

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM EFFLUENTES INDUSTRIAIS DE COMPOSIÇÃO CARBONÁCEA**C. E. M. Jerônimo¹, H. G. Fernandes², H. N. S. Melo² e J. F. Sousa²**¹Professor DNS IV – Universidade Potiguar / Engenheiro da PETROBRAS²Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Dept. Eng. Química
carlos.jeronimo@unp.br e hermano_eq@yahoo.com.br

Artigo submetido em fevereiro/2012 e aceito em maio/2012

RESUMO

Neste trabalho é feita uma avaliação frente à precisão e exatidão de diversas técnicas analíticas para a quantificação da matéria orgânica em efluentes de características tóxicas e biodegradáveis, de origem carbonácea. O trabalho consistiu no desenvolvimento de soluções sintéticas de sacarose (componente presente em efluentes de industriais de alimentos) e de fenol (componente tóxico presente em efluentes petroquímicos). Foram realizadas avaliações destas soluções quanto aos níveis de repetibilidade e reprodutibilidade das técnicas para determinação de matéria orgânica, por meio dos seguintes métodos: teor de sólidos totais - ST, teor de sólidos voláteis - SV,

determinação direta de fenóis, determinação direta do teor de açúcares totais - AT, teor de carbono orgânico total - COT, demanda bioquímica de oxigênio - DBO, demanda química de oxigênio - DQO e a cromatografia líquida de alta eficiência - (HPLC). Os resultados apontam para erros substanciais na medição desses constituintes pela técnica da DBO em função do mecanismo de determinação indireta de consumo de oxigênio, que acarreta em erros e dependência da cinética de reação, bem como, uma boa representatividade por meio da técnica gravimétrica de determinação do teor de sólidos voláteis.

PALAVRAS-CHAVE: Matéria orgânica, DBO, DQO e Análises laboratoriais.**COMPARATIVE STUDY BETWEEN TECHNIQUES OF DETERMINATION OF THE ORGANIC SUBSTANCE IN EFFLUENTS INDUSTRIALS OF COMPOSITION CARBON****ABSTRACT**

In this paper an assessment is made against accuracy and precision of analytical techniques for quantification of organic matter in effluent characteristics toxic and biodegradable carbonaceous source. The work consisted in the development of synthetic solutions of sacarose (component present in industrial effluents from food) and phenol (toxic component present in petrochemical effluents). These solutions were evaluated for the levels of repeatability and reproducibility of the techniques for determination of organic matter through the following methods: total solids - TS, volatile solids - SV, direct determination of

phenols, direct determination of the content total sugars - AT, total organic carbon - TOC, biochemical oxygen demand - BOD, chemical oxygen demand - COD and high performance liquid chromatography - (HPLC). the results point to substantial errors in the measurement of these constituents by the technique BOD as a function of the mechanism of indirect determination of oxygen consumption, which leads to errors and dependence on reaction kinetics, as well as a good representation by the gravimetric technique to determine the content of volatile solids.

KEY-WORDS: Organic substance, BOD, COD and Laboratory Analyses.

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM EFLUENTES INDUSTRIAIS DE COMPOSIÇÃO CARBONÁCEA

INTRODUÇÃO

A busca por mecanismos de monitoramento ambiental por meio de análises laboratoriais para a identificação de parâmetros que caracterizem possibilidades e intensidades de riscos ambientais é uma tendência para as atividades do controle ambiental, sobretudo, impulsionados pela legislação pertinente que de forma direta e imperativa estabelece indicadores parametrizados para a disposição final de aspectos ambientais inerentes às atividades do dia-a-dia.

O Art. 1º da resolução 357/2005 e atualizado na versão 430/2011 do CONAMA, dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Nesta resolução é feita a ratificação deste monitoramento por parâmetros quantificáveis laboratorialmente, para transpor a interpretação frente aos prováveis danos causados pela ultrapassagem de limites considerados críticos para determinados resíduos, quando lançados em corpos receptores. Nesta resolução, duas definições servem de base para a estruturação e motivação deste trabalho:

- Monitoramento: medição ou verificação de parâmetros de qualidade e quantidade de água, que pode ser contínua ou periódica, utilizada para acompanhamento da condição e controle da qualidade do corpo de água;
- Padrão: valor limite adotado como requisito normativo de um parâmetro de qualidade de água ou efluente.

