

# INTERPRETAÇÃO DAS ANÁLISES SANITÁRIAS DE DESPEJOS TENDO EM VISTA SEUS TRATAMENTOS(\*)

Engº MANOEL HENRIQUE CAMPOS BOTELHO (\*\*\*)

Engº PEDRO GOMES DE LYRA (\*\*\*)

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Níveis de Trabalho de Laboratório ou Experimentais

Para apoio ao projeto de unidades de tratamento de águas residuárias três são os níveis principais em que se podem dividir as atividades experimentais:

#### Nível 1

- Análises Sanitárias (Físico-Químicas)
- Ensaios Auxiliares

Neste nível de atividade só se pode obter uma visão genérica das características do despejo e uma estimativa dos problemas sanitários de sua disposição. As análises sanitárias podem, quando associadas a pequenos ensaios auxiliares, fornecer também informações primárias sobre critérios gerais de tratamentos possíveis para a água residuária.

#### Nível 2

- Instalações Piloto

Neste nível de atividade estudam-se com maiores detalhes as características dos tratamentos possíveis de se aplicar a água residuária. Em princípio, todos os problemas a se enfrentar na futura estação deverão ser antevistos na estação piloto, resultando pois os critérios de «processo» da instalação final.

As instalações piloto são recomendadas principalmente quando da ocorrência de:

- despejos com processo de tratamento ainda não satisfatoriamente conhecido;
- despejos reunidos de várias indústrias mascarando suas características de origem;
- quando houver necessidade de grande eficiência no futuro tratamento;
- quando se prevê grande vazão de água residuária ocasionando instalações de grande porte e alto custo.

#### Nível 3

- Ensaios Biológicos

Neste nível de atividade, procura-se estudar (p. exemplo com uso de aquário com peixes e se possível com o maior número de espécies da microflora e microfauna do futuro corpo de água receptor) como o meio biológico do futuro corpo receptor responderá ao lançamento da água residuária.

(\*) Trabalho apresentado à Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e de Controle de Poluição das Águas, CETESB, SP.

(\*\*) Este trabalho recebeu, durante sua realização, sugestões e comentários do Limnologista Hideo Kawai e da Química Helga Bernhard de Souza da CETESB, SP.

(\*\*\*) Promon Engenharia S. A.

(\*\*\*\*) Palestra na CETESB dia 23-4-74.

Nas atividades do nível 1 reconhece-se o despejo. Nas do nível 2 determina-se com detalhes o melhor método de tratamento. No nível 3 verifica-se se ele é necessário... Nas atividades do nível 3, em vez da realização de ensaios biológicos, realizam-se às vezes somente levantamentos sanitários do curso receptor. A esmagadora maioria dos projetos de tratamento de águas residuárias realiza-se com apoio tão somente das atividades do nível 1. Suas limitações são patentes.

## 1.2. Amplitude das Análises

Para o trabalho de projeto de unidades de tratamento é de interesse relativo o conhecimento com detalhes da técnica laboratorial da realização das análises sanitárias dos efluentes.

Muito mais importante, e por vezes decisivo, é a correta condução da coleta das amostras, o diálogo com o laboratório sobre as características principais do despejo e suas possíveis influências na realização do teste e a interpretação final dos resultados das análises. Essas atividades devem estar mutuamente integradas para que se possa utilizar adequadamente dos seus resultados.

Devemos caracterizar dois tipos de solicitação de análises. O primeiro (e muito mais delicado) seria na fase inicial do estudo do tratamento, quando estamos na busca do conhecimento das «intimidades» da água residuária. Nessa fase, o programa deve ser o mais amplo possível procurando levantar todas as suas características. Quando pronta a unidade de tratamento e já na fase de operação, o escopo das análises pode ser bem diminuído e limitando-se a levantar características específicas da água residuária e já sabidamente mandatórias ou sejam as «realidades conducentes» do processo de tratamento.

## 1.3. Escopo dos Testes

As análises dos efluentes para o campo de saneamento equivalem em significado o que as sondagens geotécnicas representam para a mecânica dos solos ou as análises clínicas para a medicina.

Algumas análises sanitárias procuram simular, em nível experimental, o que deverá ocorrer futuramente na instalação em verdadeira grandeza (o teste mais conhe-

cido dessa modalidade seria a DBO(\*\*\*), ou então procura-se determinar quantitativamente a presença de determinada substância (por exemplo o teste de determinação do teor de cianetos).

Além dos testes desenvolvidos especificamente para o campo do saneamento (novamente como melhor exemplo o teste da DBO) são utilizadas intensamente análises consagradas de outros campos da engenharia química (o pH é talvez o exemplo mais patente).

Os testes para que possam ser de uso corrente devem gozar, entre outros, de duas características principais:

- a) de fácil realização e portanto baixo custo;
- b) de boa repetitividade, ou seja, aplicado o mesmo teste às mesmas situações, os resultados devem ser semelhantes (\*).

No campo da engenharia sanitária as análises de águas residuárias seguem principalmente o «Standard Methods for the Examinations of Water and Waste Water» (\*\*) editado pela primeira vez em 1905 e hoje estando sob a responsabilidade da «American Public Health Association, American Water Works Association e Water Pollution Control Federation». Atualmente essa publicação está na 13ª edição (1971), mostrando com isso o desenvolvimento desse ramo específico da engenharia sanitária.

## 2. PROGRAMAÇÃO DA COLETA E DA ANÁLISE—DIÁLOGO COM O LABORATÓRIO

### 2.1 Premissas Básicas

Diz um cauteloso adágio que só se deve pesquisar o que já se sabe.

Transportando isso para o tratamento de águas residuárias, poder-se-ia dizer que antes de se realizar um programa de

(\*) A DQO é um exemplo de teste de boa repetitividade. Já o teste de sólidos dissolvidos (SD) tem uma menor repetitividade já que para sua determinação há muita influência do tipo (porosidade) do papel de filtro utilizado e este apresenta alguma variação. O teste de OC tem também pequena repetitividade.

(\*\*) Essa publicação além de disciplinar as análises sanitárias orienta também os chamados «ensaios biológicos».

(\*\*\*) O teste de DBO é pois um teste de «simulação».

análises de um tipo de despejo, em princípio já se deve antever os «grandes números» possíveis de se esperar do resultado das mesmas. Assim, para que o trabalho seja mais rendoso, e principalmente confiável, é vital que seja conhecido previamente o «processo» do qual a água residuária provém, os principais compostos que poderão estar nela presentes, suas concentrações limites, a presença de substâncias que mesmo presente em pequenas quantidades possam interferir com os testes a serem realizados, etc. Em última instância, não se pode, em um programa deste tipo, esquecer se os despejos são oriundos de um laticínio, de uma destilaria, de um frigorífico ou por extremo de uma galvanização...

O diálogo do projetista com o profissional que irá realizar as análises é algo fundamental. Tantos são os fatores que influenciam os resultados das mesmas que, em alguns casos, enviar uma amostra de água residuária para laboratório sem um prévio entendimento, é arriscar-se a receber de volta um número sem um significado maior. Se para algumas análises esse diálogo pode ser sumário, para outras, o laboratorista deve inclusive orientar o programa (e os cuidados) de coleta de amostras, e chegando mesmo, em alguns casos de águas residuárias, a modificar parcialmente a técnica laboratorial dos exames a serem feitos (uso de inibidores, sementes, catalisadores, etc.).

As determinações da DQO e da DBO são dois dos mais significativos testes que merecem os cuidados citados. Considerando, por outro lado, a importância do resultado desses dois testes nos critérios de projeto do tratamento, fica ressaltada a importância desse diálogo projetista x laboratório.

## 2.2. Testes mais importantes

Despejos sanitários, de matadouro, de laticínios e outros ocorrem em praticamente todos os países do mundo, qualquer que seja o seu nível de desenvolvimento industrial. Despejos radioativos são um sonhado privilégio de uma escassa minoria de países.

Cada tipo de despejo requer determinados tipos de testes. Neste trabalho, limitar-nos-emos à interpretação de alguns dos testes mais comumente realizados nos dias de hoje em nosso país e aqueles prin-

cipalmente que são os mais importantes no tocante à escolha dos processos de tratamento.

