\text{C}$. Após a digestão, realiza-se a leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 600 ou 420nm em curva analítica previamente preparada, o resultado é expresso em mgO₂/L.

O interferente mais comum é o íon cloreto. O cloreto reage com o íon prata formando um precipitado de cloreto de prata e inibe a ação catalítica da prata. As dificuldades causadas pela presença do cloreto podem ser superadas em grande parte, embora não completamente, pela complexação com sulfato de mercúrio (HgSO₄) antes do procedimento de refluxo (APHA, 2017).

Uma grande desvantagem do uso do DQO é a produção de resíduos perigosos incluindo o mercúrio, cromo hexavalente, ácido sulfúrico e prata. Nos EUA, isso é regulado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), sob o Ato de Conservação de Recuperação de Recursos, com os regulamentos de descarte listados no 40 Código dos Regulamentos Federais de Proteção do Meio Ambiente, Partes 260 a 280. (DUBBER & GRAY, 2010).

A maior parte das emissões de cromo para o ambiente é de origem antropogênica, principalmente emissões industriais, como produção de liga ferro-cromo, refino de minério e seu tratamento químico. Cerca de 40% está disponível na forma hexavalente e a maior parte advém das atividades humanas. O metal atinge as águas dos rios, seja pelo ciclo natural ou por intervenção humana, pode atingir os

oceanos e depositar-se nos sedimentos. O cromo hexavalente é acumulado em espécies aquáticas por difusão passiva. (CETESB, 2017)

O cromo hexavalente é reconhecido como carcinogênico humano, a inalação pode causar grave irritação das vias respiratórias. Apesar da Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelecer o limite para o consumo humano, de 0,05 miligramas por litro, não há estudos científicos que comprovem qual o nível de cromo ingerido pode vir a causar danos à saúde. Os potenciais efeitos do cromo hexavalente variam, principalmente, com as espécies e as quantidades absorvidas na corrente sanguínea e o tempo da exposição. (CHEIS, 2014)

Por isso, o cromo hexavalente encontra-se na maior parte das listas nacionais e internacionais de materiais de elevada toxicidade, para os quais se aplicam rígidos procedimentos de controle.

Nos EUA, o cromo hexavalente é regulamentado como uma Substância Perigosa, Perigoso Poluente do Ar, Desperdício Perigoso, Químico-Tóxico e um poluente prioritário ao abrigo da Lei de Salubridade da Água. A restrição da União Europeia para a utilização de determinadas Substâncias Perigosas (RoHS), juntamente com outras restrições em âmbito mundial, conduz à eliminação do uso de cromo hexavalente nos bens de consumo. (CHEIS, 2014)

No Brasil, o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde, de 03 de outubro de 2017 estabelece um valor máximo permitido de 0,05 mg/L de cromo na água potável, sendo que não está discriminado em qual valência o mesmo se apresenta. Para efeitos ambientais, temos resoluções como a do CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente (descarte ou reciclagem final adequada do composto) e ABNT NBR 10.004, menos abrangente, que especifica a periculosidade de resíduos, sendo: Perigosos (Classe 1 - contaminantes e tóxicos); Não inertes (Classe 2A – possivelmente contaminantes); Inertes (Classe 2B – não contaminantes).

Para padrões de lançamento de efluentes temos a Resolução nº430, de 13 de maio de 2011, que estabelece padrões para lançamento de efluentes a concentração de 0,1 mg/L.

O mercúrio é incomum na crosta terrestre e a sua liberação ocorre por processos naturais (erosão e atividade vulcânica) e mineração. As atividades antropogênicas são as principais fontes de contaminação do ambiente, onde assume diversas formas químicas. (CETESB, 2018)

A exposição ao mercúrio pode ocorrer por inalação de vapores de mercúrio metálico em ambientes ocupacionais. O consumo de grandes quantidades pode causar dano no sistema nervoso, em áreas sensoriais e de coordenação. Também é classificado como carcinógeno humano pela Agência Internacional de Pesquisa em câncer (IARC). (CETESB, 2018)

O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde, de 03 de outubro de 2017 estabelece um valor máximo permitido de 0,001 mg/L, para água para consumo humano.

Para padrões de lançamento de efluentes, a Resolução nº430, de 13 de maio de 2011, estabelece padrões para lançamento de efluentes na concentração de 0,01 mg/L.

Devido aos problemas de imprecisão, repetibilidade, instabilidade e tempo de resposta do ensaio de DBO_5 e problemas com os resíduos de DQO, existe uma tendência de substituição desses parâmetros. (LEE et al. 2016).

O Carbono Orgânico Total (TOC) é uma alternativa potencial tanto para o ensaio de DQO quanto para DBO_5 e tem a vantagem de ser mais rápido e potencialmente mais preciso. (DUBBER & GRAY, 2010)

Embora não seja um substituto direto, vários estudos demonstram que podem ser desenvolvidas correlações e que o Carbono Orgânico Total (TOC) pode ser utilizado como substituto para esses parâmetros, desde que aceitáveis pelas regulamentações vigentes. Essas relações devem ser estabelecidas independentemente para cada conjunto de condições de matriz (por exemplo, vários pontos de um processo de tratamento e tipos de água). As correlações devem ser desenvolvidas com cautela e validadas sazonalmente. (APHA, 2017)

No Brasil, o DBO não podem ser substituídos, pois a legislação brasileira estabelece limites de concentração para lançamentos e caracterização de corpos d'água (Resolução Conjunta SES/SMA/SSRH nº1 de junho de 2017, Resolução nº430, de 13 de maio de 2011, Decreto nº 8468 de 8 de setembro de 1976).

A legislação dos Estados Unidos (CFR 133.104 b) e a Directiva 91/271 CEE do Conselho das Comunidades Europeias, de 21 de maio de 1991, preveem a utilização do TOC como alternativa no monitoramento, através do estabelecimento da correlação de $DBO \times TOC$ e/ou $DQO \times TOC$.