Além disso, esta resolução estabelece, em seu artigo 24, que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Diante desse quadro, existe uma histórica dúvida pela técnica que melhor representa os impactos advindos pela matéria orgânica carbonácea (principal contaminante na maioria dos resíduos líquidos), seja pela sua quantificação direta ou pela interação que esta apresenta com o meio onde é disposta. Para tal, inúmeras técnicas são utilizadas, comumente, para realizar tal caracterização, a saber: teor de sólidos voláteis, Carbono orgânico total, DQO (demanda química de oxigênio), DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e para o caso de alguns constituintes específicos, tais como: açúcares, gorduras e fenóis, determinados por técnicas exclusivas para tal fim. Estudos como Rocha & Fukuda (1973); Dupeyron (1985) & Santos et al (2003); reforçam tais preocupações com tal dificuldade e erros analíticos nestas determinações.

Entretanto, o princípio envolvido em cada técnica, os erros inerentes aos aspectos operacionais e as particularidades da interpretação dos seus resultados, quase sempre, remetem a um diagnóstico complexo e multivariado em termos de entendimentos técnicos e teóricos.

Para tal, neste trabalho é feito um estudo comparativo para a determinação da matéria orgânica mediante a aplicação de diferentes técnicas diretas e indiretas.

Para isso, utilizando-se de efluentes sintéticos (referenciados a processos produtivos comuns), a base de fenóis (componentes de baixa biodegradabilidade, encontrados em efluentes de processos químicos) e a sacarose (componente de boa biodegradabilidade e comumente presentes em efluentes de processos de industrialização de alimentos); foram avaliadas as aplicabilidades de cada técnica, os erros inerentes a cada procedimento, as inter-relações e correlações preditivas, bem como, indicar a real viabilidade do emprego de certos parâmetros, que legalmente são preconizados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados dois efluentes sintéticos para os ensaios, sendo uma solução aquosa de sacarose e outra fenólica. As mesmas foram preparadas com reagentes P.A. da empresa Merck com 98% de pureza. As soluções individuais preparadas, para os testes, foram em níveis de concentração de 50 a 5.000 mg/L de fenol e de sacarose. A água utilizada era destilada e seqüencialmente purificada para eliminar possíveis agentes externos que pudessem influenciar os resultados.

As técnicas analíticas avaliadas para a determinação da matéria orgânica, baseados nos critérios descritos em APHA (1998), presente nas soluções foram:

- Teor de sólidos totais - ST (método gravimétrico por secagem em estufa a 105°C),
- Teor de sólidos voláteis - SV (método gravimétrico por calcinação a 550°C),
- Determinação direta de fenóis, método descrito em Leite (1997);
- Determinação direta do teor de açúcares totais – AT, método colorimétrico conforme Somogyi (1952);
- Teor de carbono orgânico total - COT (leitura direta em equipamento Shimitsu 2000 e convertido pela relação molecular existente de carbonos nas moléculas do fenol e da sacarose);
- Demanda bioquímica de oxigênio - DBO (método manométrico do Oxitop®, inoculados com amostras padrões de esgotos domésticos, referenciadas em 5 dias de incubação);
- Demanda química de oxigênio - DQO (método colorimétrico por leitura em espectrofotômetro UV);
- Cromatografia líquida de alta eficiência - (HPLC).

Os resultados obtidos foram comparados aos valores estabelecidos pela relação, de massa e volume, determinada no ato da confecção das soluções.

Para as medidas indiretas da DBO e DQO a conversão em mg de oxigênio foi realizada pela estequiometria da reação de combustão do fenol e da sacarose, que remetem a relação de 1000 mg de Fenol para 2.382,9 mg O₂ e 1000 mg de Sacarose equivalem a um consumo de

1.122,8 mg O₂.