Entre os testes mais frequentes temos:

	Abreviaturas neste trabalho
— Sólidos totais	ST
— Sólidos fixos	SF
— Sólidos voláteis	SV
— Sólidos em suspensão	SS
— Sólidos em dissolvidos (filtráveis)	SD
— Sólidos sedimentáveis	SP
— Potencial hidrogênio iônico	pH
— Demanda Bioquímica de Oxigênio a 5 dias (*)	DBO <sub>5</sub> ou DBO
— Demanda Química de Oxigênio (pelo dicromato)	DQO (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )
— Oxigênio Consumido (pelo permanganato)	OC (KMnO <sub>4</sub> )
— Nitrogênio (nas várias formas)	N
— Fósforo (orgânico e inorgânico)	P
— Oxigênio Dissolvido	OD
— Óleos e Graxas (mat. solúvel em éter)	—
— Cloretos	Cl

Com menor freqüência temos:

— Estabilidade relativa	—
— Demanda Bioquímica de Oxigênio a 20 dias	DBO <sub>20</sub>
— Demanda de Cloro	—
— Detergentes	ABS (**)
— Carbono Orgânico Total) (***)	COT

Determinados testes só são realizados quando especialmente solicitados e correspondem em geral a determinados tipos específicos de despejos: Exemplos:

(\*) Da amostra bruta, ou decantada e portanto sem o lodo (por exemplo 2 horas).

(\*\*) O alquil-benzeno-sulfonato aparece como um dos exemplos de detergentes. Há outros.

(\*\*\*) Determinação do elemento carbono presente no despejo através da medida, por meio de analisadores infra-vermelho do gás carbônico produzido pela oxidação em alta temperatura da água residuária.

- Cromo  $\left\{ \begin{array}{l} Cr^{III} \\ Cr^{VI} \end{array} \right.$
- Cianetos  $CN^-$
- Potencial de Oxidação  $rH$

Os testes realizados mais rotineiramente correspondem em geral a análises de despejos sanitários ou de indústrias ligadas ao processamento animal ou vegetal e que correspondem na prática à maioria das ocorrências da disposição de rejeitos.

### 2.3. Diferentes Nomenclaturas

Na história do saneamento paulista três foram os mais importantes laboratórios que analisaram e analisam águas residuárias.

Vejamos para as mesmas determinações, as nomenclaturas utilizadas pela CETESB, o antigo CICPAA e o DT3 da SAEC (Estação Jesus Neto - Ypiranga).

CETESB e CICPAA	DT3	Correspondendo neste trabalho
Resíduo Total	Sólidos Totais	ST
Resíduo Fixo	Res. Mineral Total	SF
Mat. Orgânica	Perda por Calcinação	SV
Resíduo Solúvel	Sólidos Dissolvidos	SD
Mat. Suspensão	Sól. em Suspensão	SS
Res. Sedimentável	Sól. Sedimentáveis	SP

Vejamos agora como eram as análises há quarenta anos atrás (fig. 1).

## 3. INTERPRETAÇÃO DE CADA TESTE COM VISTAS AO TRATAMENTO

### 3.1. Sólidos Totais (ST) (expresso em mg/l)

O teste dos «Sólidos Totais» foi concebido para se interpretar quantitativamente a presença total de sólidos em um despejo, seja na forma de substâncias dissolvidas, mais os em forma coloidal mais os em suspensão.

O teor de sólidos totais é obtido pela pesagem do resíduo da evaporação de

uma amostra correspondendo, pois a sua fase seca (aquecimento contínuo da amostra entre 103 e 105°C).

O conhecimento do teor de «Sólidos Totais» de um despejo é de reduzido interesse para o conhecimento das características dos mesmos(\*). Importantíssimos são os desdobramentos dos «Sólidos Totais» em «Sólidos Fixos» e «Sólidos Voláteis» e em «Sólidos em Solução» e «Sólidos em Suspensão» e resultando obrigatoriamente:

$$- \text{Sólidos Fixos} + \text{Sólidos Voláteis} = \text{Sólidos Totais}$$

$$SF + SV = ST$$

$$- \text{Sólidos em Solução} + \text{Sólidos em Suspensão} = \text{Sólidos Totais}$$

$$SD + SS = ST$$

Os SS e SD podem cada um deles ter analisada a sua parte volátil e fixa resultando SDV, SDF, SSF e SSV.

### 3.2. Sólidos Voláteis e Fixos (SV e SF) (mg/l)

Sólidos Voláteis são aqueles sólidos presentes em uma água residuária e que se volatilizam por calcinação (-600°C). Para a sua determinação pega-se uma amostra do despejo, evapora-se a mesma até se ficar só com o seu material seco, e que corresponde, como já visto, aos sólidos totais. Aquece-se fortemente esse material seco e parte da matéria presente é oxidada (combustão) sendo transformada em CO<sub>2</sub> que se evapora. O material restante que não foi volatilizado fica sendo definido como Sólidos Fixos (cinzas).

A diferença de SF em relação aos ST dá os SV. A grande maioria dos sólidos voláteis é material orgânico (biodegradável e não biodegradável) e a grande maioria dos sólidos fixos é de material mineral.

É possível fazer-se o acompanhamento do tratamento biológico de uma água residuária em suas várias fases e eficiências através do controle dos teores de SF

(\*) Nos tratamentos biológicos, físicos e químicos há uma redução no teor de sólidos totais do líquido em tratamento já que parte da matéria orgânica é oxidada a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e parte dos sólidos é disposta na forma de lodos.

São Paulo, 9 de maio de 1933.

SEÇÃO DE TRATAMENTO

2.ª Secção Técnica  
Esgotos e Drenagem

LABORATORIO

ANALISE DE ESGOTOS

Dia 27/4/933 ás 10,30' h.

Decantação - 1 hora

(Bruta { entrada 21º C.  
{ saída 21º C.

Temperatura {  
{ Decantada 20º C.

Analises nºs 84 e 85

Diluição n.f.

Bruta { em 24 hs. 5.000.000  
{ em 96 hs. 22.200.000

Germens {  
p.c.c. (Dec. { em 24 hs. 6.000.000  
{ em 96 hs. 17.900.000

Cultura { 24º - 37º C.  
em agar { 76 - 2

Local - P. Pequena Choveu? nae	BRUTA		DECANTADA	
	30'	5'	30'	5'
M.org. em K <sub>4</sub> n04 (f.m.)	82,16	41,08	24,02	12,01
(d.f.)	121,97	60,98	49,29	24,64
M.org. em Ox. (f.m.)	20,80	10,40	6,08	3,04
(d.f.)	21,88	10,94	12,48	6,24
Os. susp. total	34,6		12,4	
Os. susp. min.	17,2		8,8	
Os. susp. org.	17,4		3,6	
Resid. total	56,2		36,0	
Resid. min.	38,0		23,8	
Resid. vol.	18,2		12,2	
Ox. Bio { 5 dias	19,335		5,135	
{ 10 dias	n.d.		n.d.	
Nitratos (N <sup>2</sup> O <sup>5</sup> )	1,00		0,380	
Am. salino	3,04		2,20	
Am. album.	1,40		0,720	
Reação (pH.)	7,1		6,7	

Oxigenio dissolvido { a montante do despejo - 0,696 (17º C.)  
na agua do rio Tie-  
tê { a jusante do despejo e 0,507 (17º5 C.)

MCV.

ESPANHADO  
E. Motta  
Substituto

Fig. 1

e SV. Devido à boa correspondência entre matéria orgânica e SV de um despejo, a eficiência da remoção daquela pode ser «estimada» pela remoção dos SV.

### 3.3. Sólidos em Suspensão (SS) (mg/l)

São todos os sólidos presentes na água residuária exceto os solúveis e os sólidos em fino estado coloidal. A grosso modo pode-se assim dividir os sólidos. Sólidos em suspensão são os que tem partículas superiores a 1 micron. São definidos como em «solução» para análise, os sólidos em solução verdadeira e os em estado coloidal, ambos com partículas inferiores a 1 microm. Na prática SS são aqueles possíveis de serem retidos em análise de laboratório por uma filtração. São pois todos os sólidos em estado grosseiro.

Os sólidos em suspensão de um despejo são removidos parcialmente nos decantadores primários (ai ficam especificamente os sólidos decantáveis SP). Todavia com os processos biológicos graças à floculação que ocorre, parte dos sólidos em solução e em estado coloidal, além dos de em suspensão, são transferidos para a massa de lodo sendo pois eliminados. Os SS de uma água residuária são também reduzidos em alta percentagem, quando em instalações de precipitação química, formando então o lodo.

A estimativa do volume do lodo nas instalações secundárias não pode ser estimado com base na estimativa de remoção de SS (ou ST) de um despejo, ao contrário das instalações primárias que podem fazer isso a partir de SP. Diferentes tipos de tratamentos secundários aplicados a despejos semelhantes podem gerar lodos em volumes (teor de água) e com características (drenabilidade) completamente diferentes.

### 3.4. Sólidos Dissolvidos (SD) (mg/l)(\*)

São todos os sólidos que são obtidos após evaporação de uma amostra previamente filtrada em papel de filtro.