Os EUA monitoram a concentração da matéria orgânica nos corpos d'água por indicadores de TOC. O Japão também incluiu o indicador TOC nos padrões

industriais japoneses no início de 1970. Na China a maioria dos padrões de qualidade ambiental utilizam principalmente a DQO como índice de avaliação da qualidade da água para caracterizar o conteúdo de poluentes orgânicos. (TIAN et al. 2019).

1.3 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA PELO TOC

O TOC, diferentemente dos demais, é um indicador direto, preciso e rápido das concentrações da carga orgânica. Seguindo a mesma lógica dos demais, quanto maior a concentração de TOC (mg/L) maior a carga orgânica.

É determinado através de equipamento específico que, através da acidificação e borbulhamento prévio da amostra seguido de oxidação catalítica à 680°C é mensurado através de detector de infravermelho não dispersivo (NDIR). (Application News, Shimadzu)

O carbono orgânico consiste de múltiplos compostos orgânicos em vários estados de oxidação, o método adotado utiliza alta temperatura com catalisador e oxigênio para converter o carbono orgânico em dióxido de carbono; este é purgado e transferido via gás para um analisador de infravermelho não dispersivo, que quando comparado a uma curva analítica previamente construída com Biftalato de Potássio, expressa a quantidade de carbono orgânico total em mg/L. Todo o processo é realizado em um único equipamento. (APHA, 2017).

Uma vez que ainda se faz necessária a expressão e acompanhamento dos teores de DBO₅, o presente trabalho visa demonstrar a eficiência na utilização do TOC na substituição do DQO como ensaio preliminar para a determinação DBO₅.

2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

A tabela 2, a seguir, traz informações sobre os ensaios realizados durante o estudo, fazendo um comparativo entre as principais etapas:

Tabela 2 – Informações comparativas sobre os ensaios: DBO₅, DQO e TOC

	DBO₅	DQO	TOC
Unidade de medida	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	mg/L
Método	SMEWW 5210D	SMEWW 5220D	SMEWW 5310B
Volume Amostragem	1000 mL	100 mL	40 mL
Preservação	s/ preservação	H ₂ SO ₄ pH < 2	H ₂ SO ₄ pH < 2
Armazenamento	Refrigerado < 6°C	Refrigerado < 6°C	Refrigerado < 6°C
Prazo máximo para realização	24h	7 dias	28 dias
Preparo das amostras	Acerto de pH e estabilização da temperatura	Digestão 2h a 148°C	s/ preparo
Manipulação	Amostragem, acerto de pH e transferência de alíquota para incubação e adição de nutrientes	Amostragem, transferência de alíquota para cubeta e adição de reagentes	Amostragem
Requer ensaio preliminar	Sim DQO	Não	Não
Tempo p/ realização do ensaio	6 dias	4 horas	20 minutos
Interferentes	Substâncias Tóxicas	Cloreto, brometo, iodeto	Sólidos
Resíduos Relevantes	Não	Prata, Mercúrio e Cromo hexavalente Cubetas de vidro	Não
Cuidados Especiais	Controle preciso de temperatura durante todo período de incubação, calibração dos medidores de DBO e temperatura e verificação de homogeneidade da incubadora	Controle de Temperatura do bloco digestor com verificação de homogeneidade e calibração do controlador de temperatura durante o processo de digestão. Construção de curva analítica e calibração do espectrofotômetro.	Qualificação do equipamento e acompanhamento do desempenho, construção de curva analítica.

Fonte: Elaboração própria

2.1 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO₅)

Abaixo estão descritos os principais equipamentos e reagentes utilizados para a realização do ensaio de DBO₅ pelo método respirométrico:

Equipamentos:

Câmara fria: Temperatura ≤ 6°C sem congelamento.

pHmetro

Sensor respirométrico: Oxitop® (WTW) c/ bandeja de agitação e acessórios.

Incubadora: Temperatura de 20 ± 1°C, por um período de 5 dias.

Reagentes:

- Solução Tampão de Fosfato 1,5 Normal
- Solução de Cloreto de Amônio 0,71 Normal

- Solução de Cloreto de Cálcio 0,25 Molar
- Solução de Sulfato de Magnésio 0,41 Molar
- Solução de Cloreto Férrico 0,018 Molar
- Solução de Hidróxido de Potássio 6 Normal
- Solução Glicose-Ácido Glutâmico
- Solução Elemento Traço (Mn, Zn, Mo e Fe em concentrações muito baixas)

2.2 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Abaixo estão descritos os principais equipamentos e reagentes utilizados para a realização do ensaio de DQO pelo método colorimétrico de refluxo fechado:

Equipamentos:

Câmara fria: Temperatura $\leq 6^{\circ}\text{C}$ sem congelamento.

Bloco digestor: $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 2 horas

Espectrofotômetro VIS Comprimento de onda: 420 nm (Thermo 201 Evolution)

Reagentes:

- Solução de Digestão: Dicromato de Potássio, Ácido Sulfúrico, Sulfato de Prata e Sulfato de Mercúrio.
- Ácido Sulfúrico P.A.
- Solução Biftalato de Potássio

2.3 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

Abaixo estão descritos os principais equipamentos e reagentes utilizados para a realização do ensaio de TOC pelo método de combustão à alta temperatura:

Equipamentos:

Câmara fria: Temperatura $\leq 6^{\circ}\text{C}$ sem congelamento.

Analisador de Carbono Orgânico Total, marca Shimadzu, modelo TOC-L CPN

Reagentes:

- Ácido Sulfúrico ou Clorídrico P.A.
- Solução Biftalato de Potássio.

3. AMOSTRAGEM

Entre outubro/2019 e fevereiro/2020, foram coletadas trezentas e sessenta e cinco amostras de córregos da região central do município de São Paulo, contabilizando

cento e onze pontos de coleta e sessenta e seis córregos em condições variadas de poluição, para estas amostras foram realizados ensaios de DQO, DBO₅ e TOC.

Dos dados produzidos, vinte e oito dados tiveram que ser desconsiderados na avaliação da relação DBO x TOC e vinte e quatro para avaliação da relação DQO x TOC, por apresentarem concentração abaixo do limite de quantificação do método utilizado.