O erro experimental foi calculado como sendo:

$$ER(\%) = \frac{\text{Concentração teórica} - \text{Concentração real}}{\text{Concentração teórica}} \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

Todas as análises foram realizadas em quadruplicata, ou seja, duplicata de duas soluções preparadas de forma isolada. Do desvio obtido com os resultados obtidos foi calculada a precisão, ou também chamada de repetibilidade, de cada procedimento.

As soluções eram preparadas por um técnico químico devidamente capacitado, pesando-se alíquotas dos reagentes em balança analítica de 0.0001 g de precisão.

As amostras das soluções eram entregues a outros analistas (3 profissionais diferentes), sem que esses conhecessem a real concentração e as características dos componentes envolvidos. As amostras recebiam identificações aleatórias, e ficavam a cargo do analista os critérios que envolvem as diluições e as adaptações necessárias para que os resultados analíticos pudessem ser obtidos. Além disso, foram filtrados efeitos do possível conhecimento dos patamares envolvidos e pré-definições para o protocolo analítico.

Entre os erros comparativos entre os analistas foi possível determinar a exatidão ou reprodutibilidade de cada técnica analisada.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Considerando que o objetivo deste trabalho foi a verificação da real aplicabilidade das técnicas analíticas na quantificação dos constituintes orgânicos de efluentes industriais, para tal, os resultados médios foram dispostos de forma gráfica para uma melhor compreensão de suas implicações.

Na Figura 1 são apresentados os resultados para a determinação da demanda bioquímica de oxigênio, convertidos em função dos solutos das soluções, para a quantificação da concentração orgânica presente nas amostras. Neste caso, observa-se um desvio acentuado para as duas situações (fenóis e sacarose), com erros substanciais da ordem de 58% para determinações envolvendo o fenol. Uma explicação prática para o ocorrido está na aclimatação necessária com inóculos (que na maioria dos laboratórios não é padronizada), ficando a mercê de fatores externos e maturação de tais cepas, frente ao conforto do meio. Observa-se que os erros são menores para a sacarose, pela própria biodegradabilidade agregada a tal componente; tendo-se erros médios de 16,4%.

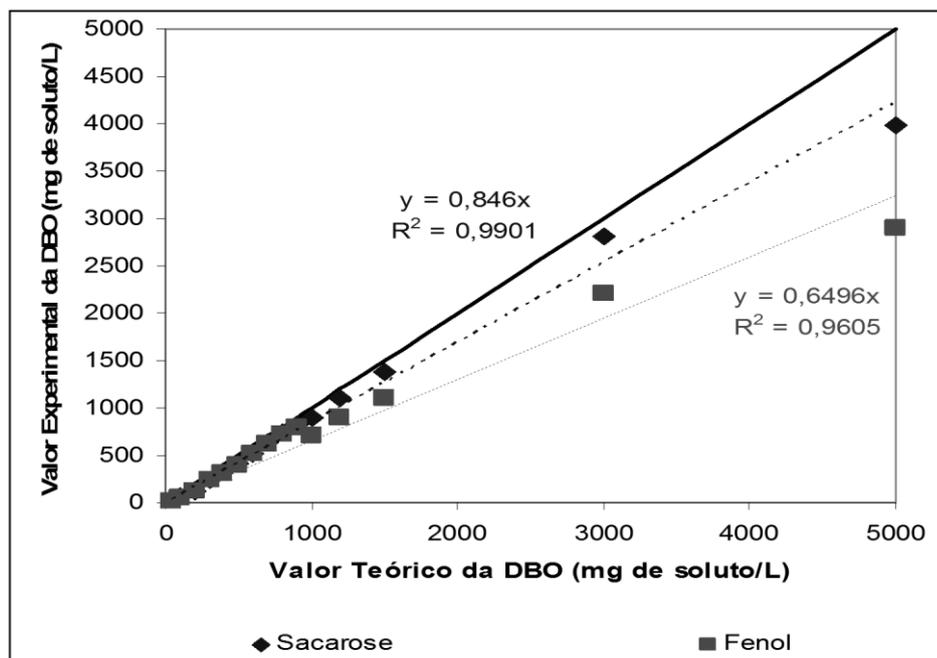


Figura 1 - Comparação entre os valores experimentais e previstos para a DBO em efluentes sintéticos.