(\*) Considerando que os «Sólidos Dissolvidos» compreendem os sólidos dissolvidos e coloidais melhor seria a definição como «Sólidos Filtráveis». Para se obter efetivamente os sólidos em solução verdadeira seria necessário usar «ultra filtros», equipamento esse não rotineiramente existente nos laboratórios.

Compreende sólidos em solução verdadeira e os em estado coloidal não retidos na filtração.

Em geral no tratamento de despejos o conhecimento do teor de SD tem dois interesses principais:

1. Se o despejo for biodegradável mas o teor de SD for muito grande, o tratamento biológico na prática poderá ser difícil devido a problemas de pressão osmótica; (\*\*)
2. Se o despejo for de origem orgânica mas não biodegradável a matéria orgânica for solúvel de nada valerão os tratamentos de decantação simples tendo que se partir por ex. para a precipitação química. Vários compostos orgânicos solúveis são precipitados pelo uso do Al. (SO.) e polieletrólitos. Para se saber dessa situação da matéria orgânica solúvel, poder-se-ia determinar os sólidos voláteis e os sólidos dissolvidos voláteis. Se a proporção de SDV em SV for grande, então isso é uma indicação bastante boa da matéria orgânica estar solúvel.

### 3.5. Sólidos Sedimentáveis (SP) (expresso em ml/l)

Por definição o teor de sólidos sedimentáveis de um despejo é o volume de sólidos que se deposita no fundo de um cone IMHOFF após um tempo determinado de repouso do líquido (SP é pois parte de SS).

O teste procura pois medir a quantidade de sólidos em suspensão grosseira que pode ser retida por decantação simples correspondendo ao material que, quando da disposição do despejo nos rios, poderia ser o principal formador dos bancos de lodo. É talvez o mais simples de todos os testes.

O teor de sólidos sedimentáveis (e talvez por sua simplicidade de determinação) é usado por vezes na legislação antipoluição como uma das características dos despejos que deve ser limitada. Na legislação paulista o teor máximo aceito para a disposição dos despejos é de

(\*\*) Um exemplo disso são os despejos de alguns frigoríficos que possuem alta concentração de NaCl, devido ao fato da matéria prima (carne) vir imersa em barris de salmoura para sua conservação.

1 ml/l após uma hora de detenção no cone (condição aliás bem severa).

Para o caso em que a unidade de tratamento se limita a um decantador, e cujo escopo seja tão somente a remoção de sólidos sedimentáveis prevista pela lei, o dimensionamento da unidade pode ser obtido a partir do próprio teste com o cone IMHOFF. De um conjunto de amostras cobrindo um período significativo de produção de despejos procura-se fazer com que estas fiquem em repouso por períodos de tempos diferentes (p. ex.: 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 240 minutos). A seguir retiram-se da fase líquida das amostras, (terço médio superior p. exemplo) novas amostras que sofrerão o teste do cone IMHOFF. A amostra que apresente o menor tempo de repouso, com sua fase superior contendo sólidos sedimentáveis inferior a 1 ml/l (ou o teor que a legislação local explicitar), seria a «amostra padrão».

O decantador cuja função o teste tentou simular deverá ter um tempo de retenção igual ao tempo da «amostra padrão» (Por segurança costuma-se no projeto do decantador usar valores no mínimo duplos em relação ao achado no teste).

Continuando-se a admitir que uma instalação de tratamento vá constar somente de um decantador para remover os sólidos em suspensão grosseira (sólidos sedimentáveis — SP), então o critério de projeto dos leitos de secagem de lodo será feito a partir dos teores médios de sólidos que serão retidos no decantador e que são previstos pela retenção do cone IMHOFF. Para tratamentos que vão além da decantação simples (a esmagadora maioria vai além) a medida de SP é de interesse relativo, pois nesses tratamentos o lodo será formado, além de SP, dos SS e por parte de sólidos dissolvidos que se transformam em insolúveis durante as fases posteriores do tratamento (fenômeno da floculação no tratamento biológico ou da precipitação nos tratamentos químicos).

### 3.6. Estabilidade Relativa e Demanda de Cloro

Ambas as determinações estão em desuso nos laboratórios de análise. Na última edição do «Standard Methods» (13<sup>a</sup> — 1971) o teste da estabilidade não era citado. Pelo menos até a 11.<sup>a</sup> edição o método era ainda previsto nessa publica-

ção, sendo bastante útil no estudo e controle de estações pilotos ou mesmo de pequenas estações de tratamento. A indústria de papel utiliza ainda hoje o teste da Demanda de Cloro para estimativas de matéria orgânica nos seus processos industriais.

No teste da estabilidade a amostra do despejo é misturado com a solução de azul de metileno. A passagem da amostra para estado séptico (extinção do oxigênio dissolvido da amostra) faz com que o azul descore. O tempo necessário para descorar é a medida de estabilidade. Como se vê, não há uma «medida» quantitativa da matéria orgânica mas sim uma medida qualitativa. Efluentes facilmente degradáveis descoram o azul de metileno em algumas horas. Efluentes tratados levam dias para fazer isso.

O teste da «Demanda de Cloro» usa em geral o hipoclorito de sódio e determina a quantidade de cloro a ser adicionado a um despejo e necessário para que se tenha um residual padrão (por exemplo 0,3 mg/l) depois de 10 minutos de contato. A quantidade determinada de cloro é a estimativa do teor de matéria orgânica. Efluentes brutos portanto são mais ávidos de cloro do que os tratados.

A Demanda de Cloro não diferencia matéria orgânica biodegradável e a estável biologicamente. Por vezes, ao invés da determinação, utiliza-se Bromo sendo em tubo semelhante ao já exposto. O teste da Estabilidade é específico da matéria orgânica biodegradável.

Os testes da Estabilidade Relativa e da Demanda de Cloro foram substituídos respectivamente pela DBO e pela OC sendo que esta última foi substituída pela DQO que apresenta condições mais enérgicas de oxidação.

### 3.7. Demanda Química de Oxigênio — Oxigênio Consumido (DQO-OC) (mg/l)

Existem muitos despejos de origem orgânica que, sem serem biologicamente tratáveis, quando lançados em cursos de água causam mortandade a peixes (inseticidas) ou transferem gosto à água e causam efeitos estéticos (detergentes), além de outros problemas.

Dessa forma a sua poluição não é obrigatoriamente aquela típica que causa

grande consumo de oxigênio dissolvido no rio. Assim como no curso de água ele não causa depleção de oxigênio (mas causa todos os outros malefícios citados) se à sua amostra aplicarmos o teste da DBO esse teste não acusará valores significativos de consumo de oxigênio.

Há necessidade pois de outro teste que, além de medir a carga orgânica facilmente putrecível (biodegradável) eventualmente existente, meça também a matéria orgânica não biodegradável e por vezes causadora de outros tipos de poluição. O teste da DQO atende a esses objetivos.

O teste da DQO consiste em se oxidar energeticamente toda a amostra através do uso de dicromato de potássio, em meio ácido, medindo-se após o consumo de reagente utilizado. A DQO representa assim quase que um valor limite da possibilidade de oxidação total de um despejo. O teste dura cerca de 3 horas sendo pois bem rápido ao contrário da DBO que leva dias. Inúmeros processos de aceleração do teste da DQO tem sido propostos para se obter resultados bastante aproximados em 10 ou 15 minutos. Exemplo: Variante de Jeris (EUA), Variante Leithe (Áustria).

O resultado final do teste expressa a quantidade (em mg) de oxigênio (de  $K_2Cr_2O_7$ ) que foi utilizada para a oxidação de um litro de despejo e pode assim ser entendida como uma «medida» de matéria orgânica e expressa pois em oxigênio (analogamente pois a DBO). Em alguns países em vez de exprimir a DQO em função do oxigênio consumido exprime-se em função do total de dicromato e é chamado «Valor de Dicromato» (VD). Idem para o permanganato (VP)(\*).

Sem dúvida que no teste são oxidadas conjuntamente substâncias orgânicas facilmente putrecíveis, orgânicas de difícil decomposição e substâncias minerais redutoras (sulfetos, nitritos). Existem técnicas laboratoriais para medir separadamente a demanda inicial (a demanda inicial em geral se dá próxima a 5 minutos de reação), devido a reações com substâncias minerais, permitindo-se obter então a parcela devida especificamente a matéria orgânica.

(\*) Um miligrama de oxigênio do teste de OC equivale a 3,9 mg/l de VP.

Como no curso de água as condições são bem menos severas os valores de consumo de oxigênio pela DQO são pois valores significativamente maiores, e as vezes enormemente maiores do que o consumo de oxigênio que se teria no rio no caso de lançamento do despejo.