A frequência e localização dos pontos de amostragem são definidos em função das características do corpo d'água, acessibilidade do ponto de coleta, condições climáticas, suspeita de lançamentos clandestinos, intervenções e obras.

As amostras foram coletadas diretamente dos corpos d'água que recebem esgotos através lançamentos clandestinos e ligações irregulares.

Os procedimentos e materiais de coleta foram devidamente padronizados e adequados à realização das atividades previstas.

Após a coleta, as amostras foram encaminhadas ao laboratório e foram analisadas seguindo rigorosamente os controles de qualidade necessários para garantir a credibilidade dos resultados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras coletadas foram analisadas para os parâmetros de DQO, DBO e TOC, a Tabela 3 faz um resumo dos valores obtidos com os respectivos valores de média, mediana, mínimo e máximo, encontrado nas amostras.

Tabela 3 - Média, Mediana, Valor Mínimo e Máximo para DQO, DBO e TOC

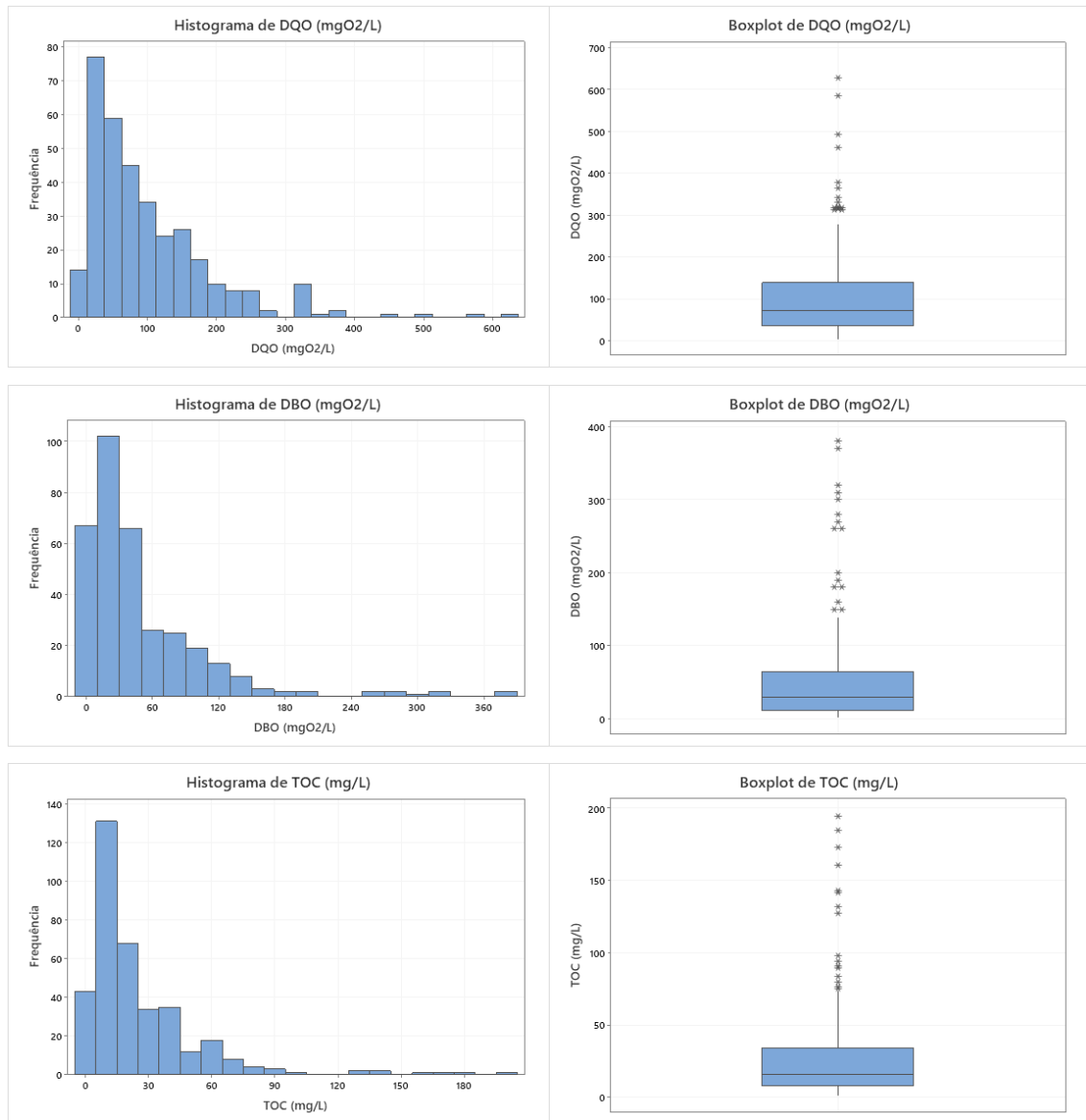
Ensaio	Média	Mediana	Mínimo	Máximo
DQO (mgO ₂ /L)	101,10	74,00	4*	628,00
DBO (mgO ₂ /L)	48,35	30,00	5*	380,00
TOC (mg/L)	25,22	15,99	1,38	195,00

* corresponde ao Limite de quantificação do método utilizado.

Fonte: Elaboração própria

A Figura 1 abaixo demonstra a dispersão de valores para cada parâmetro:

Figura 1 – Histogramas e Gráficos boxplot dos resultados obtidos para DQO, DBO e TOC



Fonte: Elaboração própria

A Tabela 4 abaixo mostra os valores médios para os ensaios de TOC, DQO e DBO₅, por córrego, sendo que em alguns casos existem mais de um ponto no mesmo córrego.