Para o caso do fenol, os efeitos tóxicos, potencializados pelo aumento da concentração, repercutem numa maior mortalidade dos microorganismos, e num menor consumo de oxigênio, que favorece a indicação de menores índices de DBO. Com tal evidência, prova-se que o monitoramento deste parâmetro não indica com propriedade, o real risco ambiental inerente ao efluente. Tendo-se camuflada a real concentração orgânica, ou seja, limitada unicamente a fração biodegradável, e que para amostras com inibidores biológicos como o fenol, representam erros bastante consideráveis.

Entretanto, mesmo para o caso de efluentes orgânicos biodegradáveis como a sacarose, estando esses, em baixa concentração, a indicação da DBO também não é satisfatória, tendo-se erros experimentais da ordem de 30%. Que para uma técnica analítica é um erro bastante elevado. Isso limita, ainda, o emprego desta técnica no monitoramento de efluentes tratados de estações de tratamento, que possuem geralmente, baixo teor de matéria orgânica, oferecem um alto risco a impactos e principalmente ao não cumprimento dos padrões de lançamentos impostos nas legislações pertinentes. Entretanto, a aplicabilidade da técnica de DBO não é de um todo descartada, mediante seu emprego na tomada de decisões frente ao emprego de formas específicas de tratamento, sobretudo, na escolha de processos biológicos.

Para o caso da demanda química de oxigênio, que engloba toda a matéria quimicamente oxidável pelo dicromato de potássio, a tendência é que a complexidade das moléculas tivesse uma repercussão direta nos valores evidenciados com as técnicas analíticas. Para os dois casos, as ressonâncias da molécula do fenol e a fragilidade do rompimento da

molécula da sacarose, não se pronunciaram em efeitos diretos nos valores das respostas dos testes. Pelo contrário, apresentaram uma tendência igualitária aos mesmos patamares de erros. Para esses casos, o aumento da concentração do meio, remete de forma prática a maiores níveis de diluição requeridos, que conseqüentemente, correspondem a um aumento da probabilidade de erros e contaminações. Essas evidências foram comprovadas, e apresentadas na Figura 2.

Para o caso da DQO, na faixa estudada, os erros médios foram da ordem de 13%. Em termos práticos, o emprego da técnica da DQO para contabilização dos teores de matéria orgânica presentes nos efluentes, em diferentes faixas de concentração, torna-se mais atrativa que a DBO, principalmente, por burlar o efeito crítico da aclimação biológica do meio. Entretanto, em termos de análise da viabilidade de processos e tratamentos específicos para os efluentes, esta técnica não repercute em indicadores confiáveis e nem decisivos para tal avaliação.

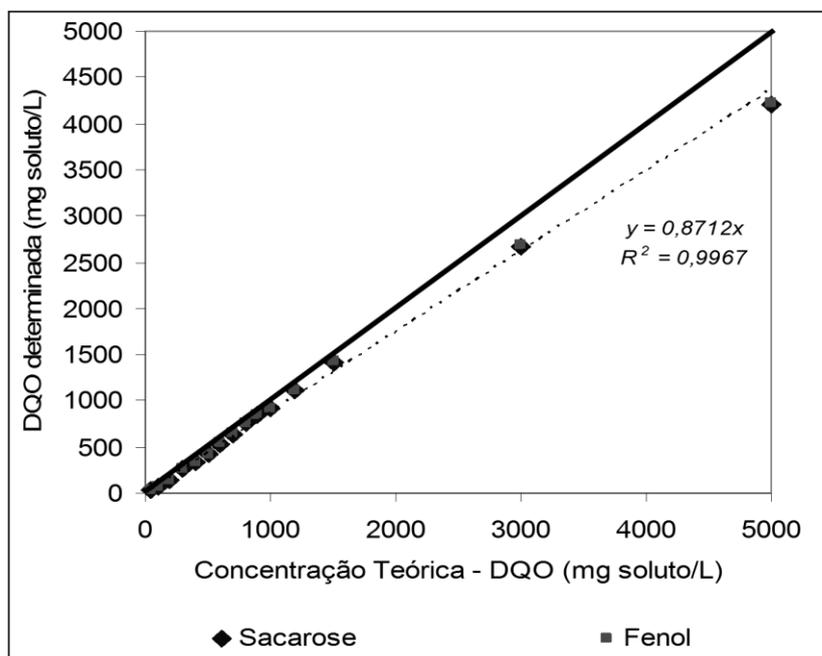


Figura 2 - Comparação entre os valores experimentais e previstos para a DQO em efluentes sintéticos.