Considerando-se que o teste da DBO só indica os resultados do consumo de oxigênio de parte das substâncias atacáveis pela DQO o valor da DBO é quase sempre inferior à aquele. Os dois testes aplicados a despejos facilmente degradáveis (açúcar p. ex.) devem apresentar valores próximos. Quando um despejo apresenta relação DQO/DBO (\*) muito grande (digamos por exemplo 2 ou 3) isto indica a presença de matéria orgânica não biodegradável. Se esta «matéria orgânica estável» é causadora de poluição ou não só se pode saber ou através do conhecimento do «processo» da qual ela é originária ou através da realização dos «ensaios biológicos» ou de outro estudo.

Em certos despejos para que a ação oxidante do dicromato possa se desenvolver plenamente há a necessidade de introdução de catalisadores como por exemplo sulfato de prata. São esses despejos, e entre outros, os originários de destilarias e refinarias de petróleo. Despejos que possuem ácido acético e sais derivados exigem também para o teste da DQO o uso do catalisador citado. Para que esse cuidado seja tomado no teste, o laboratorista deve ser informado.

Algumas substâncias orgânicas como tolueno, piridina, não são atacadas fortemente pelo dicromato de potássio embora possam ser pela oxidação biológica (\*\*). Normalmente o teste da DQO dá cerca de 90% do oxigênio teoricamente necessário segundo as reações estequiométricas da oxidação do composto puro.

O teste da DQO veio substituir o teste da OC (oxigênio consumido) em tudo igual ao teste do dicromato só que usa como oxidante o permanganato de potássio.

Entre outras, as desvantagens do uso do permanganato são de que:

(\*) O ideal é que nessa relação a DBO seja a  $DBO_{20}$ , pois assim se tem a maior estimativa da matéria orgânica biodegradável. Na falta usa-se  $DBO_5$ .

(\*\*) Para a piridina o valor da DBO é cerca de 10% superior ao valor da DQO.



- é menos oxidante para o tipo de substâncias orgânicas presentes em despejos;
- é grande a gama de substâncias orgânicas que não são atacadas.

Para vários compostos o valor do teste da DBO é maior que o teste de OC (ao contrário da DQO).

Da ref. bibliográfica n.º 5 temos os valores de aplicação dos testes da DQO, OC e DBO a despejos de uma fábrica de plásticos antes e depois dos mesmos sofrerem tratamento biológico.

Teste (mg/l)	Despejo Bruto	Despejo Tratado	Eficiência %
OC (KMnO <sub>4</sub> )	1.075.0	39.8	96.0
DBO	1.035.0	55.7	84.5
DQO (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	2.106.0	299.0	86.0

Na ref. bibliográfica n.º 11 são apresentados entre outros os resultados percentuais dos mesmos testes aplicados a soluções puras dos seguintes compostos em relação à demanda teórica (estequiométrica).

	DQO (%)	OC (%)	DBO (%)
Acido ftálico	96,6	0	59,5
Acido maleico	97,3	83,8	65,3
Fenol	96,0	80,1	69,7
Alcool etílico	95,9	4,7	69,9

Na última edição (13<sup>a</sup>) do Standard Methods o teste de OC já não era recomendado para análise de águas residuárias.

Talvez o teste da OC ainda perdesse para usos específicos tais como a medida de matéria orgânica de águas destinadas ao abastecimento público e onde esse teor é bastante baixo.

A experiência sueca de utilização para esgoto sanitário do teste da DQO em lugar do teste da DBO para verificação

da sua correlação chegou à seguinte equação:

$$DQO = 2,31 DBO_5 + 21,7$$

(DQO e DBO<sub>5</sub> em mg/l)

(ref. bibliográfica n.º 13).

### 3.8. Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO (mg/l)

Pelo teste da DBO procura-se determinar qual a máxima quantidade de oxigênio dissolvido na água, que uma água residuária em um tempo «t» poderia retirar, de um curso de água com o oxigênio mantido próximo à saturação, devido a sua degradação biológica. Os métodos operacionais para essa determinação são: por diluição (mais comum) e o manométrico (\*). Os resultados pelos dois métodos, se não são sempre iguais, são pelo menos semelhantes em geral.

O princípio que norteia a análise é que no futuro manancial onde será feita a disposição do despejo encontrar-se-ão as condições naturais ideais de degradação. Isto é, procura-se controlar no teste todos os fatores que possam retardar ou inibir a velocidade das reações de degradação da matéria orgânica que ocorreria no curso de água.

Vejamos alguns desses cuidados necessários no teste e o seu significado e importância no resultado final da medida da máxima quantidade de oxigênio necessária à estabilização do efluente.

- Caso o efluente esteja a uma temperatura inferior ou superior a 20°C sua temperatura é corrigida para o valor citado, já que essa é a temperatura média dos cursos de água
- Caso as condições de pH do despejo sejam não adequadas, este é corrigido para 7 (adição de álcali ou ácido).
- O despejo é misturado com nutrientes principalmente ricos em N e P para que não se tenha que temer a falta dos mesmos e a demanda do teste não seja eventualmente inferior a aquela que ocorre nos rios onde esses nutrientes podem estar presentes.

(\*) Um dos métodos manométricos e o de WARBURG.

O teste da DBO pelo método da diluição tem as seguintes vantagens:

- 1) Alguns despejos com carga orgânica extraordinariamente elevada poderiam apresentar no teste da DBO valor praticamente nulo pois a concentração anormalmente alta pode em alguns casos específicos inibir o meio biológico. Com a diluição o teor de matéria orgânica é pois diminuído para valores hábeis para o início de degradação biológica.
- 2) Caso o despejo apresente alto valor de sólidos dissolvidos e em teor que possa prejudicar a ação biológica devido a fenômenos celulares relativos à pressão osmótica, com a diluição esse problema é diminuído. Esta situação de alta pressão osmótica pode ser uma das explicações do fenômeno indicado no item anterior.
- 3) A presença de certos compostos, tóxicos e determinados teores, têm sua ação ou diminuída ou mesmo anulada com a diluição (por ex. presença de Cr, Co, etc.).

A diluição do teste portanto simula a diluição que o despejo terá no futuro no rio, ocasião em que com grande chance a atividade de degradação aeróbia será exercida com toda intensidade.

Em princípio para o teste da DBO aplicado a despejos industriais deve ser aclimatada uma cultura de microorganismos que possa, com alta eficiência, ser o mecanismo de ação biológica. Para se ter essa cultura no teste, duas são, entre outras, as possibilidades:

- 1) Recolher a água do rio a uma centena de metros a jusante do local do lançamento do despejo. Com grande chance deve ter se desenvolvido no rio um meio biológico apto a atacar a matéria orgânica do despejo. A existência nas proximidades de outros despejos pode eventualmente anular este procedimento. A CETESB realiza este procedimento de coleta de microorganismos assimilados.
- 2) Obter-se lodo biológico de uma estação de lodos ativados (o lodo em digestão anaeróbia também serve) e sob intensa aeração em um pequeno

dispositivo adicionar seguidamente cargas crescentes do despejo de molde a se desenvolver um meio biológico adequado. Após alguns dias retira-se parte desse lodo aclimatado para servir de cultura ao teste da DBO do despejo. Este segundo procedimento é mais prático por vezes.

Caso ocorra a presença no despejo de algumas substâncias inibidoras de ação biológica (por exemplo presença de cloro) deve-se previamente eliminar essa ação biocida (por exemplo com a ação de sulfito de sódio).

Com todos esses cuidados que o laboratorista deve tomar (e ele só poderá tomá-los após dialogar com o projetista do futuro tratamento), o despejo com suas características relativamente alteradas sobre o teste da DBO.

No início do teste há um consumo de oxigênio devido à oxidação de substâncias minerais redutoras eventualmente presentes (nitritos, sulfetos, etc.). Após, inicia-se o consumo de oxigênio devido a degradação biológica de matéria carbonácea (açúcares, amido, gorduras) e iniciando-se após o fim daqueles o ataque a compostos orgânicos nitrogenados (p. ex. aminoácidos).

A fixação de tempo do teste em 5 dias (ou 20 dias) para o esgoto sanitário não teve outras razões que senão históricas. A cinco dias, a maior parte da matéria orgânica devido a hidratos de carbono está satisfeita e a 20 dias idem para a matéria nitrogenada.

Em princípio, para cada tipo de despejo industrial, dever-se-ia determinar os pontos característicos de sua curva DBO x t. Na falta disso continua-se com a DBO a 5 e 20 dias. Uma pequena e útil modificação seria medir-se a DBO<sub>7</sub> e DBO<sub>21</sub>, pois assim se a coleta fosse em dia útil a finalização do teste também o seria.