Tabela 4 – Valores médios por córrego

Córrego	TOC (mg/L)	DQO (mgO ₂ /L)	DBO (mgO ₂ /L)	Córrego	TOC (mg/L)	DQO (mgO ₂ /L)	DBO (mgO ₂ /L)
AC - P1	8	33	7	ITR - P1	34	106	65
ACLI - P1	69	271	120	JLG - P1	8	32	7
ANH - P1	126	361	263	JLN - P1	23	112	44
ANHG - 1,2,3,5,6	20	82	42	JUR - P1	19	98	42
AP - P3	14	53	18	LIB - P1	155	365	297
AR - P1	74	174	73	LIBI	3	16	<5
ARI - P1	12	65	17	LIM - P1	8	27	5
BH - P1	14	62	19	MAC - P1	74	289	133
BRAS - P1	46	155	73	MEN - P1	36	142	108
BS	16	97	40	MOO - P1	42	161	67
BV - P1	21	93	29	MV - P1	65	371	180
BV - P2	24	130	65	ORA - P1	27	94	40
CAG - P1	15	75	28	PIN - 17	21	73	44
CAN - P1	60	273	133	PA - 1,2	9	39	16
CAR - P1	64	230	123	PAC - 1,3	8	41	14
CASD - P1	25	76	58	PAR - P1	6	26	8
CASQ - P1	27	106	47	PLA - P1	22	84	36
CIP - P5	21	91	29	PLQ - P1	6	29	7
COP - 1,2	11	42	13	RAP - P1	16	73	25
COR - 1,2	5	23	10	RD - P1	28	102	46
CS - P1	5	18	10	RL - P2	4	11	12
CUR - P1	8	34	15	SAP - 1,2,3,4,5	14	55	27
EGU - P1	12	52	29	SB - P1	33	159	59
ES - P1	86	334	194	SOU - P1	32	140	76
FF - P1	7	32	5	SUM - P1	5	37	7
FON - P1	46	95	81	SUS - P1	9	30	11
FS - P2	12	42	13	TAP - 1,2,3,4	32	124	51
GA - P1	7	28	9	TAT - P1	14	112	28
GER - P1	20	98	18	TAU - 1,3	30	137	45
GUA - 1,2	15	60	16	TMDT - 10	37	149	73
GUAR - P1	35	137	60	VC - P1	9	47	8
INH - P1	53	183	80	VV - P1	19	86	30
IPI - 0,1,4,5,6	15	52	29				

Fonte: Elaboração própria

4.1 TRATAMENTO DOS DADOS

Procurando entender como uma variável se comporta em relação à variação da outra e identificando se existe alguma relação de variabilidade de ambas, as relações DQO x TOC e DBO₅ x TOC, foram submetidos a uma avaliação estatística de correlação através do programa Minitab19.

Para as avaliações foram utilizados o coeficiente de correlação de Pearson (r), que exprime o grau de correlação através de valores situados entre -1 e 1. Quando o

coeficiente de correlação se aproxima de 1, nota-se um aumento no valor de uma variável quando a outra também aumenta, demonstrando uma relação linear positiva. Quando o coeficiente se aproxima de -1, também é possível dizer que as variáveis são correlacionadas, mas nesse caso quando o valor de uma variável aumenta o da outra diminui, demonstrando correlação negativa. Um coeficiente de correlação próximo de zero indica que não há relação entre as duas variáveis, e quanto mais eles se aproximam de 1 ou -1, mais forte é a relação.

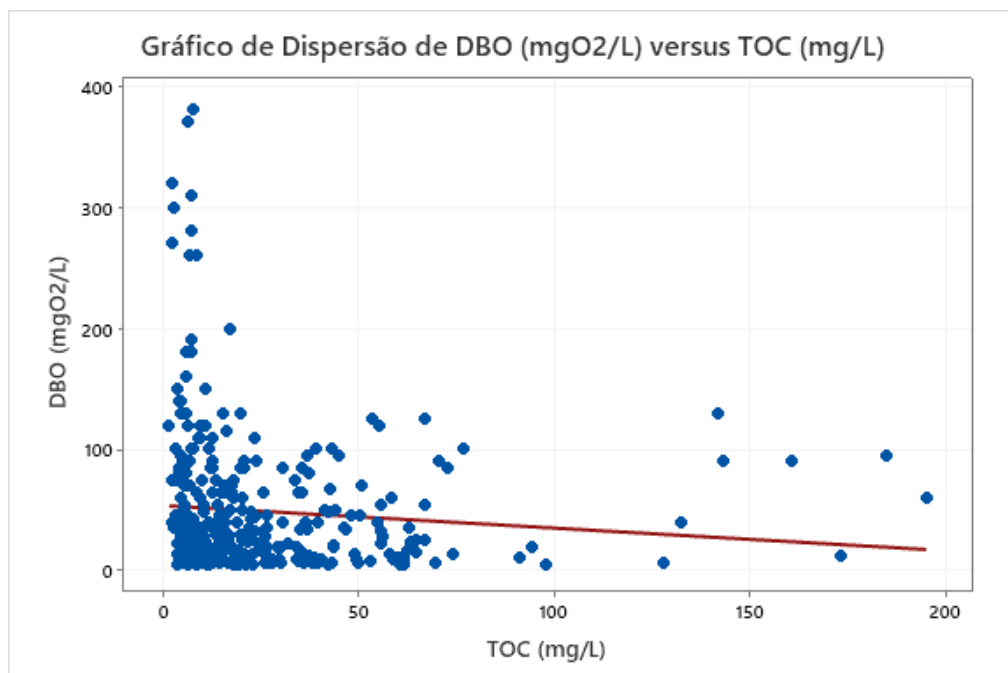
Através do valor-p, foram avaliadas se a inclinação e a intersecção são significativas com valores acima de 0,05 sendo considerados satisfatórios.

Posteriormente, foi utilizado o método de regressão linear, para se definir a equação preditiva que deverá ser utilizada para a determinação da concentração do analito em função da concentração de TOC com intervalo de confiança de 99%.

4.1.1 RELAÇÃO DBO₅ X TOC

A relação DBO₅ x TOC não apresentou uma relação estatisticamente significativa, com um coeficiente de Pearson de -0,09, com inclinação e intersecção insatisfatórios ($p > 0,05$). A Figura 2 mostra o gráfico de dispersão dos valores de DBO em função do TOC, dada a correlação insatisfatória, não foi determinada a equação preditiva para esta relação.

