

CONSIDERAÇÕES PRÁTICAS SOBRE O TESTE DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) APLICADO A ANÁLISE DE EFLUENTES ANAERÓBIOS

PRACTICAL ASPECTS OF THE CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD) TEST APPLIED TO THE ANALYSIS OF ANAEROBIC EFFLUENTS

SÉRGIO F. DE AQUINO

Bacharel e Licenciado em Química (UFV). Mestre em Hidráulica e Saneamento (USP-São Carlos). Ph.D. em Engenharia Química (Imperial College London). Professor Adjunto do Departamento de Química da UFOP

SILVANA DE QUEIROZ SILVA

Bacharel em Ciências Biológicas (UFSCAR). Mestre em Hidráulica e Saneamento (USP-São Carlos). Ph.D. em Microbiologia Ambiental (University of Essex). Pós-Doutoranda do Departamento de Engenharia Sanitária em Ambiental da UFMG

CARLOS A. L. CHERNICHARO

Engenheiro Civil (UFMG). Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (UFMG). Ph.D. em Engenharia Ambiental (University of Newcastle Upon Tyne). Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG

Recebido: 12/04/06 Aceito: 18/07/06

RESUMO

Este artigo apresenta resultados de testes laboratoriais que investigaram a influência dos íons cloreto, amônio, ferro e sulfeto no teste de demanda química de oxigênio (DQO), bem como valores dos coeficientes de conversão da matéria orgânica específica (proteínas, carboidratos e lipídeos) determinados empiricamente. O artigo apresenta, ainda, resultados da comparação dos métodos colorimétrico e titulométrico de determinação da DQO e faz uma discussão crítica do uso do teste de DQO como parâmetro de monitoramento da eficiência de sistemas de tratamento anaeróbio.

PALAVRAS-CHAVE: Demanda Química de Oxigênio (DQO), tratamento de águas residuárias, sulfeto, íons amônia, cloreto, ferro.

ABSTRACT

This paper presents practical results on the influence of chloride, ammonium, sulphide and iron on the chemical oxygen demand (COD) test, as well as experimental values of stoichiometric coefficients to convert the specific organic matter (protein, carbohydrate and lipid) into COD. The paper also presents results that compare the titrimetric and colorimetric methods used to measure the COD and makes a critical analysis of the use of COD test as a tool to monitor the efficiency of anaerobic treatment systems.

KEYWORDS: Chemical Oxygen Demand (COD), wastewater treatment, anaerobic treatment, sulphide, ammonium, chloride, iron.

INTRODUÇÃO

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro global utilizado como indicador do conteúdo orgânico de águas residuárias e superficiais, e bastante utilizado no monitoramento de estações de tratamento de efluentes líquidos. Embora a resolução CONAMA 357/05 não faça referência ao parâmetro DQO na classificação dos corpos d'água e nos padrões de lançamento de efluentes líquidos, algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para este parâmetro em seus padrões de lançamento.

A DQO de amostras de águas residuárias pode ser determinada pelos métodos titulométrico e colorimétrico. A principal vantagem do método titulométrico é a possibilidade de sua utilização em amostras de elevada turbidez e cor residuais após a digestão com dicromato. Suas desvantagens incluem o consumo e preparo de agente titulante e indicador, o uso de vidraria adicional (erlemeyers e aparato de titulação), e a potencial relativização do ponto final da titulação, ou seja, cada analista pode ter uma percepção diferente do ponto de mudança de cor que determina o término da titulação com o sulfato ferroso amoniacal (FAS).

Por sua vez, a grande restrição ao método colorimétrico reside no fato de ele só poder ser usado em amostras que não exibem turbidez ou cor (principalmente com absorção máxima em torno de 600 nm) persistentes após a digestão da amostra. Vale ressaltar que no procedimento colorimétrico é essencial que a cubeta ou tubo de vidro utilizados para leitura da absorção não estejam avariados, e que os recipientes utilizados na leitura das amostras sejam os mesmos utilizados para a construção da curva de calibração. Desta forma, é desaconselhável a utilização do próprio tubo de reação para a leitura da absorção em aparelhos do tipo DR2000, devendo-se,

nesses casos, transferir as amostras digeridas do tubo de reação para um tubo de leitura isento de ranhuras e de uso exclusivo no espectrofotômetro.

A DQO mede, indiretamente, os equivalentes redutores (elementos com baixo número de oxidação, ou seja, reduzidos) presentes na amostra em questão. Dessa forma, causará DQO a amostra que contiver substâncias orgânicas e/ou inorgânicas passíveis de oxidação pelo dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido. Em se tratando de esgotos tipicamente domésticos, a fração orgânica, em geral, supera a fração inorgânica reduzida, e a DQO pode ser utilizada, sem maiores problemas, para quantificar diretamente a matéria orgânica oxidável presente. Entretanto, alguns efluentes industriais podem conter significativas concentrações de substâncias inorgânicas reduzidas, que podem ser oxidadas pelo dicromato e causar DQO. Além do mais, uma expressiva contribuição das substâncias inorgânicas para a DQO pode resultar em uma baixa relação DBO/DQO e à errônea conclusão de que o tratamento biológico não é susceptível, a despeito de a fração orgânica poder ser facilmente degradável. Como exemplo, o monitoramento de um sistema de tratamento que recebe contribuição significativa de substâncias inorgânicas oxidáveis, ou que resulta na produção de substâncias reduzidas (Ex. sulfetos durante o tratamento anaeróbico) pode subestimar a capacidade do sistema na remoção de matéria orgânica afluente.

Para evitar problemas de interpretação associados ao uso do parâmetro

DQO, Vogel et al (2000) propuseram o uso do conceito do número médio de oxidação do carbono (MOC – *mean oxidation number of carbon*), i.e. a relação COT/DQO (carbono orgânico total dividido pela demanda química de oxigênio) para avaliar com mais precisão a remoção de matéria orgânica em sistemas de tratamento. Geralmente, uma baixa relação COT/DQO indica baixo conteúdo de carbono e/ou baixo número médio de oxidação do carbono (MOC). Como mostra a Figura 1, a presença de heteroátomos (elementos diferentes do carbono e hidrogênio: N, S, O, P) tende a aumentar a polaridade dos compostos orgânicos e levar ao aumento do número de oxidação médio do carbono, aumentando, conseqüentemente, a relação COT/DQO. Como regra geral, quanto maior o número de insaturações e/ou a presença de heteroátomos mais eletronegativos que o carbono, maior será o número de oxidação médio do carbono, o que tenderia a abaixar o valor da DQO, resultando, conseqüentemente, em maior relação COT/DQO. Pode-se afirmar, ainda, que quanto menor a relação entre o número de carbono e de heteroátomos em uma molécula (C/heteroátomo), maior é a polaridade da molécula e mais hidrofílica ela deveria ser.

Se a análise da eficiência de um sistema de tratamento na remoção de matéria orgânica for feita apenas com base na DQO, deve-se ter em mente que compostos inorgânicos reduzidos, tanto na forma dissolvida quanto particulada, podem contribuir significativamente para a DQO. Kylefors et al (2003) estudaram os efeitos da presença

de Fe (II), Mn (II), sulfeto, íons amônia e cloretos, além da concentração de dicromato e tempo de reação, no valor experimental da DQO de lixiviados de aterro sanitário. Os pesquisadores mostraram que aproximadamente um terço da DQO dos lixiviados estudados eram devido a substâncias inorgânicas presentes, e concluíram que a DQO não pode ser utilizada como único parâmetro de medida do conteúdo orgânico de lixiviados uma vez que substâncias inorgânicas, bem como suas interações, podem interferir no resultado da DQO. Vogel et al (2000) classificaram as substâncias que interferem no teste de DQO em: completamente; parcialmente; e dificilmente oxidáveis. Segundo esses pesquisadores, os íons sulfeto, nitrito, cloreto e Fe (II) seriam completamente oxidáveis, enquanto o íon amônio seria dificilmente oxidável.

