# Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670On-line version ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.22 São Paulo 1997

http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46701997000100005

Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu - SP

José Pedro Serra VALENTE\*

Pedro Magalhães PADILHA\*

Assunta Maria Marques SILVA\*

RESUMO: Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica do oxigênio (DBO) e demanda química do oxigênio (DQO) foram utilizados como parâmetros para se avaliar o grau e capacidade de autodepuração do ribeirão Lavapés, que atravessa a cidade de Botucatu - SP. Avaliou-se o perfil de poluição orgânica e identificadas as zonas de autodepuração, e pontualmente foi realizado uma coleta de 24 horas, de hora em hora, onde foi possível correlacionar a poluição orgânica com as atividades domésticas. A DOO mostrou-se como a melhor técnica para avaliar o perfil de poluição orgânica, identificar as zonas de depuração, e para avaliar a poluição orgânica, neste curso d'água. A relação DQO/DBO foi em média 3,4 caracterizando um esgoto biodegradável, indicando que praticamente não existe adição de efluentes industriais, permitindo assim estimar a DBO através da DQO. Nos trechos de água limpa, nascente e foz, em que a DQO estava abaixo de 5 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>, foram utilizados os valores de oxigênio consumido (método do permanganato), o que não invalidou a identificação das zonas de depuração. No entanto pesquisas para desenvolver o método de DQO (dicromato) para baixas concentrações, abaixo de 5 mg L<sup>-1</sup> são necessárias para uma melhor avaliação da recuperação do d'água. curso PALAVRAS-CHAVE: Demanda química do oxigênio; demanda bioquímica do oxigênio; oxigênio dissolvido; ribeirão Lavapés; poluição da água; depuração da água.

# Introdução

#### Área de estudo

Botucatu é uma cidade que está localizada em uma área de proteção ambiental e possui cerca de 100 mil habitantes. Foi fundada há 148 anos e, como muitas cidades antigas, desenvolveu-se ao

redor de um curso d'água, o ribeirão Lavapés, que atualmente é um curso de esgoto a céu aberto. O ribeirão Lavapés nasce próximo da cidade, atravessa-a e, após cerca de 21 km, despeja suas águas na represa de Barra Bonita. Os esgotos sanitários são descarregados sem tratamento diretamente no ribeirão Lavapés, ou em seus vários córregos tributários, que cruzam a cidade. 6,14

Segundo cálculo realizado pela Sabesp de Botucatu em 1994, a descarga de águas servidas no ribeirão Lavapés é de aproximadamente 600 L s<sup>-1</sup>, o que eqüivale a 51.840 m<sup>3</sup> dia<sup>-1</sup>. Ao volume de água natural do ribeirão Lavapés são acrescidos, cerca de 30.000 m<sup>3</sup> dia<sup>-1</sup> bombeados do rio Pardo para abastecer a cidade de Botucatu.

Praticamente não ocorre assoreamento no ribeirão Lavapés, no percurso da cidade até a foz na represa de Barra Bonita, em função de sua topografia. Há uma diferença de altitude de cerca de 500 m, da nascente até a foz (ao longo de seus 28 km). Esta alta declividade faz com que o mesmo tenha altas velocidades de escoamento e várias cachoeiras. 6,14

# Depuração de matéria orgânica e indicadores

A adição de matéria orgânica nos cursos d'água consome oxigênio dos mesmos, através da oxidação química e principalmente da bioquímica, via respiração dos microorganismos, depurando assim a matéria orgânica.

Quando a carga dos esgotos lançados excede a capacidade de autodepuração do corpo de água, o rio fica sem oxigênio, provocando problemas estéticos e liberação de odor e impedindo a existência de peixes e outros seres aquáticos,<sup>3</sup> os peixes morrem não por toxicidade, mas por asfixia. <sup>12</sup> Todos os organismos vivos dependem de uma forma ou de outra do oxigênio para manter os processos metabólicos de produção de energia e de reprodução. <sup>7</sup> A quantidade de alimento (esgoto ou outros despejos orgânicos assimiláveis) lançada ao corpo d'água deve ser proporcional à sua vazão ou ao seu volume, isto é, à sua disponibilidade de oxigênio dissolvido. <sup>1</sup>

Assim, a poluição orgânica de um curso d'água pode ser avaliada pelo decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido e/ou pela concentração de matéria orgânica em termos de concentração de oxigênio necessário para oxidá-la.