Figura 2 – Gráfico de dispersão DBO x TOC



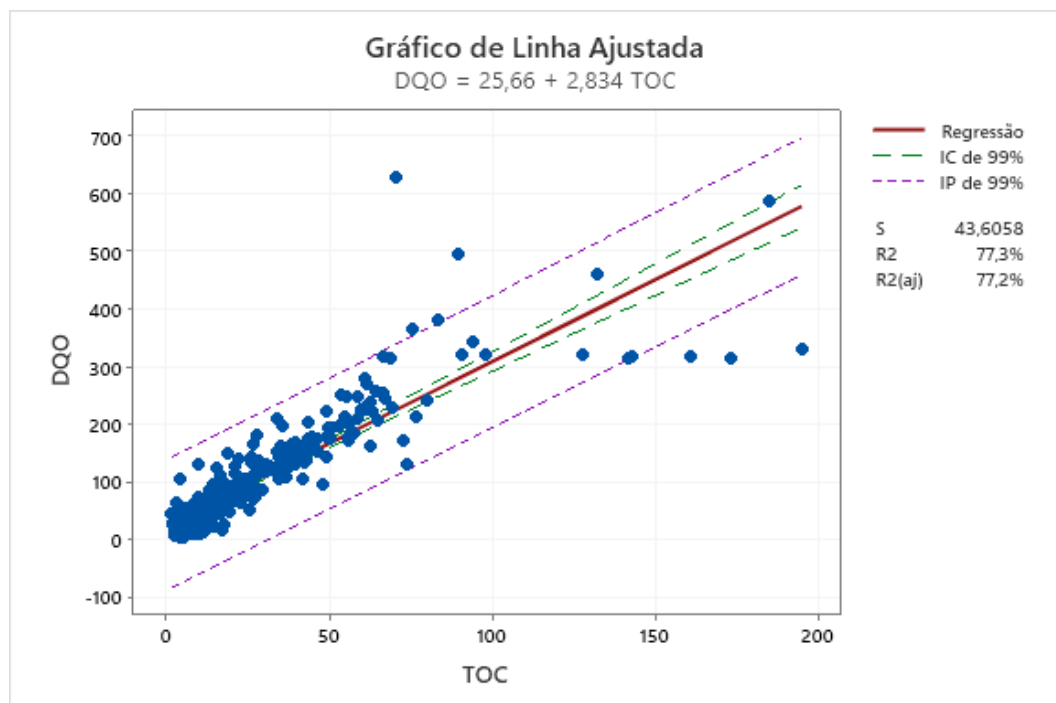
Fonte: Elaboração própria

4.1.2 RELAÇÃO DQO X TOC

A relação DQO x TOC apresentou uma correlação forte, com um coeficiente de Pearson de 0,88, com inclinação e intersecção altamente significativas (valor $p < 0,001$).

Utilizando o método de regressão linear, determinou-se a equação preditiva $DQO = 25,66 + 2,834 \times TOC$ com R^2 de 77,30% para a determinação do DQO em função do resultado de TOC, com intervalo de confiança de 99%, conforme demonstrado na Figura 3.

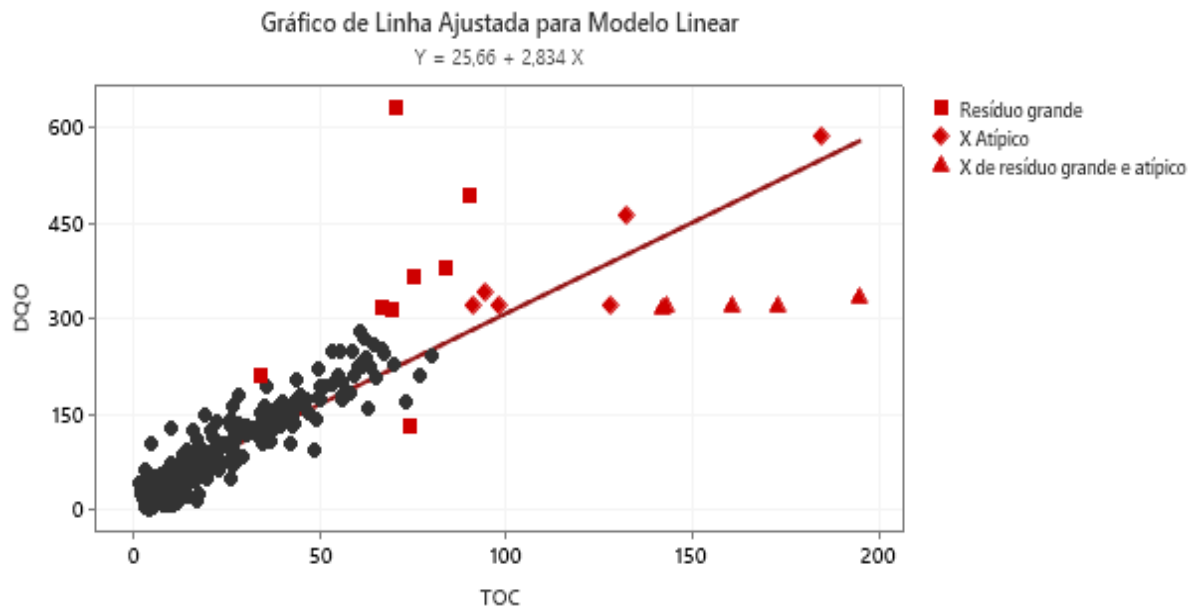
Figura 3 – Gráfico de dispersão DQO x TOC, com regressão



Fonte: Elaboração própria

A interpretação da Figura 4 e Boxplot (Figura 1) demonstra uma alteração de comportamento com resíduos mais significativos para concentrações de DQO acima de 300 mgO₂/L.