Com base no exposto, o objetivo desse artigo é apresentar resultados experimentais do efeito dos íons cloreto, amoníum, ferro e sulfeto no teste de demanda química de oxigênio (DQO), e discutir suas implicações. Ademais, este artigo apresenta valores experimentais de coeficientes para conversão da matéria orgânica específica (proteínas, carboidratos e lipídeos) em DQO.

MATERIAIS E MÉTODOS

Análise da DQO

O método padrão para determinação da DQO utiliza dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) como agente oxidante. Embora haja dois métodos distintos para a quantificação do dicromato não

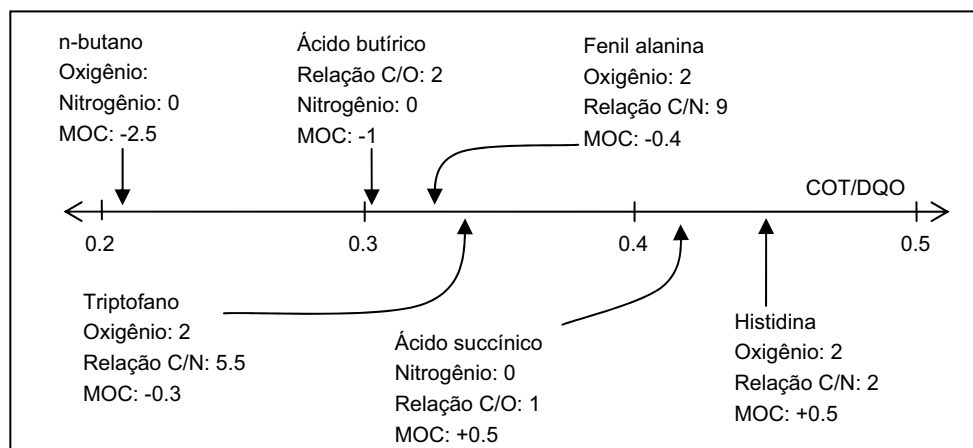


Figura 1 – Variação do número médio de oxidação do carbono (MOC) em função da relação COT/DQO calculada

oxidado, a saber métodos titulométrico e colorimétrico, o procedimento de preparo e digestão das amostras é o mesmo para ambos.

Nos experimentos apresentados nesse artigo a DQO foi determinada partindo-se de 2 mL de amostra bruta ou diluída que foi transferida para frascos de reação (tipo Hach), aos quais foram adicionados 2 mL de solução de dicromato de potássio e 3,5 mL de ácido sulfúrico concentrado contendo o catalisador sulfato de prata ($5,5 \text{ gAg}_2\text{SO}_4/\text{kgH}_2\text{SO}_4$). Duas soluções de dicromato de potássio foram utilizadas, uma para o método titulométrico (0,0167 M) e outra para o método colorimétrico (0,0347 M), mas ambas continham o sulfato de mercúrio (HgSO_4 0,1125 M ou 33,3 g/L) para minimizar a interferência causada pelos cloretos. Admitindo uma relação ideal $\text{Hg}^{2+}:\text{Cl}^-$ de 10:1 (APHA, 1998), o mercúrio adicionado poderia complexar até 3.330 mg/L de cloretos, quase o dobro da concentração máxima de cloretos utilizada em alguns testes apresentados nesse artigo. Após a adição dos reagentes os tubos de reação eram tampados e levados para a digestão, por duas horas, em termoreator (Hach) mantido a 150 °C. Após a digestão as amostras eram resfriadas e a quantidade de dicromato não reduzido ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) era avaliada pelo método titulométrico, ao passo que pelo método colorimétrico avaliava-se a quantidade de cromo reduzido (Cr III), conforme descrito no *Standard Methods* (APHA, 1998).

No método colorimétrico a leitura da absorbância foi feita a 600 nm, sendo as amostras transferidas do frasco de reação para um tubo de leitura de uso exclusivo no espectrofotômetro DR2010. A concentração de DQO foi calculada a partir de curva de calibração feita utilizando-se KHP – hidrogenoftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$) como padrão. Através da equação da oxidação do KHP deduz-se que 1 mg/L de KHP exerce uma DQO teórica de 1,176 mgO_2/L . Essa relação é então usada para preparação de diferentes soluções de padrão de DQO conhecida.

Soluções utilizadas nos diferentes ensaios

As seguintes soluções estoques foram utilizadas nos ensaios: 1 g/L de caseína (solução de proteína), 20 g/L

de óleo de soja (solução de lipídeo), 2 g/L de glicose (solução de carboidrato), 1 g/L de hidrogênio fitalato de potássio (solução padrão de DQO), 0,2 g/L de NH_4OH (solução de íons amônia), 2 g/L de NaCl (solução de cloreto), 0,2 g/L de $\text{Na}_2\text{S}_9\text{H}_2\text{O}$ (solução de sulfeto), 0,35 g/L de FeCl_2 (solução de ferro II), 0,35 g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (solução de ferro III). Todas as soluções foram preparadas com reagentes de padrão analítico em água destilada e diluídas apropriadamente nos tubos de DQO para alcançar as concentrações desejadas.

No primeiro experimento para determinação da DQO da matéria orgânica específica, a caseína e o óleo de soja foram solubilizados por hidrólise alcalina usando-se NaOH 0,1 M, enquanto que no segundo experimento o óleo de soja foi solubilizado por hidrólise ácida usando H_2SO_4 (50% massa/massa). Como as hidrólises não resultam em mudança no número médio de oxidação do carbono, tais procedimentos não deveriam alterar a DQO dos hidrolisados.

Amostras de esgoto sanitário e efluentes anaeróbios

A comparação dos métodos titulométrico e colorimétrico empregou, além da solução padrão de KHP, amostras brutas e filtradas (por membranas com diâmetro de poro de 1,2 μm) de esgoto sanitário e de efluentes de reator UASB. As amostras foram coletadas em duas campanhas distintas em reatores anaeróbios operados em escala de demonstração na estação experimental do DESA-UFMG junto à ETE-Arrudas (Belo Horizonte, MG).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparação dos métodos titulométrico e colorimétrico

A primeira parte desse artigo objetiva comparar resultados de DQO obtidos com os métodos colorimétrico e titulométrico, e fazer uma análise crítica em relação ao uso de ambas. Embora procedimento de digestão seja o mesmo nas duas metodologias, a concentração da solução de dicromato é diferente. Durante o método titulométrico usa-se uma solução de dicromato mais fraca (0,0167 M) de forma a evitar o

consumo excessivo do agente titulante. Entretanto, esse procedimento restringe a faixa de análise da DQO, uma vez que a curva de calibração é linear somente até 400 mg/L (dados não apresentados). No método colorimétrico utiliza-se uma solução de dicromato mais concentrada (0,0347 M) e nesse caso a curva obtida passa a ser linear até aproximadamente 1000 mg/L (dados não apresentados), o que permite o seu uso com amostras concentradas sem necessidade de diluição.