Analogamente ao teste da DBO, que procura determinar o máximo do teor de oxigênio solúvel que o despejo pode tirar de um rio, quando do projeto das unidades de tratamento biológico, deve-se procurar também em geral obter-se as condições ótimas de remoção da matéria orgânica. Entre outros, os seguintes cuidados são recomendáveis:

- Não deixar lançar aos despejos, certos tipos de águas residuárias com alto teor de sólidos dissolvidos. Essas águas deverão ser segregadas das outras e sofrer disposição própria;
- Não deixar lançar tóxicos aos despejos e se, obrigatoriamente existentes, tentar anular seu efeito antes da chegada ao tanque de aeração biológica.
- Corrigir o pH e manter a temperatura dos despejos dentro de uma faixa ótima para a ação das bactérias;
- Dosar substâncias ricas em elementos nutrientes (N e P);
- Procurar manter sempre em atividade o lodo biológico como fonte permanente de microorganismos assimilados;
- Através de tanques de homogeneização de vazões procurar evitar a chegada ao tratamento biológico de altas cargas orgânicas em curto prazo (descargas).

O resultado da curva DBO x t dá os critérios gerais das necessidades de aeração da futura estação de lodos ativados. Como praticamente, graças à floculação biológica, toda a matéria orgânica solúvel e insolúvel é incorporada ao lodo, será a «idade» deste na estação que determinará a quantidade de oxigênio necessário à estabilização da matéria orgânica e à eficiência a se esperar.

### 3.9. Nitrogênio (mg/l de N)

Nos despejos orgânicos o nitrogênio aparece combinado em quatro tipos de composto: amoniacais, orgânicos, sais nítricos e nitratos. A determinação do nitrogênio total (\*) é feita pois a partir dos teores do elemento N nesses quatro compostos resultando:

$$N_{\text{total}} = N_{\text{orgânico}} + N_{\text{amoniacal}} + N_{\text{nitritos}} + N_{\text{nitratos}}$$

(para o tratamento não há necessidade de determinação de N<sub>2</sub> (gás) dissolvido pois este é inerte no tocante aos processos de tratamento).

(\*) As vezes em laboratório usa-se a expressão N total só para o N amoniacal e orgânico. Deve-se em cada caso verificar o que compreende a expressão N total.

O chamado Nitrogênio Albuminoide é parte do nitrogênio orgânico e corresponde à parte da matéria orgânica de rápida degradação biológica.

Quando do projeto de estações de tratamento biológico para despejos industriais há necessidade de se saber se nesses desagües há compostos nitrogenados em quantidade suficiente já que o N é essencial para a proliferação e desenvolvimento (crescimento) do meio biológico. Nos esgotos sanitários há sempre compostos nitrogenados em concentração suficiente para a sua estabilização.

São encontrados normalmente nos esgotos sanitários os compostos nitrogenados a seguir: carbonato de amônia, hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH (Hidróxido de amônia).

O nitrogênio orgânico encontra-se nas moléculas de proteínas ou dos aminoácidos que ainda não foram assimilados. Há ainda presente nos despejos, N<sub>2</sub>, que se dissolve no líquido pela interface com a atmosfera. A determinação do nitrogênio em compostos orgânicos denomina-se Nitrogênio de KJELDAHL.

Os teores de nitritos e nitratos nos esgotos domésticos brutos são baixos (apenas traços). Os microorganismos responsáveis pela oxidação da matéria orgânica utilizam principalmente os hidróxidos de amônia e sais amoniacais disponíveis como fonte direta de nitrogênio para formação de mat. celular, em se tratando de esgotos sanitários brutos. O nitrogênio orgânico só é utilizável após sua transformação em nitrogênio amoniacal.

Tratando-se de despejos industriais, biologicamente degradáveis, pode acontecer que haja total ausência de compostos nitrogenados para serem utilizados pelos microorganismos como fonte de nitrogênio. Nestes casos, há necessidade de se adicionar ao despejo, quantidade adequada de uma substância química ou de misturá-lo com um outro despejo rico em compostos nitrogenados (esgoto sanitário por exemplo).

Os produtos químicos comumente adicionados aos despejos para suprir as deficiências do nitrogênio são os fertilizantes. Há grande variedade de fertilizantes de fabricação nacional os quais se encontram relacionados no quadro a seguir apresentado:

Fórmula	Produto	utilizado por kg do produto bruto Teor (kg de N)	Preço por tonelada de fertilizante em Cr\$ 1,00	Preço por kg de nitrogênio utilizável Cr\$ 1,00
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfato de Amônio	20	500,00	2,50
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Ureia	47	784,00	1,67
$\text{CaCN}_2$ (**)	Cianamida			
(***)	Calcica (Nitrocal)(*)			Ref -- Julho/73

Obs.: A solubilidade de todos os compostos é bem alta (sempre maior que 200 g/l)

Com base no quadro apresentado pode estimar-se o dispêndio mensal com fertilizantes para se suprir a deficiência de um despejo completamente carente de nitrogênio. Sabe-se que o consumo de nitrogênio é de aproximadamente 5% da DBO a ser satisfeita. Considerando-se portanto uma descarga de 50 l/s, que tenha DBO<sub>5</sub> de 800 mg/l, o consumo mensal, em kg de nitrogênio será  $4.147 = (0,8 \times 800 \times 50 \times 86.400 \times 0,05 \times 30 \times 10^{-3})$  para que a remoção da DBO atinja 80%. Tomando-se por base o produto comercial ureia, que é o mais rico em nitrogênio, resulta um gasto mensal de  $6.925,49 = (4147 \times 1,67)$ . No caso de se misturar 50 l/s do despejo, com as características anteriores, com o esgoto doméstico, haverá necessidade de se introduzir 125 l/s  $(0,8 \times 800 \times 0,05 \times 50)/12$  de esgoto doméstico uma vez que a concentração média de nitrogênio amoniacal no esgoto bruto é cerca de 25 mg/l. Adotando-se este critério fica-se ao lado da segurança já que não se levou em consideração o teor de nitrogênio orgânico que também é utilizável após transformação em nitrogênio amoniacal.

Os resultados dos testes de laboratório, utilizados para a determinação dos teores dos compostos nitrogenados presentes nos despejos, são expressos em peso do elemento N. Esta prática torna fácil a comparação dos diversos compostos nitrogenados presentes num despejo, possibilitando, dentre outras informações

importantes, a identificação da origem. Por exemplo um despejo urbano com alto teor de nitratos, só pode ser proveniente de um estação de tratamento biológico. As vezes, em consequência do alto teor de nitrogênio em despejos, pode ocorrer proliferação de algas nas águas receptoras, o que pode torná-la imprópria ou onerosa para o abastecimento de água potável.

A bibliografia n. 6, mostra para despejos de matadouro a evolução do nitrogênio nas suas quatro formas nos vários processos de tratamento

Ao verificarmos o resultado de uma análise do despejo para verificar se o seu teor de N atende a relação  $\text{DBO}/\text{N} < 20$ , o nitrogênio que devemos considerar será a soma de N na forma de nitrogênio amoniacal. O nitrogênio orgânico só poderá ser considerado como também fonte de N utilizável pelas bactérias se for de substância orgânica biodegradável. Esta na sua degradação, transforma seu nitrogênio em formas amoniacais e depois em forma de nitratos.

### 3.10. Fósforo (P em mg/l)

O fósforo é um nutriente muito importante para o crescimento e reprodução dos microorganismos que promovem a estabilização da matéria orgânica presente nos esgotos sanitários e despejos industriais biodegradáveis (\*). A expressão de fósforo nas análises de águas residuárias refere-se a quantidade do elemento P pre-

(\*) Produto difícil de encontrar no mercado.

(\*\*) Em laboratório, no teste da DBO pode-se utilizar como fonte de nitrogênio o cloreto de amônio  $(\text{NH}_4\text{Cl})$ .

(\*\*\*) Outra possibilidade seria o amoníaco  $\text{NH}_3\text{OH}$ .

(\*) Analogamente pois ao nitrogênio.

Nitrogênio nas Formas (N em mg/l)	Despejo Bruto	Após passar Tanque IMHOFF	Alt. A Após passar por Filtro Biológico	Alt. B Após passar por Lodos Ativados
Nitrogênio Amoniacal	22,0	29,0	16,0	10,0
Nitrogênio Orgânico	79,0	60,0	20,0	10,0
Nitritos	0,5	0,2	2,2	1,0
Nitratos	3,0	1,7	16,4	5,0
T o t a l	104,5	90,9	54,6	26,0

Obs.: A perda do N total pode ser atribuída a compostos nitrogenados incorporados a massa de lodo que é disposta

sente. O fósforo nos esgotos sanitários aparece em duas formas: em compostos orgânicos (por exemplo proteínas) em compostos minerais (principalmente nos polifosfatos e ortofosfatos). Os polifosfatos se encontram principalmente em despejos com detergentes sintéticos. Por vezes aparecem ainda nas águas residuárias, fósforo em compostos minerais denominados pirofosfatos que são usados para o abrandamento de águas de abastecimento.