Desta forma os principais indicadores de poluição orgânica são:

Oxigênio dissolvido (OD): Indicador da concentração de oxigênio dissolvido na água em mg L<sup>-1</sup>. O oxigênio é um gás pouco solúvel em água e a sua solubilidade depende da pressão (altitude), temperatura e sais dissolvidos, normalmente a concentração de saturação está em torno de 8 mg L<sup>-1</sup> a 25°C entre 0 e 1.000 m de altitude).<sup>5</sup>

Demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>): indicador que determina indiretamente a concentração de matéria orgânica biodegradável através da demanda de oxigênio exercida por microrganismos através da respiração. A DBO é um teste padrão, realizado a uma temperatura constante de 20°C e durante um período de incubação também fixo, 5 dias. É uma medida que procura retratar em laboratório o fenômeno que acontece no corpo d'água. Assim uma amostra é coletada em duplicata, e em uma das amostras é medido o oxigênio dissolvido após a coleta; o oxigênio da outra amostra é medido após 5 dias, período em que a amostra fica em uma incubadora a uma

temperatura de 20°C. A diferença de concentração de oxigênio representa a demanda bioquímica de oxigênio (oxigênio consumido para oxidar a matéria orgânica via respiração dos microrganismos). É um indicador estimativo, já que as condições: turbulência das águas, aeração e insolação etc. não são consideradas. Quando a água possui muita matéria orgânica e microrganismos, é necessário diluir a amostra e introduzir nutrientes. Para efluentes indústrias que não possuem oxigênio suficiente e nem microrganismos, é necessário além da diluição e introdução de nutrientes, adicionar "semente", ou seja uma porção de esgoto com microrganismos e DBO conhecido para corrigir o resultado final. No período de 5 dias a 20°C (DBO<sub>5</sub>), é consumido cerca de 70% a 80% da matéria orgânica (esgoto doméstico); após 5 dias começa a demanda nitrogenada, em que durante cerca de 20 dias são consumidos 100 % da matéria orgânica. O esgoto é considerado biodegradável quando a relação DQO/DBO é menor 5.7

Demanda química de oxigênio (DQO): Indicador de matéria orgânica baseado na concentração de oxigênio consumido para oxidar a matéria orgânica, biodegradável ou não, em meio ácido e condições energéticas por ação de um agente químico oxidante forte. Esta técnica apenas estima a concentração de matéria orgânica em termos de oxigênio consumido já que nos corpos d'águas as condições não são tão energéticas, além do fato de que algumas espécies inorgânicas, tais como nitritos, compostos reduzidos de enxofre e substâncias orgânicas - como hidrocarbonetos aromáticos, compostos alifáticos de cadeia aberta e piridinas - não são oxidadas. A principal vantagem da DQO é a rapidez, pouco mais de duas horas, enquanto que a DBO leva 5 dias.

Embora a demanda química do oxigênio possa ser medida com vários oxidantes, o mais comum é com o dicromato:

$$Cr_2O_7^{2-}$$
 (aq) + 14 H<sup>+</sup> (aq) + 6 e<sup>-</sup> Û 2  $Cr_{(aq)}^{3+}$  + 7 H<sub>2</sub>O E<sup>o</sup> = + 1,33 V

Oxigênio consumido: O termo "oxigênio consumido" químicamente tem o mesmo significado que a DQO, mas o mesmo é mais utilizado quando o oxidante é o permanganato. Assim o oxigênio consumido, também conhecido como "matéria orgânica", é um indicador da concentração de matéria orgânica, como a DQO, no entanto a oxidação é realizada em condições menos energéticas. A oxidação com permanganato é mais utilizada para águas limpas, com baixa concentração de matéria orgânica.

$$MnO_4^{2}$$
-  $(aq)$  + 8 H<sup>+</sup>  $(aq)$  + 5 e<sup>-</sup> Û  $Mn^{2+}$   $(aq)$  + 4 H<sub>2</sub>O E<sup>o</sup> = + 1,55 V

A DQO é mais utilizada para concentrações acima de 5 mg<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup> (águas mais com maior teor de matéria orgânica) e o permanganato para concentrações inferiores a 5 mg<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup> (águas mais limpas, avaliação de potabilidade). A DQO ocorre em condições mais energéticas, temperaturas acima de 150°C e meio muito ácido; os seus resultados são normalmente maiores que do Oxigênio Consumido com permanganato que ocorre em temperaturas e inferiores a 100°C e condições menos ácidas.