A Figura 2 (A e B) apresenta resultados da comparação do método colorimétrico e titulométrico quando aplicado à amostras do padrão KHP e percebe-se que os resultados experimentais obtidos foram bem próximos ao valor teórico. A Figura 2 (C e D) mostra ainda resultados da comparação dos métodos colorimétrico e titulométrico aplicados à amostras de esgoto sanitário bruto (P19 e P20) e de efluentes de dois reatores UASB (P21 e P22) em escala de demonstração. Percebe-se que para a maioria das amostras coletadas em duas campanhas distintas, os valores de DQO obtidos com a metodologia colorimétrica não foram significativamente diferentes quando comparados com os valores obtidos com o método titulométrico. Na maioria das amostras, a diferença observada encontra-se dentro da faixa de variação do método, e além disso não foi observado nenhum padrão ou regularidade nas diferenças, ou seja, não pode-se dizer que a DQO obtida pelo método titulométrico é sempre maior que aquela obtida pelo método colorimétrico ou vice-versa.

DQO de solução de íons amônia e proteínas

De acordo com o *Standard Methods* (APHA, 1998) a oxidação da maioria dos compostos durante o teste de DQO é de 95 a 100% do valor teórico, e embora o teste de DQO seja frequentemente utilizado como indicação do teor de matéria orgânica reduzida presente em uma amostra, algumas substâncias reduzidas não são oxidadas pelo dicromato. Uma determinada substância pode não causar DQO por três razões principais: elevada volatilidade; elevado estado de oxidação; e resistência à oxidação. Substâncias voláteis (ex. tolueno) quando aquecidas durante o teste deixam o meio reacional contendo o dicromato para permanecerem no

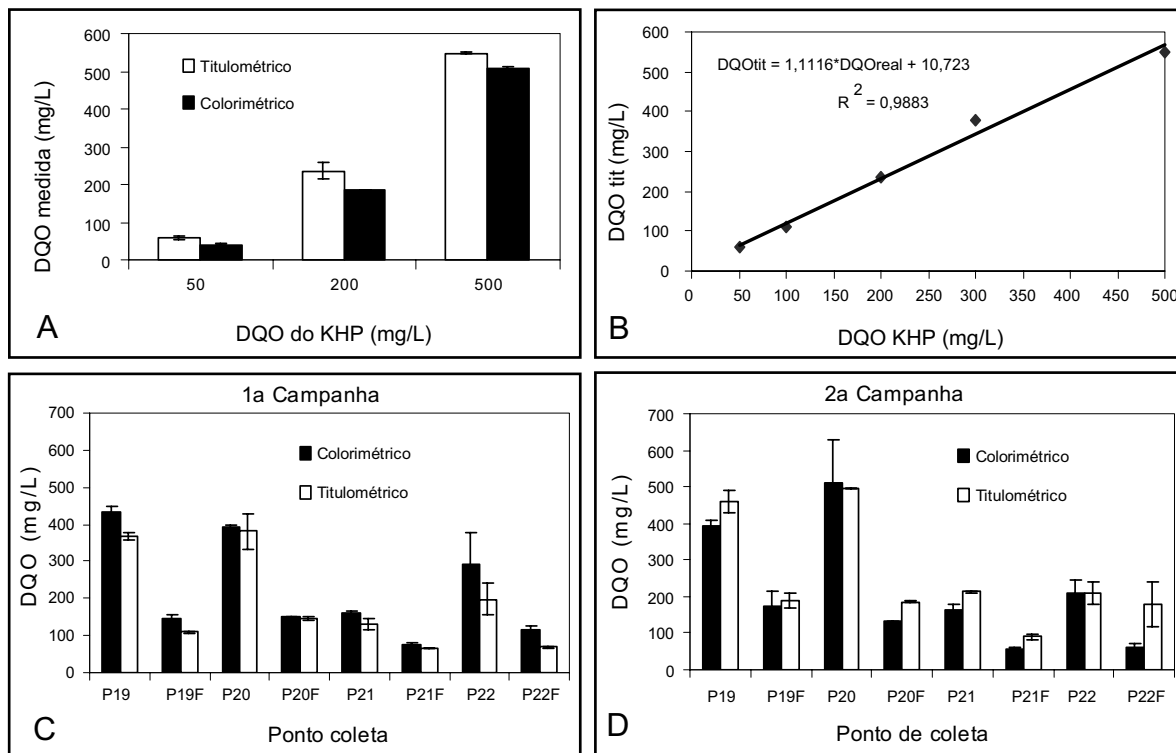


Figura 2 - Comparação dos métodos colorimétrico e titulométrico na determinação de DQO de solução padrão e de amostras brutas e filtradas (F) de afluente (P19 e P20) e efluente (P21 e P22) de reatores UASB

headspace do frasco de reação, enquanto que elementos no mais elevado estado de oxidação não podem ser oxidados. Algumas substâncias são naturalmente resistentes à oxidação pelo dicromato, como é o caso da piridina (composto aromático com um anel de 5 carbonos e 1 nitrogênio) e do ácido trifluoroacético (Vogel et al, 2000).

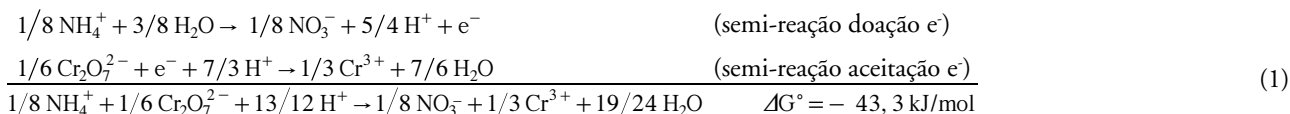
De acordo com o *Standard Methods*, alguns compostos podem ser oxidados de forma mais efetiva quando o catalisador sulfato de prata (Ag_2SO_4) é adicionado ao meio reacional. Como a prata reage com haletos (Cl⁻, Br⁻, I⁻) para formar precipitados, a presença desses sais pode interferir negativamente no teste por reduzir a quantidade efetiva de catalisador em solução. Por outro lado, o íon cloreto pode ser oxidado a cloro (Cl₂) durante o teste, exercendo DQO. De acordo com o *Standard Methods* a interferência causada pelos cloretos pode ser minimizada pela adição de sulfato de mercúrio (HgSO₄) para formar o precipitado HgCl₂; e a despeito dos problemas ambientais e/ou gerenciais

decorrentes da disposição final do resíduo da DQO, o sulfato de mercúrio é adicionado à solução reagente usada na maioria dos laboratórios que realizam o teste de DQO.

No teste de DQO, o principal agente redutor é o carbono orgânico, i.e., ligado covalentemente a si próprio ou outros elementos. Nesse caso o carbono reduzido é oxidado a CO₂ consumindo equivalentes de dicromato. Se outros elementos constituintes da matéria orgânica estiverem em estado reduzido, eles também podem causar DQO, a depender do elemento e do seu estado de oxidação. Sendo assim, durante o teste de DQO, o nitrogênio orgânico pode ser convertido a íon amônio (NH₄⁺), a nitrato (NO₃⁻) ou a nitrogênio gasoso (N₂), a depender do estado de oxidação do nitrogênio no composto nitrogenado (Sawyer & Mccarty, 1985). Segundo Vogel et al, (2000), se o nitrogênio estiver presente em um composto nas formas nitro (-NO₂), ou azo (-N=N-) ele será respectivamente oxidado a nitrato (NO₃⁻)

e nitrogênio molecular (N₂), consumindo dessa forma dicromato e exercendo DQO. Por sua vez, se o nitrogênio estiver presente como grupo amino (-NH₂) como no caso das proteínas, ele será, durante o teste de DQO, apenas hidrolizado a íons amônia (NH₄⁺). Como não há, nesse caso, alteração no número de oxidação do nitrogênio (-3), não há consumo de dicromato nem demanda de DQO. Embora o *Standard Methods* saliente que os íons amônia não podem ser oxidados pelo dicromato, há controvérsia a respeito da sua oxidação, principalmente na presença de íons cloretos, e os experimentos que se seguem objetivaram investigar a concentração mínima de cloretos necessária para causar a oxidação dos íons amônia.