Anteriormente ao aparecimento dos detergentes o teor total do fósforo (orgânico ou inorgânico) encontrado nos esgotos domésticos era proveniente na sua maioria dos excretas humanos contidos nos esgotos. Com o desenvolvimento dos detergentes, em substituição aos sabões, a concentração de fósforo aumentou significativamente. Hoje em dia o teor de fósforo total dos esgotos sanitários ascende a 20 mg/l (em P) enquanto que antes do evento dos detergentes, a quantidade de fósforo variava entre 2 e 3 mg/l.

No caso de esgotos sanitários, o teor de fósforo preocupa não pela insuficiência mas sim pelo excesso, já que o efluente rico em fósforo pode provocar proliferação excessiva de algas no curso d'água receptor.

O que foi dito anteriormente não é, entretanto, válido para o caso de despejos industriais. Há casos que a carência de fósforos é total necessitando providências, no caso de tratamentos biológicos, no sentido de que a concentração de fósforo seja aumentada, e alcance níveis compatíveis ao bom desempenho dos processos bioquímicos de oxidação da matéria orgânica. Despejos de fecularia de

mandioca são um dos exemplos de águas residuárias carentes de adição de fósforo para melhorar seu tratamento biológico.

A necessidade de P para a remoção da DBO deve atender à relação  $DBO/P < 100$  sendo P entendido como o determinado nas análises na forma inorgânica.

Essa relação é a estimada para tratamentos aeróbios. Para tratamento naeróbios pode ser também usada já que os requisitos de nutrientes são menores devido a menor taxa de desenvolvimento bacteriano deste processo em relação ao aeróbio (idem para o N).

Quando se registra carência de fósforo num despejo industrial biodegradável há necessidade da adição de nutrientes a fim de que a estabilização da matéria orgânica se torne possível. Para tal finalidade poder-se-á adicionar ao despejo um produto químico rico em P ou misturá-lo com esgoto doméstico. Um dos produtos químicos utilizados para tal fim são os fertilizantes. A seguir alinham-se alguns deles e seus respectivos teores de fósforo e custos.

Com base no quadro apresentado pode estimar-se, a exemplo do que foi feito no caso do nitrogênio, o dispêndio mensal com fertilizantes para se suprir a deficiência de um despejo completamente carente de fósforo. Com base num consumo de fósforo da ordem de 1% da DBO satisfeita e considerando-se uma descarga de 50 l/s, com  $DBO_5$  de 800 mg/l, resulta um consumo mensal, em kg, de fósforo de  $0,8 \times 800 \times 50 \times 36.400 \times 0,01 \times 30 \times 10^{-3} = 829$  para que a remoção da DBO atinja 80%.

Produtos	Teor de P 1 kg para 100 kg do produto bruto	Preço da tonelada de fertilizante Cr\$ 1,00	Custo do kg de P Utilizável Cr\$ 1,00
Superfosfato simples	18	402,00	2,25
Superfosfato enriquecido	30	612,00	2,04
Superfosfato triplo	46	962,00	2,13
Fosfato de amônia	46	1.140,00	2,47
(*)			
(**)		Ref. — Julho/73	

No caso de se desejar utilizar uma mistura desse despejo com esgoto sanitário funcionando essa última água residual como fonte de fósforo para se saber da relação da mistura pode-se efetuar o seguinte cálculo:

$$\text{DBO a ser removido} = 80\% \times 800 \text{ mg/l} = 640 \text{ mg/l}$$

$$\text{Vazão} = 50 \text{ l/s}$$

$$\text{DBO} = 640 \times 50 \text{ l/s}$$

$$\text{DBO} = 320,00 \text{ mg/s}$$

$$\text{Relação} = \frac{\text{DBO}}{\text{P}} < \frac{100}{1}$$

$$\frac{\text{DBO}}{\text{P}} = \frac{100}{1}$$

$$\text{Necessidade de P para despejo} = 320 \text{ mg/s.}$$

Um esgoto sanitário tem uma DBO média de 300 mg/l e um teor de P (orgânico + inorgânico) de 10 mg/l ou seja considerando que no tratamento a remoção seja de 80% a «disponibilidade» de fósforo será de:

$$10 \text{ mg/l} - \frac{80\% \times 300}{100} = 7, \text{ mg/l}$$

### 3.11. Condições Alcalinas e Ácidas (pH)

Didaticamente falando o pH é a «face externa» das condições alcalinas ou ácidas de um despejo.

(\*) Fosfitos e hipofosfitos são em geral tóxicos.

(\*\*) Outra possibilidade de uso seria o ácido fosfórico.

O que o pH não mede é a «face interna» do despejo ou sejam, as suas reservas ácidas ou alcalinas.

Assim dois despejos de origens diferentes e com pH = 3 poderão precisar de quantidades completamente diferentes de um álcali para elevar seus pH até 7. A diferença se prende, além dos tipos de substâncias que deram origem à acidez, à existência de outras substâncias denominadas «tampões» que conferem reservas alcalinas (ou ácidas) sem indicação ou influência no pH.

Dessa forma quando se necessita alterar o pH de um despejo é absolutamente incorreto tentar se fazer cálculos teóricos a partir do próprio conceito do pH, ou cálculos estequiométricos para se determinar as quantidades de ácidos (ou alcalis) para a correção devida. Somente o teste de laboratório estabelecendo-se na prática a relação entre gramas de reagente corretor, volume da amostra do despejo e o pH obtido é que pode orientar o projeto e estimativa de dosagem da futura unidade de correção de pH.

Como mera curiosidade pois, indicam-se a seguir as concentrações teóricas de soluções de soda cáustica e os seus pH.

pH	Concentração de NaOH mg/l
7	0
8	0,03
10	3
12	300

Para a mesma concentração de 300 mg/l de NaOH que gerou um pH igual a 12, usássemos uma base não tão forte como por exemplo a barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), teríamos um pH de 11,45. Se usássemos um sal alcalino como a  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  e na concentração também de 300 mg/l o pH seria de 10,15.

O pH é de importância vital no controle de todos os tipos de tratamento de águas residuárias. Despejos biodegradáveis deixados envelhecer com a presença de micro organismos têm em geral seu pH abaixado. No tratamento biológico aeróbio o pH normalmente se desloca (ou se mantém) para a fase alcalina, sendo mesmo um dispositivo de verificação do bom funcionamento do sistema. Regra geral: o pH ótimo para todos os tratamentos biológicos se situa na faixa 6–9.

Nos digestores anaeróbios a digestão inicia-se na fase ácida (baixo pH) e evolui naturalmente após semanas para a fase alcalina (alto pH) aí devendo permanecer. A volta à fase ácida é prenúncio de problemas (presença de elementos tóxicos, sobrecarga do digestor, descarga excessiva de lodo digerido, etc.).

Despejos orgânicos com baixo pH devido à degradação (ácidos orgânicos produzidos pelo estado séptico) não necessi-

tam obrigatoriamente de recebimento de alcalis para aumentar seu pH pois o próprio tratamento biológico propicia as condições de alcalinização. O uso de alcalis nesses casos deve ser entendido como um reforço (aceleração) do processo.

### 3.12. Potencial de Oxiredução (rH)

O rH mede a capacidade de uma oxidação ou redução de uma substância. Equivale ao pH que faz o mesmo quanto a alcalinidade ou acidez. As condições de um rio não poluído são francamente oxidantes graças à presença de grande quantidade de oxigênio dissolvido.

Lodos ativados são misturas tipicamente oxidantes, ou sejam, são capazes de liberar oxigênio oxidando outras substâncias.

Substâncias tipicamente redutoras (ou ávidas de oxigênio) são os sulfetos (que tem a maior facilidade em passar a sulfatos), nitritos (passam a nitratos), sais ferrosos (passam a sais férricos) etc. Lodo em estado anaeróbio é tipicamente redutor.

A seguinte escala mostra qualitativamente as diferentes capacidades de oxidação e de redução de várias substâncias:

#### Tipicamente Oxidantes

#### Tipicamente Redutoras

solução com dicromato de potássio	solução com cloro	lodos ativados	solução com nitritos	sulfetos	lodo em digestão anaeróbia
-----------------------------------	-------------------	----------------	----------------------	----------	----------------------------

rH 42

rH 0

A capacidade de oxidar ou reduzir é relativa. Assim uma mistura com lodos ativados é oxidante junto com uma mistura com sulfetos (o lodo ativado é reduzido perdendo parte do seu oxigênio podendo passar a estado anaeróbio ao passo que os sulfetos passam a sulfatos). Já o lodo ativado em presença do dicromato de potássio é fortemente oxidado abreviando as reações de oxidação que seriam efetuadas pelas bactérias, funcionando pois então o lodo ativado como mistura redutora.