#### Materiais e Métodos

# **Equipamentos:**

- Incubadora (20°C)
- Sistema de refluxo para DQO
- Frascos para oxigênio dissolvido
- Provetas de 1.000 ml com tampa
- Termômetro
- Altímetro
- Frascos de OD
- Garrafa de coleta
- Trena
- pH-metro de campo

### Reagentes

Os reagentes foram os pertinentes ao método utilizado e de grau analítico PA.

#### Métodos:

Os métodos utilizados foram os recomendados pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.<sup>8</sup>

# **Temperatura**

A temperatura foi determinada através de um termômetro de mercúrio.

### pH

O pH foi determinado com potenciômetro digital Methron.

# **DBO**

A DBO foi determinado pelo método da diluição e incubação a 20°C - 5 dias.

# DQO

A DQO foi deterninada pelo método da digestão com dicromato em meio ácido e titulação com sulfato ferroso amoniacal.

# OD

O OD foi determinado pelo método de Winkler modificado pela azida sódica.

# Oxigênio consumido

O oxigênio consumido pelo determinado pelo método do permanganato de potássio.

# Coletas de Amostras<sup>4,10</sup>

Em cada coleta de água foram anotados dados como horário, temperatura do ar, temperatura da

água, aspecto e odor da água.

A vazão foi obtida através do método do flutuador. Calculava-se a profundidade média do ribeirão no ponto de coleta, media-se a largura e cronometrava-se o tempo necessário para que uma bóia percorresse uma distância de 10 m, entre dois pontos fixos.

A água para análise do oxigênio dissolvido foi coletada em frascos padrões de referência. Nos locais mais profundos utilizamos uma garrafa de aço onde eram colocados os frascos de OD.

Para a análise dos demais parâmetros a água foi coletada em frascos ou garrafões de polietileno.

#### Resultados e discussão

Com o objetivo de correlacionar a poluição orgânica com as atividades domésticas foi pontualmente realizado uma coleta de 24 horas, de hora em hora, cujos resultados se encontram na <u>Tabela 1</u>.

Tabela 1 - Resultados das determinações da DQO, na saída da cidade, em coletas durante 24 horas, entre os dias 6 a 7 jul. 1994

	em coletas durante 24 noras, entre os dias 6 a 7 jul. 1994			
Horas	DQO mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	Temp. ar (°C)	Temp. água (ºC)	Vazão L s <sup>-1</sup>
15:30	74,8	25,0	23,0	600
16:30	75,6	18,0	20,0	600
17:30	74,8	17,0	19,0	661
18:30	68,8	16,0	19,0	720
19:30	72,4	14,5	18,5	709
20:30	66,4	14,5	17,7	692
21:30	54,4	14,0	17,0	636
22:30	44,4	13,0	17,0	640
23:30	36,0	12,8	16,0	464
0:30	20,4	12,8	15,7	574
1:30	20,0	12,0	15,0	533
2:30	17,6	12,5	16,0	580
3:30	15,6	12,0	15,5	561
4:30	12,0	12.5	15.3	564
5:30	11,2	13,0	15.4	490
6:30	9,60	13,2	15.4	464
7:30	11,6	14,4	16,0	545
8:30	22,0	17,9	17,0	511
9:30	57,6	18,0	19,0	506
10:30	55,2	17,4	19,0	653
11:30		20,8	19,4	694
12:30	48.0	23,0	21,8	723
13:30	70.0	24,0	23,0	713
14:30	68.0	21,0	20,4	640
Média	43,8	16,2	18,0	603
Máximo	75,6	25,0	23,0	720
Mínimo	9,6	12,0	15,0	464

Conforme mostrado na <u>Figura 1</u>, os resultados das vazões, embora estimativos em função do método utilizado, são coerentes com as atividades domésticas. Das 6h 30 às 7h 30 a vazão aumenta

devido aos preparativos para se ir ao trabalho: uso do banheiro e cozinha para o café da manhã. Das 7h 30 às 9h 30 à uma ligeira queda na vazão, mas a partir das 9h 30 até às 13h 30 á um grande aumento, possivelmente devido: aos preparativos para o almoço, lavagem da cozinha e uso do banheiro no horário do almoço. A partir das 13h 30 a vazão diminui até ás 16h 30. A partir das 16h 30 a vazão começa a aumentar novamente até as 20h 30, possivelmente devido aos preparativos para o jantar, lavagem da cozinha e uso do banheiro. A partir das 20h 30 a vazão cai, mantendo-se relativamente estável até as 6h 30 da manhã.