Uma simulação de oxidação do íon NH₄⁺ a NO₃⁻ pelo Cr₂O₇²⁻ (reduzido a Cr³⁺ durante o teste), foi realizada para demonstrar o que ocorre na etapa de digestão durante a análise de DQO. A reação de oxi-redução é representada pela Equação 1.



Embora a Equação 1 seja espontânea ($\Delta G^\circ < 0$) nas condições padrão ($T = 273 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$), é possível que a reação não seja espontânea nas condições de digestão empregadas no teste de DQO. A Figura 3 apresenta uma simulação da variação do ΔG , corrigido para as condições do teste conforme a equação 2, em função da concentração inicial de íons amônia e do grau de oxidação durante o teste. Para efetuar a correção é necessário conhecer a temperatura ($150 \text{ }^\circ\text{C}$) e as concentrações iniciais de reagentes ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 9,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{H}^+ = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ e NH_4^+ variou de 0 a $6,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) bem como calcular a concentração de equilíbrio dos produtos, o que foi feito a partir das relações estequiométricas e do grau de conversão adotado.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R.T. \ln \frac{[\text{NO}_3^-]^8 \cdot [\text{Cr}^{3+}]^3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{19}}{[\text{NH}_4^+]^8 \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^6 \cdot [\text{H}^+]^{13}} \quad (2)$$

A Figura 3 mostra que, para a faixa de concentração de 1 a 120 mg/L de NH_4^+ , a oxidação dos íons amônia é termodinamicamente favorável para diferentes graus de oxidação (de 1 a 99,99%). Percebe-se que a medida que a concentração de íons amônia aumenta, há uma diminuição do valor (em módulo) de ΔG da reação. É possível que a reação passe a ser não espontânea com valores elevados de íons amônia, entretanto para concentrações de íons amônia

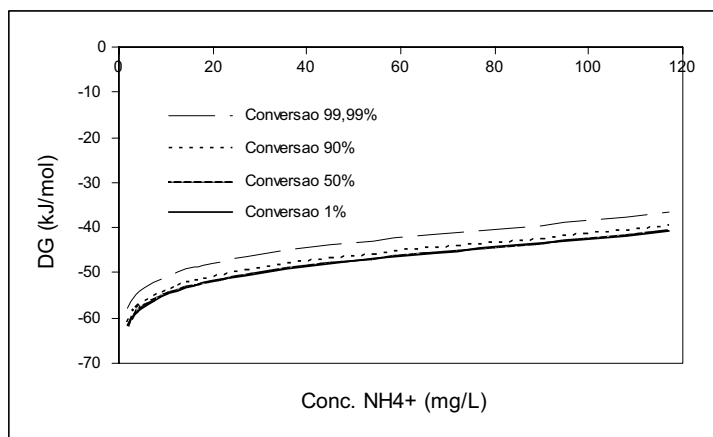


Figura 3 – Simulação da variação de energia livre durante o teste de DQO para diferentes concentrações de íons amônia

maiores que 117 mg/L (dentro do frasco de DQO), o reagente dicromato passa a ser o reagente limitante. Dessa forma, qualquer íon amônia em excesso não deveria ser oxidado pura e simplesmente devido a falta de agente oxidante.

Embora o estudo teórico tenha mostrado que o íon amônia pode ser oxidado durante o teste, os resultados experimentais mostram o contrário. A Figura 4 apresenta resultados de um experimento realizado para se determinar a DQO de solução padrão de íons amônio (NH_4^+) e de proteínas. Ambos ensaios foram realizados pelo método colorimétrico e cada ponto na curva representa a média de triplicatas analisadas.

A Figura 4 mostra que a DQO exercida pela proteína caseína foi diretamente proporcional a sua concentração, resul-

tando em um coeficiente estequiométrico médio de 1,27 mgDQO/mgCaseína. O valor determinado experimentalmente aproxima-se do valor obtido teoricamente quando se considera a DQO teórica resultante da oxidação de uma proteína de fórmula genérica $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_4$.

Na Equação 3 considerou-se a conversão do nitrogênio orgânico em NH_4^+ , e dessa forma o consumo de oxigênio é devido apenas à oxidação da parte carbonácea constituinte das proteínas. A Equação 3 mostra que 1/66 mol de $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_4$ consome 1/4 mol de O_2 , ou seja, 1 mg de proteína consumiria teoricamente 1,5 mg de DQO. Pela Equação 4 percebe-se que se o íon amônia fosse oxidado durante o teste de DQO, 1/8 mol de NH_4^+ consumiria 1/4 mol de

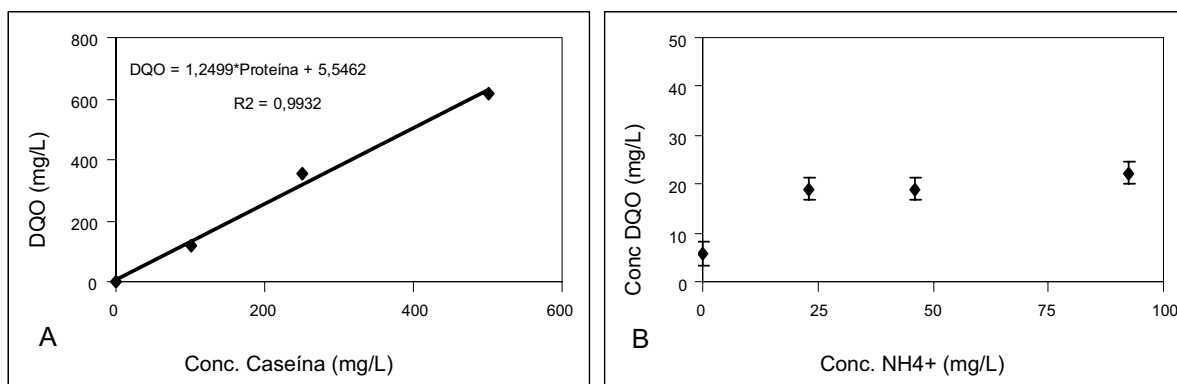
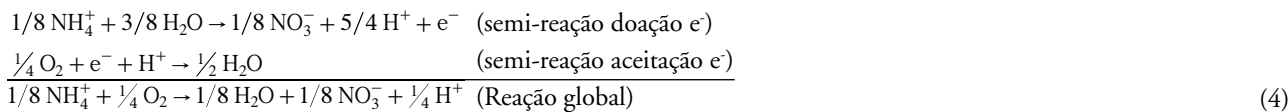
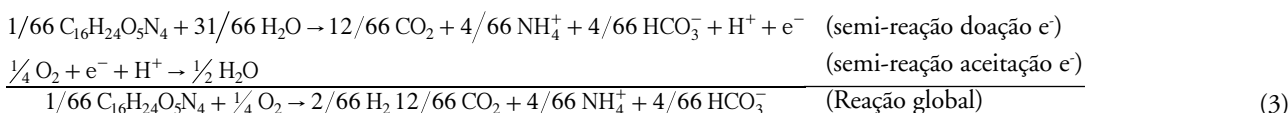


Figura 4 – Determinação colorimétrica da DQO de solução de íons amônia e caseína

O_2 , ou seja, 1 mg de íon amônio consumiria teoricamente 3,55 mgO_2 .