A tabela de W. M. Clarck procura exprimir numericamente a potencialidade de oxidação (ou redução) de várias soluções. A tabela varia entre 0 e 42. Para valores de 0 a 15 temos as substâncias franca-

mente redutoras enquanto de 25 a 42 as francamente oxidantes. A medida do rH é efetuada por meio de instrumentos (pilhas) especialmente calibradas.

Em estações de tratamento de esgotos bem modernas o controle da digestão do lodo pode ser feito por meio de instrumentos de pH e rH, embora o uso destes últimos apresente ainda problemas.

Adicionalmente lembre-se que potenciômetros de rH podem ser também utilizados em sistemas automáticos de tratamento de despejos de galvanização pois ali os compostos desejáveis de serem atacados (cianetos e cromatos) são tipicamente redutores e oxidantes enquanto que os reagentes a serem dosados são, como

seria mesmo de se prever, oxidantes (cloro) e redutores (bissulfito de sódio).

#### 4. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES

De posse dos resultados das análises dos efluentes pode-se passar a interpretação global dos mesmos. É claro que já se deve saber de suas origens e o porque de suas características.

Como já visto pela importância a matéria orgânica é tentativamente «medida» por:

- sólidos voláteis (g de matéria volátil por litro de despejo);
- demanda bioquímica de oxigênio (g de oxigênio dissolvido gastos na oxidação de 1 litro de despejo);
- demanda química de oxigênio (ou o antigo OC) (g de O<sub>2</sub> gastos na oxidação de 1 litro do despejo);
- estabilidade relativa;
- demanda de cloro (g de cloro por litro de despejo).

Pela sua representatividade podemos nos preocupar principalmente com a DBO e a DQO como chave de interpretação inicial e de direcionamento da escolha dos tipos possíveis de tratamento.

##### 4.1. A DQO é pouco maior que a DBO

$$\frac{DQO}{DBO} < 2 \quad (*) (**)$$

##### 1º Caso

No caso dos teores da DBO e da DQO serem «próximos» temos uma alta possibilidade de que o despejo seja de características tais que permitam o seu tratamento em unidades convencionais usadas para tratamento de esgotos sanitários (fossas sépticas, filtros biológicos, lodos ativados convencionais, valos e células de aeração, lagoas, etc.). Parte-se pois da premissa, confirmada pela baixa relação, de que praticamente toda a maté-

ria orgânica seja biodegradável e que a remoção desta última seja o objetivo do tratamento.

Serviriam como confirmações dessas premissas da biodegradabilidade a ocorrência de algumas das seguintes situações:

- O despejo bruto depois de deixado envelhecer deverá ficar com o seu pH reduzido (parte-se da idéia de que o despejo já tenha microorganismos hábeis ao início da degradação).
- Seu OD, se inicialmente existente, deverá diminuir podendo até desaparecer.
- Para o caso em questão o fato da matéria orgânica estar solúvel ou em suspensão é secundária para todos os tipos de tratamento biológico (com exceção da «estabilização por contato» que é mais adequada para o caso da matéria orgânica estar em suspensão).
- Para se saber se a matéria orgânica está em solução ou em suspensão poder-se-ia ou fazer o teste da DBO da amostra bruta e amostra decantada (por exemplo 2 horas) ou verificar se a matéria volátil (SV) está na maior parte em SS ou SD ou seja, a relação entre SSV e SDV.

##### 2º Caso

A DQO é sensivelmente maior que a DBO

$$\frac{DQO}{DBO} >> 2$$

A situação mostrada pela análise mostra a presença nos despejos de grande quantidade de matéria orgânica não atacável biologicamente.

Duas serão as alternativas:

##### 1º Alternativa

Se a matéria orgânica não atacável biologicamente não tiver maior importância sanitária (como por exemplo: for celulose) e houver interesse (quase sempre há) de remover a parte biodegradável então poderemos pensar em usar os tratamentos convencionais de esgotos sanitários.

(\*) Se possível DBO<sub>20</sub>, se não DBO<sub>5</sub>.

(\*\*) Não existe maneira ideal de fixar um quociente único, fixo. O número 2 é simplesmente orientativo.



O efluente do tratamento terá baixa DBO, e a DQO será reduzida apenas parcialmente no que corresponde a sua parte biodegradável. Parte da matéria orgânica não biodegradável e que esteja em suspensão poderá ser também removida pela floculação que naturalmente ocorre nos tratamentos biológicos. A matéria não biodegradável em solução não será praticamente atacada. O efluente do futuro tratamento poderá ter ainda uma alta DQO mas isso não preocupará pelas premissas que essa matéria não putrecível não fará dano ao rio.

## 2ª Alternativa

Se a matéria orgânica não biodegradável de um despejo for um dos óbices a sua disposição praticamente pouca coisa se poderá fazer com tratamentos biológicos. Ter-se-á que partir para tratamentos físicos ou químicos específicos e não obrigatoriamente utilizados nas estações de tratamento de esgotos sanitários.

### 1ª Hipótese — Grande Porcentagem de SSV em relação a SV

Como em boa chance a matéria orgânica pode ser estimada em águas residuárias em forma de sólidos voláteis, se fizermos o teste dos sólidos em suspensão de matéria volátil e este participar em grande porcentagem em relação aos sólidos voláteis totais (SV) pode-se admitir que as substâncias causadoras da DQO estejam em suspensão sendo pois possível de ser removida por exemplo por decantação. Os seguintes testes seriam recomendados:

- Deixar uma amostra do despejo (o famoso garrafão de 5 l) em decantação por 2, 3 ou 4 horas. Depois disso retirar a fase líquida e aplicar a ela o teste da DQO, SS e SV. Caso tenha havido uma redução significativa em todos esses teores então a decantação simples poderia ser o tratamento recomendado para a remoção da DQO e eliminação dos problemas de poluição relacionados à descarga do efluente (infelizmente isso raramente acontece).
- Caso a decantação simples não apresente resultados significativos pode-

mos admitir que a matéria orgânica não biodegradável, não esteja em suspensão grosseira. Algumas vezes consegue-se a precipitação de algumas substâncias nessas condições por uma alteração violenta do pH. O teste acima deveria ser repetido cada vez para cada amostra que teve seu pH previamente alterado cobrindo uma faixa de 4 a 12 por exemplo. Medindo-se outra vez o teor de DQO e SV da fase líquida verificam-se as reduções conseguidas. Em algumas estações de tratamento de cidades com forte concentração industrial é comum encontrar-se antes de qualquer tratamento biológico um tanque de reação para elevação do pH (a zona alcalina é em geral mais favorável a precipitação).

- Caso a alteração do pH não surta efeito no auxílio à decantação a solução seria a decantação com auxílio de floculantes (sulfato de Al, cloreto férrico, sulfato ferroso, polieletrólitos, etc.) Pelo menos em nível de laboratório é quase sempre possível flocular e decantar praticamente todo o material em suspensão. Isso posto deve-se medir a DQO da fase líquida e ainda os SV. Caso a redução tenha sido satisfatório o tratamento químico por precipitação e auxílio de floculantes poderá ser o escolhido. (O processo da precipitação química pode atingir tanto a matéria orgânica em suspensão como parte em solução).

### 2ª Hipótese — Grande Porcentagem de Sólidos Dissolvidos Voláteis em Relação aos Sólidos Voláteis Totais

- No caso da matéria orgânica não biodegradável estar na forma solúvel a relação SDV/SV deve ser alta. Para esse tipo de despejos os tratamentos são talvez os mais variados e os mais sofisticados (exemplo: filtração em leito de carvão ativado, oxidação química por cloro ou por permanganato de potássio, etc.). Para esses casos também as vezes resulta adequada a precipitação química. A lignina por exemplo, produto existente em despejos de ind. de papel, encontra-se dissolvida nos despejos e pode ser precipitada quando de forte alcalinização dos mesmos (pH = 12).

## QUADRO SINÓPTICO

<p><b>1º Caso</b></p> $\frac{DQO}{DBO} < 2 (*)$	<p><b>Tratamento recomendado</b></p>		<p>Biológico convencional (filtros biológicos, lodos ativados (**), convencionais, estabilização por contato, aeração prolongada, lagoas, etc.)</p> <p>DQO afluente ~ DQO efluente DBO ~ DBO</p>
<p><b>2º Caso</b></p> $\frac{DQO}{DBO} >> 2$	<p><b>1ª Alternativa</b></p> <p>A parte não biodegradável não é importante do ponto de vista poluição</p>		<p>Recomendado tratamento biológico convencional</p> <p>DQO/DBO afluente &lt; DQO/DBO efluente do tratamento</p>
	<p><b>2ª Alternativa</b></p> <p>a parte não biodegradável é também causadora de poluição</p>	<p>1ª hipótese</p> $\frac{SSV}{SV} > 0,8 (*)$	<p>Decantação com alteração de pH. Decantação com auxílio de floculantes (precipitação química), flotação, etc.</p>
		<p>2ª hipótese</p> $\frac{SDV}{SV} > 0,8$	<p>Adsorção em leitos de carvão ativado Oxidação química, combustão, etc.</p>

(\*) Os números 2 e 0,8 são meramente orientativos.