Em relação as técnicas gravimétricas de determinação dos teores de sólidos voláteis e totais, os resultados são apresentados nas Figuras 3 e 4; tendo-se para o caso dos sólidos voláteis resultados expressivos e interessantes sob o ponto de vista de precisão da técnica analítica, mediante a simplicidade da técnica e a erros próximos a 3%, para faixas de concentração superiores a 200 mg/L; o que é concede a esta análise uma faixa de aplicabilidade extensa e interessante para o monitoramento de efluentes brutos, visto que a não necessidade de processos de diluição, não mascaram a amostra e nem requerem manuseios complementares frente aos já comumente do protocolo analítico, como no caso da

DBO e DQO que necessitam de diluições ou alterações nas concentrações dos reagentes envolvidos.

Para o caso dos sólidos totais, os erros foram mais pronunciados e com um perfil parabólico de disposição estatística dos erros, o que é representativo aos efeitos advindos de três situações:

- Erros negativos: em baixas concentrações, a submissão a altas temperaturas (105 °C) favorece, pela baixa disponibilidade de material, uma maior concentração do calor e o aumento da velocidade das reações de decomposição térmica desses componentes, sendo mais acentuada para o caso da sacarose que a partir dos 70 °C tem as reações de hidrólise e oxidação favorecidas, tendo-se perdas de massa na forma gasosa (gás carbônico e vapores de água) – a faixa desse limite é próximo aos 300 mg/L;
- Erros positivos em fase crescente: acima da concentração dos 300 mg/L ocorre o regime de crescimento do erro, favorecido pela incorporação de sujidades e pelo aumento do nível de manuseio existente para que a amostra estabilize sua massa;
- Erros positivos em fase decrescente: a partir do pico de 800 mg/L ocorre a redução dos erros, pela redução da representatividade de pequenas contaminações frente a quantidade de sólidos presentes nas cápsulas utilizadas para as análises. Além disso, com a maior disponibilidade de material, algumas reações de decomposição térmica são inibidas pela melhor distribuição térmica existente frente aos particulados da amostra.

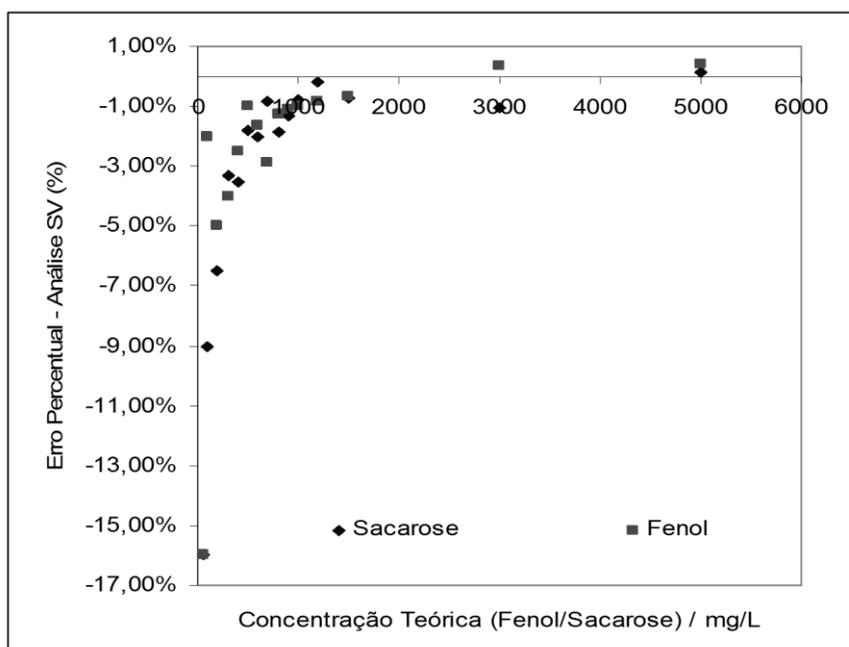


Figura 3 - Comparação entre os valores experimentais e previstos para a SV em efluentes sintéticos.