A Figura 4 mostra que os íons amônia não exerceram significativa DQO mesmo quando presentes na concentração de 100 mg/L, o que representaria, de acordo com a equação 1 uma DQO teórica de 355 mgO_2/L . De acordo com o *Standard Methods*, os íons amônia, presentes no esgoto ou liberados durante a oxidação de proteínas, só são oxidados na presença de íons cloretos. Embora o *Standard Methods* não explique o porque desse fato, a presença de cloretos pode facilitar indiretamente a oxidação dos íons amônia devido à formação de cloraminas durante o teste. Cloretos são oxidados a cloro molecular (Cl_2) durante o teste se a solução de digestão não contém quantidades estequiométricas de sulfato de mercúrio, conforme discutido anteriormente. A formação de cloro durante o teste e a presença de íons amônia podem levar à formação de cloraminas, que poderiam então ser oxidadas pelo dicromato. Sendo assim, outro experimento foi feito para se verificar a influência da concentração de cloretos na DQO de íons amônia. Foi usado o método colorimétrico com solução de dicromato concentrada, e os resultados são apresentados na Figura 5.

Observa-se que a DQO medida é de fato maior quando há uma maior presença de cloretos (Figura 5A e 5B). Na ausência de íons amônia e presença de 1000 mg/L de cloretos a DQO medida foi de aproximadamente 89 mg/L (Figura 5A), indicando a demanda causada exclusivamente pelos íons cloretos ($100\text{ mg Cl}^- = 8,9\text{ mg DQO}$). A DQO teórica de 1000 mg/L de cloretos é 225 mgO_2/L e o valor obtido exper-

imentalmente ($89\text{ mg}O_2/L$) mostra que a presença de sulfato de mercúrio minimizou a DQO devido a cloretos, mas não a eliminou. Quando a concentração de cloretos foi reduzida para 750 mg/L a DQO exercida pelos cloretos deveria ser, proporcionalmente, de 66,7 mg/L. Entretanto o valor medido foi de 90 mg/L, sugerindo que a oxidação de íons amônia, presentes na concentração de 50 mg/L, foi responsável pela diferença de DQO observada (Figura 5A). Em outras palavras, a presença de 50 mg/L de íons amônia teria exercido uma DQO de aproximadamente 23,2 mg/L, na presença de 750 mg/L de cloretos.

O experimento foi repetido (Figura 5B) aumentando-se as concentrações de cloretos e íons amônia, e embora os valores de DQO obtidos tenham sido menores, observou-se a mesma tendência do primeiro experimento. Na presença de 2000 mg/L de cloretos, a DQO exercida foi de apenas 51 mg/L (Figura 5B), enquanto que no primeiro teste (Figura 5A) a presença de 1000 mg/L resultou em uma DQO de 89 mg/L. Para tentar dirimir as dúvidas levantadas nos experimentos anteriores, um outro experimento foi realizado.

A Figura 6A mostra o resultado de DQOs de soluções contendo íons amônia e cloretos em diferentes combinações. Na ausência de cloretos e íons amônia, a DQO medida foi menor que 10 mg/L e esse cenário representa o 'branco'. A Figura 6A mostra 1000 mg/L de cloretos resultaram em uma DQO média de 60 mg/L, enquanto que 50 mg/L de cloretos a DQO medida foi em média 40 mg/L. Esses resultados parecem indicar o efeito dúbio causado pelos cloretos. O excesso de cloretos pode por um lado exercer DQO devido

à formação de cloro, mas pode por outro precipitar com o catalisador e formar $AgCl$, diminuindo assim a capacidade de oxidação durante o teste. De fato mais precipitado branco foi observado no fundo do tubo-teste de DQO no segundo experimento em que cloretos foram adicionados em concentração maior. A Figura 6A mostra que na presença de apenas 50 mg/L de íons amônia a DQO medida foi em média 8 mg/L, ao passo que 50 mg/L de íons amônia na presença de 50 mg/L de cloretos resultou em uma DQO média de 40 mg/L. O aumento na concentração de cloretos para 1000 mg/L causou um aumento considerável na DQO da solução de 50 mg/L de íons amônia, uma vez que a DQO média aumentou para 105 mg/L. Como a DQO na presença de apenas cloretos na concentração de 1000 mg/L foi de 60 mg/L, esses resultados indicam que os 50 mg/L de íons amônia causaram DQO somente quando grande quantidade de cloretos estava presente, nesse caso 1000 $mgCl^-/L$.

Kim (1989) observou que os íons amônia não foram oxidados na presença de cloretos (500 mg/L) utilizando-se uma solução de dicromato de potássio 0,025 N. Entretanto o aumento da concentração de dicromato para 0,25 N resultou em oxidação significativa dos íons amônia, indicando que a concentração da solução de dicromato é o fator mais importante na oxidação dos íons amônia na presença de cloretos. O autor mostrou ainda que a despeito da adição de mercúrio na proporção ideal (10:1), houve aumento significativo da DQO da solução de cloretos e amônia, sugerindo que a complexação dos cloretos não previniu a oxidação da amônia.

Como a concentração de cloretos no esgoto sanitário encontra-se na faixa

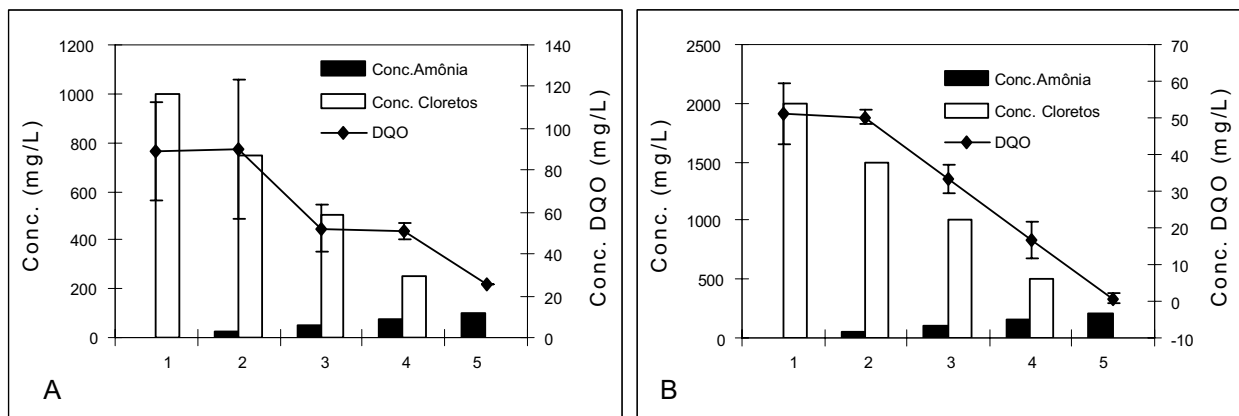


Figura 5 – Influência de cloretos (0 a 2000 mg/L) na DQO do íon amônio (0 a 50 mg/L)