(\*\*) A escolha entre filtros biológicos e lodos ativados (e seus processos modificados) para despejos que possam receber despejos tóxicos, ou com variação muito rápida de características deve ter em consideração a maior «estabilidade» de resultados dos filtros biológicos. Estes são mais «inertes» a choques por duas razões principais: (1) a sua massa de lodo (e portanto quantidade de microorganismos) é maior que os processos de lodos ativados, absorvendo melhor as sobrecargas ou efeitos danosos; (2) a exposição do lodo ao líquido em tratamento nos filtros biológicos é gradual (superficial) permitindo a regeneração da película atacada pela ação de tóxicos (desde que a ação tóxica seja rápida). Nos lodos ativados a exposição do lodo é total.

### 5.1. Despejos Tipo 1

Enquadram-se nessa classificação os esgotos sanitários, despejos de laticínios de fábrica de produtos alimentícios, matadouros, frigoríficos, laticínios, etc.

Ex.: Fecularia de Mandioca  
(Água do lavador) (Ref. Bibliog. nº 9)

pH = 5,0  
SS = 1.200 mg/l  
SD = 1.800 mg/l  
OC = 1.000 mg/l  
DBO = 1.500 mg/l

$\frac{OC}{DBO} < 2$  despejo biodegradável

O tratamento biológico é possível devendo reduzir tanto a DBO como a DQO (no caso a determinação usada foi a OC).

Ex.: Despejos de Cervejaria (Ref. Bibliog. nº 7)

## 5. EXEMPLOS ILUSTRATIVOS

Seguem-se alguns exemplos brasileiros dos mais variados tipos de despejos e seu enquadramento segundo suas análises. Quase todos os dados citados são públicos, tendo sido publicados em Congressos, Seminários ou Revistas Técnicas.

	Afluente ao Tratamento (mg/l)	Efluente do Tratamento (mg/l)
ST	3.898	1.415
SF	3.749	1.354
SV	149	61
DQO	3.258	1.388
DBO	1.529	103

A análise do efluente bruto mostra que a maior parte da matéria era biodegradável DQO/DBO ~ 2. O tratamento biológico usado foi eficiente na remoção da matéria orgânica biodegradável e reduziu parcela da DQO principalmente da parte da matéria putrecível. O efluente do tratamento tem pois baixa DBO e média DQO.

## 5.2. Despejo Tipo 2

Enquadram-se neste tipo os despejos de indústria de café e alguns tipos de despejos textéis.

A tônica em todas essas águas residuárias é a presença da celulose, substância orgânica não biodegradável e não tóxica.

Ex.: Despejo Industrial de Café Solúvel — Efluente da Borra (Ref. Bibliog. n.º 8)

pH	=	4,25
ST	=	15.821 mg/l
SF	=	809 mg/l
SV	=	15.012 mg/l
SS	=	14.537 mg/l
SD	=	1.284 mg/l
DQO	=	17.811 mg/l
DBO	=	7.543 mg/l

$\frac{DQO}{DBO} > 2$  existência de matéria orgânica não biodegradável.

O tratamento recomendado é o biológico convencional. O efluente tratado terá grande redução de DBO e redução parcial de DQO.

## 5.3. Despejos Tipo 3

Os despejos de refinaria, os que em geral possuem alto teor de óleos, são típicos deste caso ou seja, grande teor de matéria orgânica não facilmente biodegradável e em suspensão.

Tratamentos possíveis: Flotação simples ou Flotação com pressurização e outros.

## 5.4. Despejos Tipo 4

São despejos típicos desta classe os de alguns tipos de indústria de papel, de tinturaria, despejos com inseticidas e detergentes e outros.

Ex.: Despejo de Indústria de Papel — Água do Licor Negro 1.º Estágio de Lavagem.

pH	=	10
SD	=	200.000 mg/l
SS	=	5.000 mg/l
OC	=	200.000 mg/l
DBO	=	16.000 mg/l

$\frac{OC}{DBO} >> 2$  Se usada a DQO em vez de OC a relação seria ainda maior, indicando grande quantidade de matéria orgânica não biodegradável.

$\frac{SD}{ST} >> \frac{SS}{ST}$  a matéria orgânica apresenta boa possibilidade de estar solúvel. A verificação melhor seria através de SSV e SDV.

Soluções: Oxidação química, evaporação, recuperação e queima do composto, outros.

Obs.:

- Os tratamentos biológicos não são em princípio recomendáveis. Sabe-se entretanto que até para casos de despejos com inseticidas é possível (mas com dificuldades) desenvolver-se meios biológicos que assimilam a matéria orgânica presente nas águas residuárias.
- A rigor, como não foi fornecida SSV e SDV não se sabe com certeza se a matéria orgânica está solúvel ou não. Poderia acontecer que toda a matéria orgânica que produziu uma DBO de 16.000 mg/l estivesse em suspensão (5.000 mg/l), e os SD (200.000 mg/l) fossem só de substâncias minerais. Todavia manda o bom senso admitir que a maior parte da matéria orgânica corresponda a SD.

## 5.5. Uma análise geral

Um exemplo de análise físico-química de um despejo bruto:

pH	--	6,5	
ST	--	10.000	mg/l
SSV	--	6.500	mg/l
SSF	--	1.000	mg/l
SDV	--	1.500	mg/l
SDF	--	1.000	mg/l
SP	--	40	ml/l
DBO	--	8.000	mg/l
DBO decantada (2 h)	--	4.500	mg/l
DBO <sub>5</sub>	--	10.000	mg/l
DQO	--	11.000	mg/l
DQO (decantada)		7.500	mg/l
OC	--	9.000	mg/l
N <sub>orgânico</sub>		200	mg/l
N <sub>amoniaco</sub>		100	mg/l
N <sub>itrato</sub>		30	mg/l
N <sub>itrito</sub>		10	mg/l
P <sub>orgânico</sub>		30	mg/l
P <sub>inorgânico</sub>		30	mg/l
rH	--	13	
Estabilidade relativa		6 horas	

### NOTA DOS AUTORES:

— Os autores coletaram extenso material bibliográfico para preparação deste trabalho. Esse material está a disposição dos colegas eventualmente interessados.

### BIBLIOGRAFIA BÁSICA

1. MANCY, K. H. e WEBER W. J. — Analysis of Industrial Watewaters. John Willey & Sons Inc., New York, 1971.

2. ECKENFELDER, W. W. — Water Quality Engineering, Barnes & Noble, Inc., New York, 1970.
3. SAWYER, C. N. & Mc CARTY, P. L. — Chemistry for Sanitary Engineers, Kogakusha Company, Ltd. Japan, 1967.
4. IMHOFF, Karl — Tradução de Max Lothar Hess, Manual de Tratamento de Águas Residuárias, Edgard Blücher Ltda., 1966.
5. ISAAC, Peter C. G. — Waste Treatment, Pergamon Press, London, 1960.
6. An industrial Waste Guide to the Meat Industry, U. S. Department of Health, Education and Welfare, 1958, Public Health Service Publication n° 386.
7. CAVALCANTI, José Eduardo Wanderley de Albuquerque — Pesquisas sobre tratamento de despejos de cervejaria, Anais VI Congresso Brasileiro de Engenharia, São Paulo, 1971
8. DORIA, Alir — Tratamento de Resíduos provenientes da Fabricação de Café Soluvel, Anais VI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, São Paulo, 1971.
9. HESS, Max Lothar — Tratamento de Despejos de Fecularias de Mandioca por Oxidação Biológica. Revista DAE n° 46, Setembro, 1962.
10. KYNIA SONO e MASAYUKI MAEDA — Procedimentos e Ensaio para Tratamento de Despejos Industriais — Revista PPM (Japão), n° 8 — Vol. 2, 1971.
11. MEINCK, F.; STOOFF, H. & KOHLSCHUTTER — Les Eaux Residuaires Industrielles, Masson et Cie., Paris, pág. 50 — Tradução de André Gasser — 1970.
12. Standard Methods for the Examination of Water, and Wate Water — 11ª e 13ª edição. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation.
13. NORDQVIST, Karl Gustav e Jan E. HJORTH — Automatic Measurement of Chemical Oxygen Demand in Water and Waste Water — Anais Semana Brasil-Suécia, 1973.