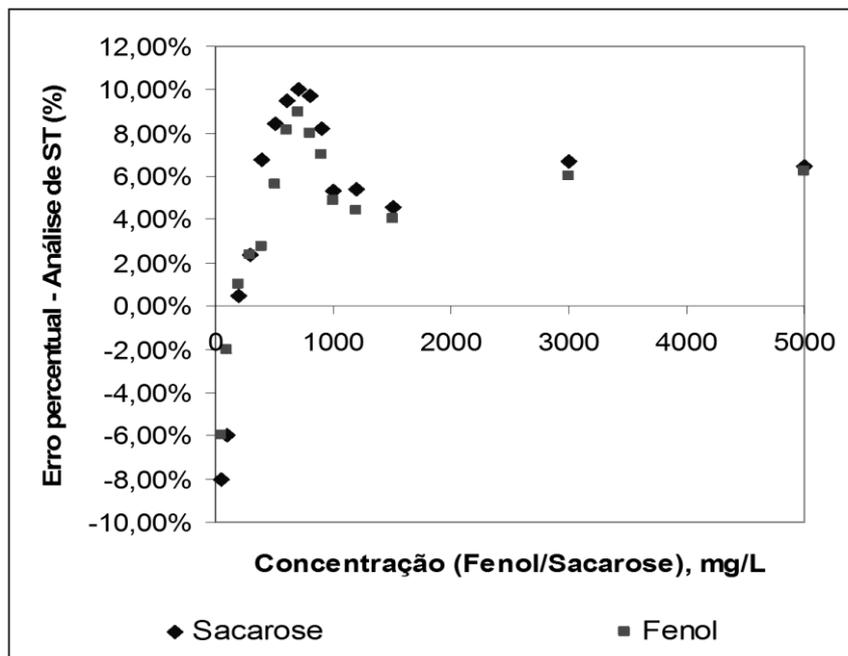


Figura 4 - Comparação entre os valores experimentais e previstos para a ST em efluentes sintéticos.

Em relação a tais resultados, um fator bastante positivo deve ser evidenciado para a boa empregabilidade do teor de sólidos voláteis, por ser este método um procedimento de baixo custo e de fácil adequação e emprego frente aos procedimentos operacionais de qualquer laboratório de análises ambientais.

Na Figura 5, é feita uma representação gráfica comparativa entre as técnicas do HPLC e o carbono orgânico total. Apesar de testada neste trabalho, a técnica do HPLC não consiste numa técnica de boa aplicação na análise de efluentes, já que quase nunca é factível a existência de efluentes com composições pouco variáveis em relação a seus constituintes, pelo contrário, é comumente encontrada mistura complexa de substâncias químicas.

Entretanto, no caso do COT, tem-se uma técnica que generaliza toda a constituição carbonácea em um parâmetro seguro e com boa referência frente a concentração global. Portanto, o objetivo desta apresentação e verificação é comprovar que a técnica do carbono orgânico total é tão seletiva e precisa quanto o HPLC, porém, tendo-se uma maior praticidade na interpretação dos resultados e na própria técnica analítica, na medida em que a cromatografia líquida requer colunas específicas para substâncias chaves. Entretanto, as duas técnicas requerem investimentos de alto valor agregado, e nem sempre para rotinas de monitoramento em estações de tratamento justificam tal investimento, frente ao faturamento, em especial de pequenas indústrias.