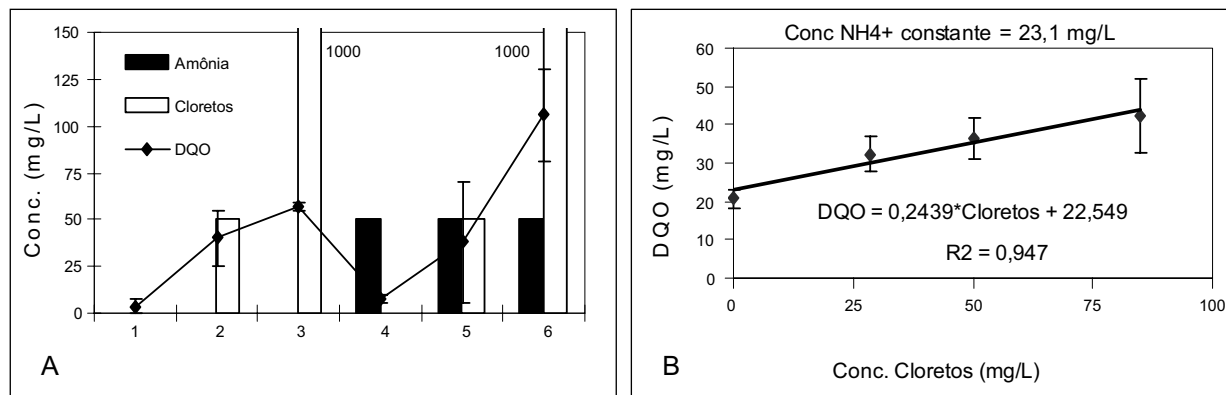


Figura 6 – DQO de soluções contendo cloreto e íons amônia em diferentes concentrações

de 30 a 100 mg/L (Metcalf & Eddy, 1991), outro experimento foi realizado fixando-se a concentração de íons amônia em 23,1 mg/L e variando-se a concentração de cloretos dentro da faixa típica observada em cidades não litorâneas. Os resultados, apresentados na Figura 6B, mostram que houve pouco aumento no valor da DQO da solução de íons amônia à medida que a concentração de cloretos aumentou de 30 para 85 mg/L. Como discutido anteriormente, é provável que o pequeno aumento de DQO observado tenha sido mais relacionado à oxidação dos cloretos do que à oxidação dos íons amônia.

Influência da presença de sulfetos e ferro no teste de DQO

Como discutido anteriormente, todas substâncias passíveis de oxidação pelo dicromato, orgânicas e inorgânicas, contribuirão para a DQO de uma amostra. Substâncias inorgânicas como sulfeto, nitrito, tiosulfato, Fe²⁺, Mn²⁺, Cu⁺, Ni²⁺, Co²⁺ e cloretos podem ser oxidados pelo dicromato, contribuindo assim para a DQO nas amostras analisadas. Dessa forma, o uso do parâmetro DQO para monitoramento da eficiência de um sistema de tratamento na remoção de matéria orgânica poluente só pode ser feito levando-se em conta os efeitos causados pelos compostos inorgânicos reduzidos presentes.

Nesse artigo a quantificação da influência da presença de sulfetos na DQO foi verificada em dois experimentos (Figura 7A e 7B) utilizando-se o método colorimétrico descrito anteriormente. O sulfeto é uma substância reduzida, e os resultados apresentados na Figura 7 mostram que, ao contrário

dos íons amônia, o sulfeto foi extensivamente oxidado durante o teste de DQO. Embora o aumento da DQO tenha sido linear com o aumento da concentração de sulfeto, os coeficientes estequiométricos obtidos experimentalmente (1,1 e 1,2 gDQO/gSulfeto) diferem significativamente do valor teórico, haja vista que a oxidação completa do sulfeto a sulfato resulta em coeficiente estequiométrico de 2 gDQO/gSulfeto.

Uma possível explicação para a discrepante observação experimental reside no fato de que durante o teste de DQO o pH é reduzido para valores próximos a 1 com a adição de ácido sulfúrico concentrado. O baixo pH pode resultar na perda de parte do sulfeto presente antes do início do teste, e resultar ainda no seu desprendimento, durante o aquecimento, para o *headspace* do frasco de reação, o que diminuiria o seu contato com a solução de dicromato, reduzindo consequentemente o valor da DQO medida.

Segundo Kylefors et al (2003) a propensão de substâncias orgânicas à oxidação pode mudar em função da especiação química da substância em questão. Em sistemas anaeróbios a maior parte dos sulfetos está presente na forma de sais metálicos de baixíssima solubilidade, e os resultados apresentados na Figura 8 foram obtidos de experimentos que simularam a presença de sulfetos precipitado pelos íons ferroso (Fe²⁺) e férrico (Fe³⁺).

A Figura 8A mostra que na ausência de Fe³⁺ a DQO de uma solução contendo 200 mg/L de sulfeto foi de 238 mg/L, resultando em um coeficiente estequiométrico semelhante ao obtido anteriormente (Figura 7). A adição, à solução de sulfeto, de concen-

trações estequiométricas de Fe³⁺ causou a precipitação instantânea de Fe₂S₃ e resultou na redução do coeficiente estequiométrico de 1,2 gDQO/gSulfeto para 0,98 gDQO/gSulfeto. Esses resultados sugerem que muito embora o precipitado Fe₂S₃ seja solubilizado devido às condições de baixo pH impostas durante o teste de DQO, a presença de Fe³⁺ reduziu em 18%, em média, a DQO causada pelos íons sulfeto.

A Figura 8B e a Tabela 1 mostram que a DQO experimental de uma solução contendo 6,25 mM de Fe²⁺ (350 mg/L) foi apenas 46% do valor teórico. Embora não se saiba ao certo porque os íons ferroso não foram oxidados pelo dicromato, sabe-se que o Fe II em ambientes naturais ácidos é quimicamente estável e não pode ser extensivamente oxidado pelo oxigênio molecular (Schippers et al, 1996). Talvez esta estabilidade do Fe II em baixo pH seja a explicação para sua menor oxidação pelo dicromato. De forma similar, a DQO experimental de uma solução contendo 6,25 mM de sulfeto (200 mg/L) foi bem menor que o valor teórico, e a Tabela 1 mostra que na presença de quantidades estequiométricas de Fe²⁺ a DQO medida foi em média apenas 27% do valor teórico.

Para um esgoto doméstico que contenha de 20 a 50 mg/L de sulfato (SO₄²⁻) (Metcalf & Eddy, 1991), a redução total dos sulfatos durante o tratamento anaeróbio, produziria de 7 a 17 mg/L de sulfeto (S²⁻). No pH igual a 7, aproximadamente 50% do sulfeto encontra-se na forma iônica (HS⁻), enquanto os outros 50% encontram-se na forma H₂S_(aq) passíveis de serem liberados para a fase gasosa. Portanto, assumindo-se que apenas 50% do sulfeto