Figura 4 – Gráfico de regressão com identificação dos resíduos



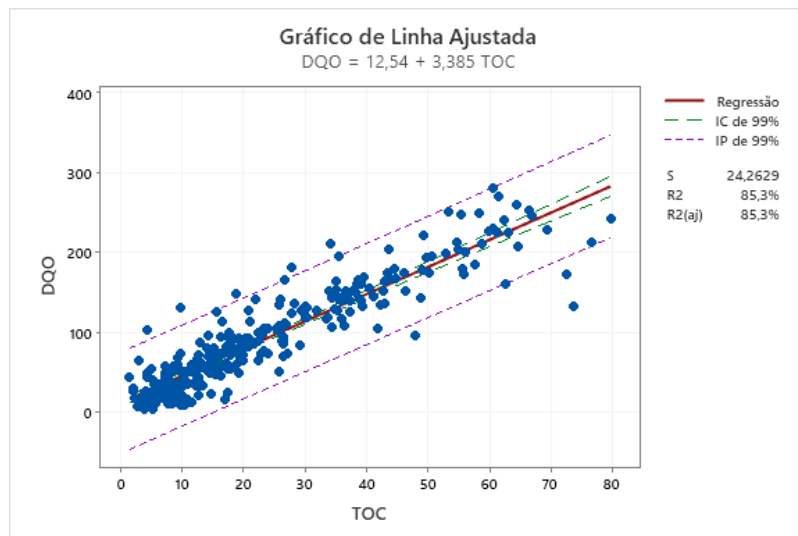
Fonte: Elaboração própria

Com o objetivo de melhorar a equação preditiva e diminuir os riscos da eventual aplicação, uma nova avaliação foi realizada delimitando a faixa para até 300 mgO₂/L de DQO, totalizando trezentos e vinte e quatro amostras, os dados obtidos estão demonstrados na Figura 5.

O coeficiente de correlação de Pearson (r), se mostrou satisfatório com um valor de 0,92 considerada uma correlação forte com inclinação e intersecção altamente significativas ($p < 0,001$).

Determinou-se a equação preditiva $DQO = 12,54 + 3,385 \times TOC$ com R^2 de 85,32% para a determinação do DQO em função do resultado de TOC, com intervalo de confiança de 99%

Figura 5 - Gráfico de dispersão DQO x TOC para valores até 300mgO₂/L



Fonte: Elaboração própria

4.2 COMPARAÇÃO COM REFERENCIAL TEÓRICO

Os dados obtidos no estudo demonstram-se similares aos encontrados no referencial teórico. Para LONG et al.(2019), o ensaio de DQO apresenta alguns inconvenientes, incluindo a baixa sensibilidade, o tempo de ensaio, o uso de reagentes caros, corrosivos e tóxicos, além da interferência do íon cloreto, que é minimizada pela adição do sulfato de mercúrio, mas não é removida completamente. Os dados experimentais foram produzidos através da realização dos ensaios em amostras simuladas e água residual real de dois campos petrolíferos na China. Utilizando amostras de água residual tratada e não tratada, os ensaios foram realizados com reagentes de alta qualidade e métodos padronizados. As composições das águas residuais dos campos petrolíferos são significativamente diferentes, o que levou a diferenças dos modelos de conversão fortalecendo a ideia de que a correlação deve ser estabelecida entre amostras de composição similar. Dubber (2010), utilizou amostras de afluente decantado e efluente final de onze estações de tratamento de esgotos da Irlanda, avaliou a possibilidade de definir a correlação do TOC tanto para o DQO quanto para o DBO, foi demonstrada que para DQO há uma intensidade de correlação altamente significativa, mas com regressão diferente por tipo de matriz. Já para a avaliação da correlação do TOC com DBO, foi encontrada correlação significativa para o afluente e não significativa para o efluente final, o qual o autor atribuiu à variação de performance entre as estações de tratamento.

No estudo de Xi Tian (2019), o principal objetivo de se estabelecer uma correlação entre o DQO e o TOC é o monitoramento da eficiência de processos de tratamento de esgoto urbano, nele, as amostras de esgoto bruto apresentaram uma correlação fraca, a qual o autor atribuiu à grande quantidade de partículas suspensas e a flutuação das características devido aos despejos industriais. Já para o efluente tratado a correlação teve um índice muito melhor, atribuindo às características estáveis da matriz.

As relações entre DQO e TOC em rios e lagos, foi estudada por LEE et al. (2016), foram coletadas amostras de cento e catorze rios e quarenta e nove lagos da Coreia do Sul durante 5 anos, foram realizados ensaios de DQO, DBO e TOC de acordo com a padronização local. Os resultados finais demonstraram que os rios possuem uma melhor correlação DQO x TOC do que os lagos, indicando a necessidade de mais estudos para compreender melhor esta relação em amostras de lagos.

Na Tabela 5 estão os dados dos estudos utilizados como referência.

Tabela 5 – Dados de estudos similares

Referência	Matriz	r	R ²	Regressão	Faixa de Concentração de DQO
TIAN, 2019	Água Residual	0,856	73%	$DQO = 12,793 \times TOC + 86,343$	300 a 600
	Efluente	0,976	95%	$DQO = 7,7197 \times TOC + 5,1194$	30 a 50
DONATA, 2010	Afluente	0,959	92%	$DQO = 3,00 \times TOC + 49,2$	150 a 600
	Efluente Tratado	0,82	67,2%	$DQO = 2,99 \times TOC + 7,25$	20 a 60
LONG, 2019	ETE Campo Petrolífero China - 81	0,977	95,4%	$DQO = 2,73 \times TOC - 3,97$	110 a 150
	ETE Campo Petrolífero China - 91	0,9710	94,3%	$DQO = 3,79 \times TOC + 3,04$	88 a 125
LEE, 2016	Rio	0,93	87%	$DQO = 1,586 \times TOC + 0,374$	0,8 a 11,6
	Lago	0,75	57%	$DQO = 1,475 \times TOC + 0,283$	1,7 a 10,3
Estudo Atual	Córrego (Centro – São Paulo)	0,88	77,3%	$DQO = 2,834 \times TOC + 25,66$	4 a 680
	Córrego (Centro – São Paulo)	0,92	85,32%	$DQO = 3,385 \times TOC + 12,54$	4 a 300