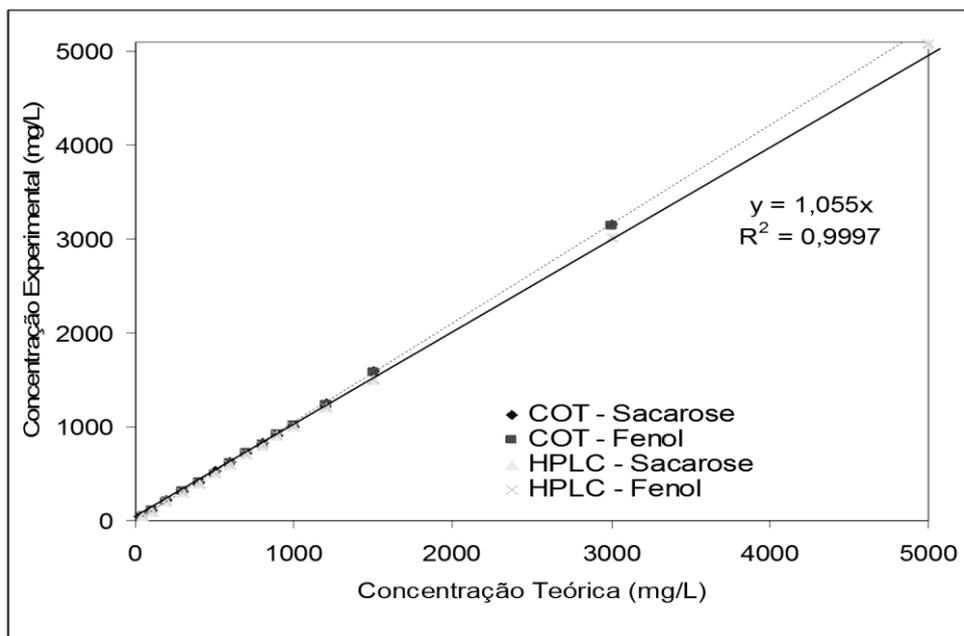


Figura 5 - Comparação entre os valores experimentais e previstos para as técnicas do HPLC e COT em efluentes sintéticos.

Na Tabela 1 é apresentada uma síntese para os valores das reprodutibilidades e repetibilidades entre as técnicas avaliadas. Sendo a reprodutibilidade um indicativo de que a intervenção entre os analistas não repercute em efeitos significativos, bem como, a repetibilidade entre as amostras. Sendo de fato, constatado que os erros são advindos da própria fundamentação das técnicas e efeitos cinéticos envolvidos nas reações intermediárias das determinações químicas envolvidas.

Tabela 1: Repetibilidade e Reprodutibilidade Obtida entre as Técnicas Analisadas.

Técnica	Repetibilidade (%)	Reprodutibilidade (%)
DQO	± 2,0	± 2,2
DBO	± 3,6	± 2,6
SV	± 1,8	± 0,8
ST	± 2,1	± 2,6
Açúcares Totais	± 2,0	± 2,0
Fenóis	± 2,0	± 2,2
COT	± 1,6	± 1,0
HPLC – Sacarose	± 0,9	± 0,6

HPLC - Fenóis	$\pm 0,8$	$\pm 0,4$
---------------	-----------	-----------

Por fim, foi feita uma inspeção frente às técnicas usuais de determinação específica de fenóis e açúcares, para verificação do emprego do monitoramento de componentes específicos. Observou-se, entretanto, erros significativos para baixas concentrações dos poluentes, o que foi diagnosticado em quase todas as técnicas investigadas. Entretanto, o limiar de 5% de erro, aceitável, para os desvios envolvidos confirmam a boa representatividade de tal monitoramento, sobretudo, pela técnica de determinação de fenóis. Porém, o monitoramento de açúcares totais poder-se-ia uma maneira mais confiável de contabilizar a matéria orgânica em efluentes oriundos de indústrias alimentícias.