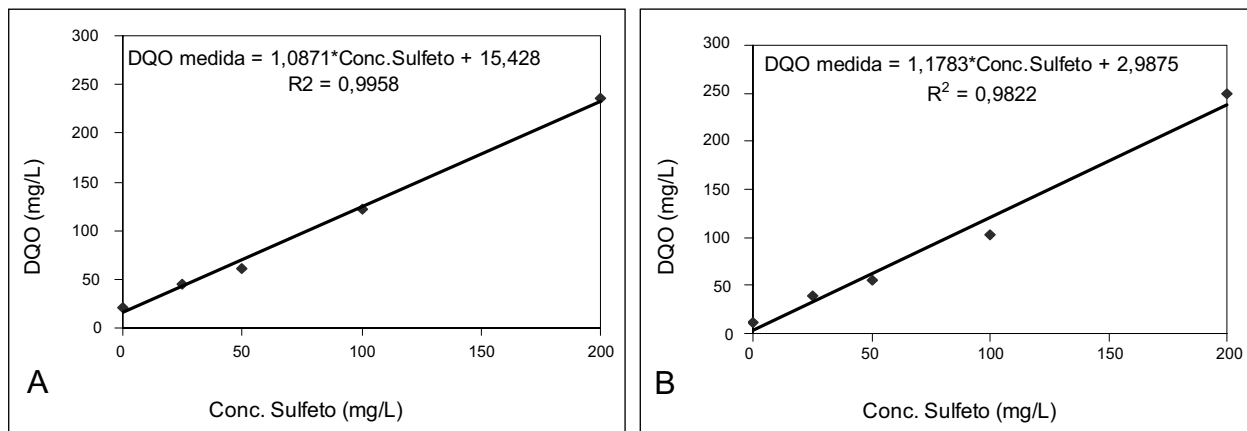


Figura 7 – DQO de solução padrão de sulfeto de sódio

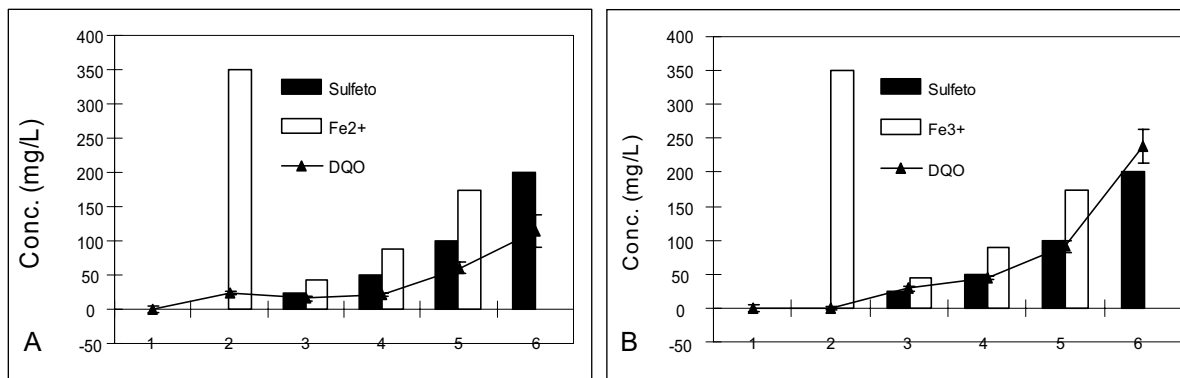


Figura 8 – Efeito da presença de Fe²⁺ e Fe³⁺ na DQO do sulfeto

Tabela 1 – DQO teórica e medida de soluções contendo sulfeto e Fe²⁺

Frasco	Fe II (mM)	Sulfeto (mM)	DQO teórica (mgO ₂ /L) ¹	DQO medida (mgO ₂ /L)
1	0	0	0	0 ± 4
2	6,25	0	49	23 ± 5
3	0,78	0,78	56	16 ± 4
4	1,56	1,56	112	21 ± 1
5	3,12	3,12	224	60 ± 7
6	0	6,25	400	114 ± 6

¹Considerou-se os coeficientes estequiométricos teóricos 0,14 gDQO/gFe²⁺ e 2 gDQO/gS²⁻.

formado causaria DQO na fase líquida, e assumindo ainda o coeficiente de conversão determinado experimentalmente (1,2 gDQO/gSulfeto), a formação de sulfetos em sistemas anaeróbios alimentados com esgoto doméstico contribuiria de 5 a 11% da DQO filtrada efluente, assumindo-se que a DQO total do efluente anaeróbio seja de 150 mg/L e que a fração dissolvida corresponde a 60% da DQO total.

Desta forma, em efluentes industriais que contém matéria orgânica oxidável e elevadas concentrações de sulfato, como é o caso de efluentes de curtume e de indústrias químicas que

empregam sulfonação de óleos, a análise da eficiência de um sistema anaeróbio não pode ser feita com base na DQO sem se levar em conta a produção de sulfetos durante o tratamento. A presença, no efluente do sistema de tratamento anaeróbio, de sulfetos e outros compostos inorgânicos reduzidos, pode resultar em reduzida eficiência de remoção de DQO ainda que a matéria orgânica afluente tenha sido eficientemente convertida durante o tratamento.

A presença de outros gases reduzidos em sistemas anaeróbios (CH₄ e H₂) não deveria causar significativa DQO no efluente devido à pequena solubi-

lidade desses gases na água. Embora uma maior concentração de metano e hidrogênio na fase líquida seja possível dentro de reatores pressurizados, a saída do efluente do reator resultaria em desprendimento desses gases da fase líquida devido à diminuição da pressão.

Comparação da DQO teórica e experimental da matéria orgânica específica

A determinação de coeficientes de conversão da matéria orgânica específica em DQO é importante para se determinar a contribuição relativa

desses compostos para o valor DQO determinada em amostras ambientais. A regressão linear dos resultados obtidos e apresentados na Figura 9 mostram uma boa correlação entre o aumento na concentração de proteínas, carboidratos e lipídeos, e o aumento de DQO.

Os coeficientes estequiométricos determinados experimentalmente para carboidratos (1,01 gDQO/gGlicose) e proteínas (1,59 gDQO/gCaseína), são bastante próximos aos valores teóricos. Da equação 5 deduz-se que 7,5 g de carboidratos (C₆H₁₂O₆) consomem 8 g de O₂, o que resulta em um coeficiente de conversão de 1,07 gDQO/gGlicose, e da equação 3 deduz-se que 5,33 g de proteínas (C₁₆H₂₄O₅N₄) consomem 8 g de O₂, o que resulta em um coeficiente de conversão de 1,5 gDQO/gProteína. Já o valor do coeficiente determinado experimentalmente para lipídeos (1,55 gDQO/gÓleo) difere consideravelmente do valor teórico deduzido a partir da equação 6, que considera o triglicerídeo¹ do ácido graxo palmítico (C₁₆H₃₂O₂) um representante típico dos lipídeos.

De acordo com a equação 6 uma massa de 2,69 g de lipídeos (C₅₁H₉₈O₆) consumiria 8 g de O₂, o que resultaria em um coeficiente de conversão de 2,97 gDQO/gLipídeo. Miron et al (2000) de fato utilizaram um coeficiente de conversão igual a 2,9 para lipídeos, valor semelhante ao coeficiente teórico obtido a partir da equação 6.

Baker et al (1999) salientam que compostos hidrofóbicos tendem a apresentar DQO muito menor do que o valor teórico em função da sua adsorção nas paredes de recipientes, pipetas, ponteiros, etc. Embora a solução de lipídeos tenha sido preparada em meio ácido ou básico para favorecer sua hidrólise e consequente dissolução, é possível que parte do óleo não tenha sido emulsionado, explicando assim a discrepância observada entre os resultados práticos e o valor teórico. No primeiro experimento para determinação da DQO da