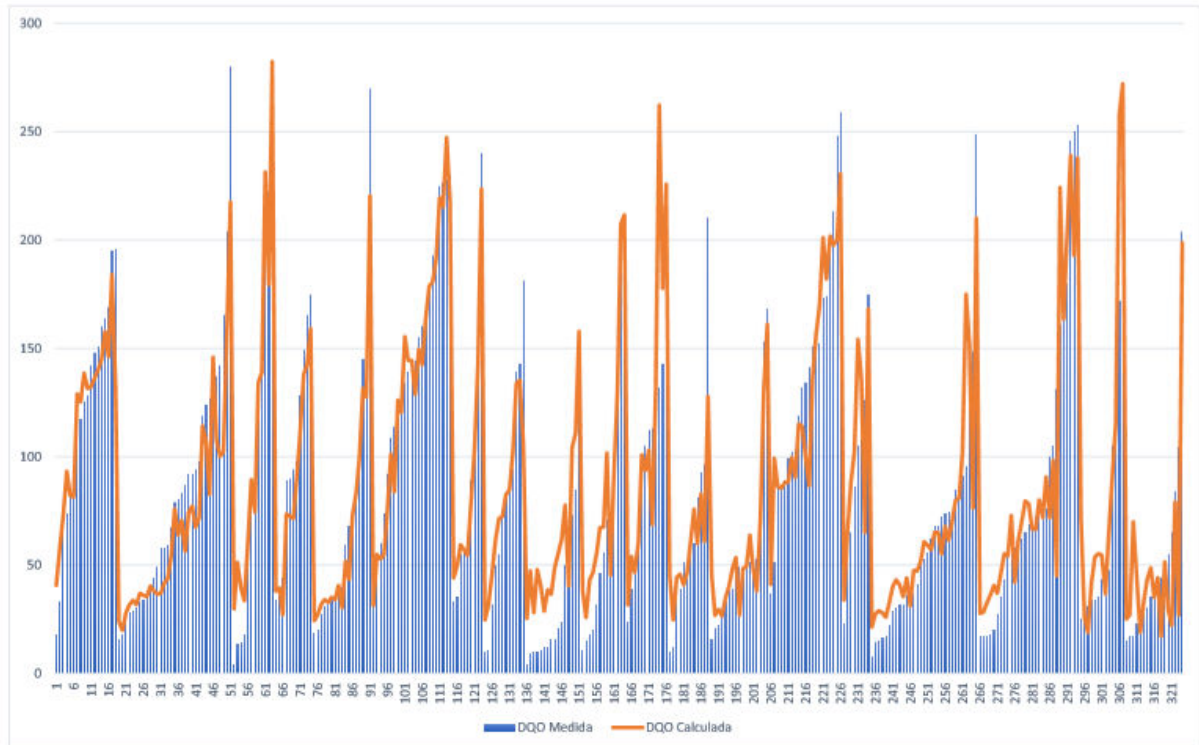
Fonte: Elaboração própria

Comparando os dados obtidos com o material utilizado para a pesquisa, nota-se que frequentemente uma correlação significativa existe, no entanto há uma grande variação nas equações preditivas.

A significância da correlação pode ser melhorada se for intensificado o estudo sobre faixas de linearidade e/ou agrupamento das amostras por similaridade de composição, partindo do princípio que as amostras utilizadas nos testes possuem uma grande variação na sua composição.

Embora os critérios de avaliação tenham se mostrado satisfatórios, o desvio da expressão do resultado pelo DQO previsto e DQO medido, se mostram significativos para algumas amostras conforme demonstrado na Figura 6.

Figura 6 – Gráfico de desvio DQO medido x DQO calculado



Fonte: Dados da pesquisa

Ainda que os desvios sejam significativos, a correlação pode ser utilizada com um alto grau de eficiência quando a DQO é utilizada simplesmente para estimativa do volume a ser utilizado na incubação do DBO_5 .

Aplicando a equação preditiva obtida ($DQO = 12,54 + 3,385 \times TOC$) simulando a estimativa da diluição da DBO_5 para as amostras do trabalho, em 95,7% das amostras a equação teria estimado a diluição igual ou na melhor faixa de medição quando comparada a estimativa com base na DQO medida, os 4,3% restantes, embora não tenha definido a melhor faixa de medição, ainda sim teria sido possível a expressão do resultado da DBO_5 , não havendo assim, prejuízo algum com a aplicação da equação.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados sugerem uma eficiência na utilização do TOC em substituição ao DQO utilizado na estimativa de volume para a incubação do DBO_5 no monitoramento da carga orgânica nas amostras de córregos.

Podendo o estudo ser ampliado de modo a melhorar eficiência da correlação utilizando outros parâmetros associados, para redução dos desvios entre valor previsto e valor medido.

A utilização do TOC garante uma resposta mais rápida (tempo de ensaio menor), um volume menor de amostra, diminuição do manuseio, maior autonomia (o equipamento é programável e faz toda a operação do ensaio), eliminação da utilização de reagentes nocivos à saúde do analista e ao meio ambiente (cromo hexavalente, ácido sulfúrico e mercúrio) e descarte de vidros (cubetas).

Atualmente, a dificuldade para Sabesp é a indisponibilidade de equipamentos de medição de TOC, poucos laboratórios possuem, embora o investimento inicial seja bem maior do que o método tradicional, o processo se equipara a médio prazo, pois, o equipamento não utiliza reagentes e insumos, além de reduzir a hora/homem para a realização do ensaio.