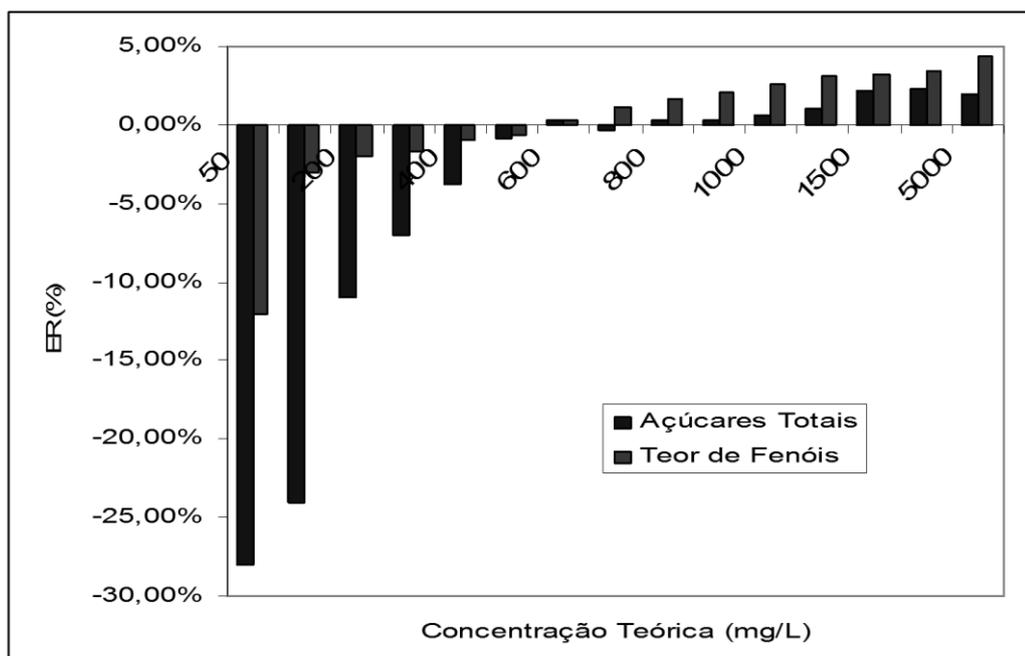


Figura 6 - Comparação entre os valores experimentais e previstos para as técnicas diretas de determinação de fenóis e açúcares em efluentes sintéticos.

CONCLUSÕES

Com base nestes resultados nas diferentes determinações analíticas das soluções empregadas e dos diferentes analistas, pode-se concluir que:

- A técnica de DBO₅ para o monitoramento de efluentes industriais, independente da sua composição (biodegradável ou tóxica), apresenta erros percentuais significativos, o que propicia a interpretação de resultados errôneos, priorizando impactos ao meio ambiente, na medida em que os erros tendem a mostrar resultados abaixo da real concentração dos efluentes, frente ao teor de matéria orgânica;

- A DQO apresentou resultados satisfatórios para amostras na faixa de 200 a 1000 mg/L, com erros inferiores a 3%;
- A técnica de determinação do teor de sólidos voláteis apresentou a melhor exatidão para representar a composição orgânica de efluentes, frente aos aspectos custo (simplicidade no método analítico) e benefícios envolvidos (tempo de resposta dos resultados), independente da natureza química de sua constituição;
- A rigidez dos aspectos legais frente à imposição de parâmetros genéricos (caráter determinístico da resolução CONAMA 430/2011) para a matéria orgânica, não garantem a real quantificação do risco inerente a sua composição, bem como, podem incidir na geração de impactos, mesmo com o entendimento do cumprimento de parâmetros ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for Examination for Water and Wastewater. New York: 20th ed., 1998.
2. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.
3. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.
4. DUPEYRON, R. Racionalización de la técnica de la DBO. Centro Nacional de Investigaciones Científicas. In: Seminário Científico CNIC, 9, Ciudad de La Habana, 09-12 Oct. 1985.
5. LEITE, J. V. Avaliação da toxicidade do fenol em sistemas de lodos ativados – Utilização do método Fed-Batch Reactor (FTR) modificado. São Paulo. Dissertação (Mestrado) EP, Universidade de São Paulo. 185p. 1997.
6. ROCHA, A. A.; FUKUDA, F. Considerações sobre a técnica de análise demanda química (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e oxigênio dissolvido (OD). Revista DAE; 33 (093): 65-9, dez. 1973. Tablas.
7. SANTOS et al. Estudo estatístico dos resultados da determinação de demanda bioquímica de oxigênio pelas técnicas de diluição e manométrica. Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM).Recife, PE-Brasil. 2003.
8. SOMOGYI, M. Notes on sugar determination. Journal of Biological Chemistry, London, v.195, p.19-23. 1952.