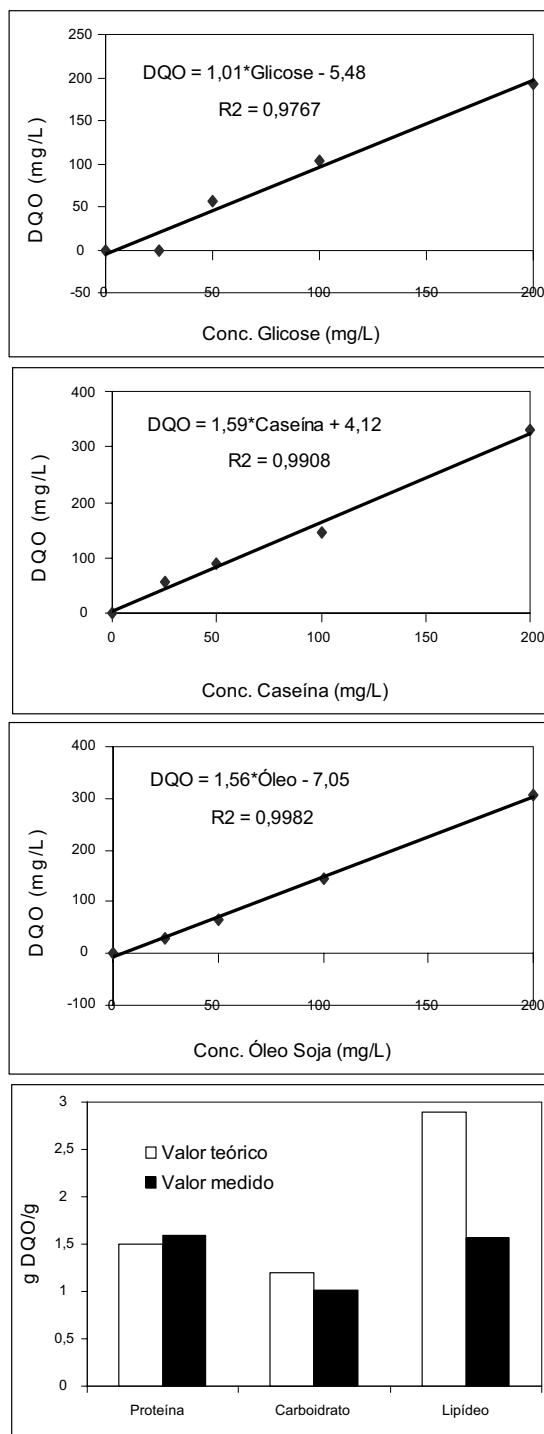
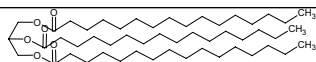


Figura 9 – Determinação experimental dos coeficientes de conversão de proteínas, carboidratos e lipídeos em DQO



¹Representação química do triglicerídeo de ácido linoléico:



solução de óleo de soja, utilizou-se uma solução de NaOH 0,1M para solubilizar o triglicerídeo, e como a hidrólise não altera o número médio de oxidação do carbono do triglicerídeo, essa estratégia de solubilização não deveria influenciar na DQO resultante. Como o valor do coeficiente estequiométrico obtido no experimento com lipídeos foi muito inferior ao valor teórico, o ensaio foi repetido, utilizando-se desta vez H_2SO_4 (50%) para solubilizar o óleo. Essa estratégia de solubilização também não deveria afetar a DQO resultante uma vez que a hidrólise ácida do triglicerídeo não muda o número médio de oxidação do carbono da molécula. A partir dos resultados do segundo experimento (dados não apresentados) obteve-se um coeficiente estequiométrico de 1,6 gDQO/gÓleo com elevado grau de ajuste ($R^2 = 0,9991$). Esses resultados confirmam que o coeficiente estequiométrico experimental é em média 53% do valor calculado, e embora não se possa afirmar de forma categórica as razões para tal discrepância, o valor experimental deve ser preferido para converter o teor de lipídeos em DQO.

CONCLUSÃO

Os resultados apresentados mostraram não haver diferenças significativas na determinação da DQO pelos métodos colorimétrico e titulométrico, e que embora a oxidação do íon amoníaco seja termodinamicamente favorável nas condições do teste, os íons amônia de fato não exerceram DQO. Os íons amônia só causaram significativa DQO na presença de elevada concentração de cloretos (~1000 mg/L), e uma hipótese levantada para explicar tal fato se baseia na formação de cloraminas durante o teste.

Os coeficientes de conversão da matéria orgânica específica em DQO, determinados experimentalmente, foram de 1,01 gDQO/gGlicose para os carboidratos; 1,59 gDQO/gCaseína para as proteínas e 1,55 gDQO/gÓleo Soja para os lipídeos.

O artigo mostrou ainda que a DQO devido aos sulfetos (1,1 gDQO/gSulfeto) foi em média 60% do valor teórico. A presença de sulfeto combinado com Fe III (Fe_2S_3) reduziu em 18% a DQO causada pelos sulfetos, enquanto que o sulfeto combinado com o Fe II (FeS) resultou em valores de DQO que foram, em média, 56% do valor teórico.

O resultados desse trabalho mostram que algumas substâncias reduzidas (lipídeos, sulfetos, íons amônia) não foram totalmente oxidadas durante o teste de DQO, fazendo a relação $DQO_{medida}/DQO_{teórica}$ se afastar da unidade. No caso de lançamento dessas substâncias no corpo receptor o impacto pode ser maior do que o previsto apenas pelo parâmetro DQO, uma vez que compostos não oxidados pelo dicromato durante o teste podem ser oxidados biologicamente (caso dos íons amônia e lipídeos) ou abioticamente (caso do sulfeto) pelo oxigênio dissolvido presente no corpo receptor.

AGRADECIMENTOS

SFA e SQS gostariam de agradecer ao CNPq a concessão das bolsas de Pós-Doc (Processos 15004/2004 e 150011/2004) para o desenvolvimento de atividades de pesquisa junto ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da UFMG.

REFERÊNCIAS

- APHA, AWW, WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19th. Edition. American Public Health Association, Washington, DC., 1995.
- BAKER, J.R.; MILKE, M.W.; MIHELIC, J.R. *Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals*. Water Research, v. 33, p. 327-334, 1999.
- KIM, B. R. *Effect of ammonia on COD analysis*. Journal Water Pollution Control Federation (WPCF), v. 61, n. 5, p. 614- 617, 1989.
- KYLEFORS, K.; ECKE, H.; LAGERKVIST, A. *Accuracy of COD test for landfill leachates*. Water, Air and Soil Pollution, v. 146, p. 153-169, 2003.
- METCALF & EDDY, INC. *Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse*. 3rd Ed. Singapore, McGraw-Hill, 1991.
- MIRON, Y. et al. *The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems*. Water Research, v. 34, p. 1705-1713, 2000.
- SAWYER, C. N. e McCARTY, P. L. *Chemistry for Environmental Engineering*. 3rd Ed. McGraw-Hill, 1985.
- SCHIPPERS, A.; JOZSA, P-G.; SAND, W. *Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite*. Applied and Environmental Microbiology, v. 62, p. 3424-3431, 1996.
- VOGEL, F. et al. *The mean oxidation number of carbon (MOC) – usefull concept for describing oxidation processes*. Water Research, v. 34, p. 2689-2702, 2000.

Endereço para correspondência:

Sérgio F. de Aquino
Departamento de Química
Instituto de Ciências Exatas e
Biológicas
Universidade Federal de Ouro
Preto - UFOP
35400-000 Ouro Preto - MG -
Brasil
Tel.: (31) 3559-1837
Fax: (31) 3559-1636
Email: sergio@iceb.ufop.br

24º Congresso Brasileiro
de Engenharia Sanitária e Ambiental

2 a 7 de setembro de 2007
EXPOMINAS
Belo Horizonte, MG - Brasil

"Saneamento Ambiental:
Compromisso ou Discurso?"

Fitabes

Foto: Gabriel Araújo, do Acervo do Belo Horizonte Convention & Visitors Bureau

Foto: Alan Rodrigues/Acervo Belotur

Foto: Alan Rodrigues/Acervo Belotur