O ideal seria que o ensaio de TOC fosse usado como um indicador direto da carga poluidora, mas, para isso acontecer, temos que aprimorar o uso e disseminar a prática.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd ed. Washington, 2017. Métodos 5210D, 5220D e 5310B.
- ARNESEN, A.S.; LIMA, F.A.S.; LOTITO, D.M.R.; SILVA, P.L. e ROVERI, F. Avaliação da adoção do parâmetro carbono orgânico total em substituição à demanda bioquímica de oxigênio para monitoramento da qualidade de corpos d'água superficiais. Encontro Técnico AESABESP, 29º Congresso Nacional de Saneamento e Meio Ambiente, São Paulo. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/carbono-organico-total-monitoramento-qualidade-corpos-dagua/>. Acesso em 15 jan. 2020.
- BRASIL, Anexo XX da Portaria de consolidação nº5, de 28 de setembro de 2017, Consolidação das normas sobre as ações e serviços do Sistema Único de Saúde.
- BRASIL, Resolução Conjunta SES/SMA/SSRH nº1 de junho de 2017, Disciplina o reúso direto não potável de água, para fins urbanos, proveniente de Estações de Tratamento de Esgoto Sanitário e dá providências correlatas. DOE, 29 de junho de 2017.
- BRASIL, Resolução CONAMA nº430/2011, de 13 de maio de 2011, Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. DOU, de 16 de maio de 2011.
- CETESB. Ficha de informação toxicológica – Crômio e seus compostos, março/2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cromio.pdf>. Acesso em 13/03/2020.
- CETESB. Ficha de informação toxicológica – Mercúrio e seus compostos, abril/2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2019/06/Merc%C3%BArio.pdf> Acesso em 13/03/2020.
- CHEIS, D. Os Danos que o cromo hexavalente pode causar a saúde, 2014. Disponível em: <https://www.revistatae.com.br/Artigo/538/os-danos-que-o-cromo-hexavalente-pode-causar-a-saude>. Acesso em 13/03/2020.
- COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO – SABESP. **Homepage**. São Paulo: Sabesp, Institucional/Perfil. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=505>. Acesso em: 15 mai. 2020.
- DUBBER, D. & GRAY, N. F. (2010) Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbono (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste, Journal of Environmental Science and Health Part A, 45:12, 1595-1600.

EUR-Lex Access to European Union law - Directiva 91/271/CEE do Conselho, de 21 de Maio de 1991, relativa ao tratamento de águas residuais urbanas:
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A31991L0271>.

GEERDINK, R. B.; HURK, R. S. V. D. & EPEMA, O, J. (2017) Chemical oxygen demand: Historical perspectives and future challenges. *Analytica Chimica Acta* xxx (2017) 1-11.

JORDÃO, E.P.; PÊSSOA, C.A. Tratamento de esgotos domésticos, ABES, 6ª ed., Rio de Janeiro, 2011, 1050 p.

JOUANNEAU, S.; RECOULES, L.; DURAND, M. J.; BOUKABACHE, A.; PICOT, V.; PRIMAULT, Y.; LAKEL, A.; SENDELIN, M.; BARILLON, B. & THOUAND, G. (2014) Methods for assessing Biochemical oxygen demand (BOD): A review. *Water research* 49, pages 62-82.

LEE, H. S.; SHIN, HUR, J. & SHIN, H. S. (2020) Enhancing the total organic carbon measurement efficiency for water samples containing suspended solids using alkaline and ultrasonic pretreatment methods. *Journal of Environmental Sciences* 90, pages 20-28.

LEE, J.; LEE, S.; YU, S. & RHEW, D. (2016) Relationships between water quality parameters in rivers and lakes: BOD₅, COD, NBOPs, and TOC. *Environmental Monitoring and Assessment* 188:4.

LIMA, L. S.; IZARIO, H. J. F.; CHAVES, F. J. M. Determinação de demanda bioquímica de oxigênio para teores $\leq 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$. *Revista Analytica*, nº 25, p. 53-57, out/nov 2006.

LONG, H. Y.; GU, H.W.; JALALVAND, A. R.; ZHANG, S. H.; LIU, Y. & CHEN, W. (2019) Prediction of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) to eliminate the interferences of high concentration of chloride ion in oilfield wastewaters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 0:0, pages 1-11.

METCALF & EDDY; *Wastewater engineering treatment disposal reuse*, 4ª ed., New York, McGraw Hill Book, 2004, 1819 p.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos, pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2ªEd, Campinas, SP, Editora da Unicamp, 2003.

SÃO PAULO, Portal do Governo. Programa Córrego Limpo promove revitalização de cursos d'água na capital, 23/03/2018. Disponível em:
<https://www.saopaulo.sp.gov.br/ultimas-noticias/programa-corrego-limpo-promove-revitalizacao-de-cursos-dagua-na-capital/>. Acesso em 13/03/2020.

SÃO PAULO, Programa 'Córrego Limpo' revitaliza cursos d'água na capital Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=116> - Córrego Limpo. Acesso em 13/03/2020.

SÃO PAULO, Córrego Limpo devolve qualidade de vida para moradores próximos de rios e córregos, 03/06/2019. Disponível em: <https://www.abcdabc.com.br/abc/noticia/corrego-limpo-devolve-qualidade-vida-moradores-proximos-rios-corregos-82609> -. Acesso em 13/03/2020.

TIAN, X.; ZHAO, C.; JI, X.; FENG, T.; LIU, Y.; BIAN, D.; FANG T. Y. & KHALETSKI, V. (2019) The Correlation Analysis of TOC and COD_{Cr} in Urban Sewage Treatment. *E3S Web of Conferences* 136, pages 06010.

Title 40 – Protection of Environment Chapter I – Environment Protection Agency (continued) Subchapter D – Water Programs Part 133 – Secondary Treatment Regulation Section 133.104 – Sampling and test procedures. Government Publishing Office Washington, District of Columbia US, 01 jul. 2013. <https://www.govinfo.gov/app/details/CFR-2013-title40-vol23/CFR-2013-title40-vol23-sec133-104>.

VIGIAK, O.; GRIZZETTI, B.; UDIAS-MOINELO, A.; ZANNI, M.; DORATI, C.; BOURAOUI, F. & PISTOCCHI, A. (2019) Predicting biochemical oxygen demand in European freshwater bodies. *Science of The Total Environment* 666, pages 1089-1105.