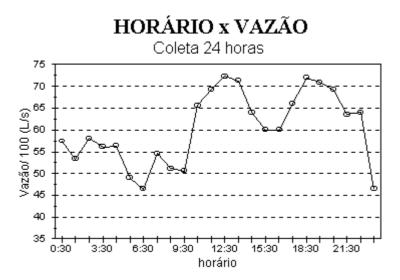


FIGURA 1 - Vazões obtidas no ribeirão Lavapés, saída da cidade, entre os dias 6 a 7 jul./94, conforme resultados da <u>Tabela 1</u>.

Conforme mostrado na <u>Figura 2</u>, a DQO, basicamente, seguiu o mesmo padrão da vazão, o que é coerente, no entanto não houve decréscimo no período da tarde, como da vazão. Possivelmente houve adição de esgoto não doméstico, neste horário, mais concentrado.

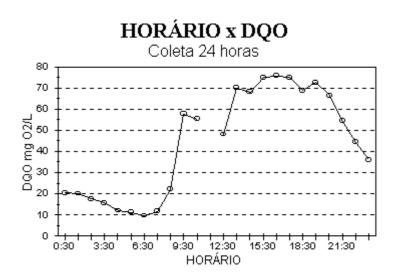


FIGURA 2 - Concentrações de DQO obtidas no ribeirão Lavapés, saída da cidade, entre os dias 6 a 7 de jul./94, conforme resultados da <u>Tabela 1</u>.

Para se avaliar o grau e capacidade de autodepuração do ribeirão Lavapés, que atravessa a cidade de Botucatu e recebe esgotos sanitários sem tratamento, foram realizadas determinações físico-químicas em seis pontos ao longo de seu percurso, da nascente a foz, conforme as <u>Tabelas 2 a 8</u> e <u>Figuras 3</u> a <u>7</u>.

# VARIAÇÃO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO Ribeirão Lavapés

1 0 -1

2

FIGURA 3 - Concentrações de oxigênio dissolvido, da nascente a foz, conforme os resultados das <u>Tabelas 2 a 7</u>.

Pontos de Amostragem

4

5

6

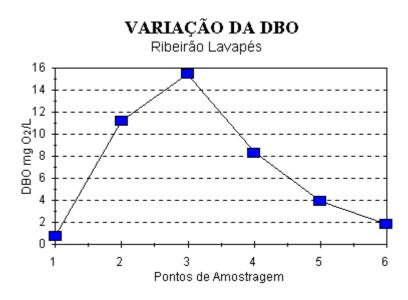


FIGURA 4 - Concentrações das DBO, da nascente a foz, conforme os resultados das Tabelas 2 a 7.

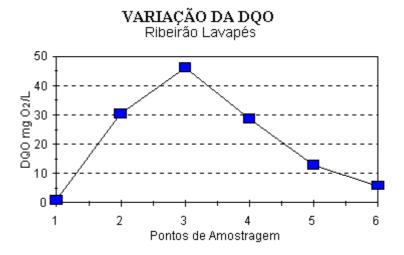


FIGURA 5 - Concentrações das DBO, da nascente a foz, conforme os resultados das Tabelas 2 a 7.

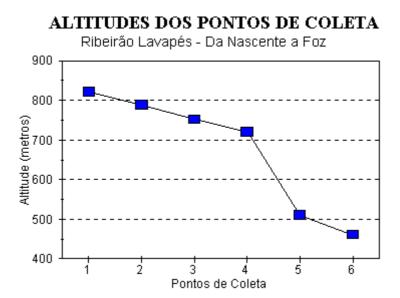


FIGURA 6 - Altitudes dos pontos de coletas, da nascente a foz, conforme as <u>Tabelas 2 a 7</u>.

# DECLIVE DO RIBEIRÃO LAVAPÉS

Da Nascente a Foz/Altitude X Percurso

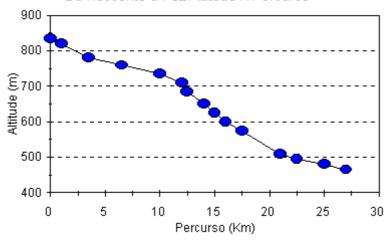


FIGURA 7 - Declive do ribeirão Lavapés, da nascente a foz.

Analisando-se os resultados das determinações físico-químicas apresentadas nas <u>Tabelas 2 a 8</u> e as <u>Figuras 3</u> a 7, observa-se que ao entrar na cidade a concentração de oxigênio dissolvido (OD) das águas do ribeirão Lavapés cai rapidamente devido a introdução de matéria orgânica dos esgotos (Zona de Degradação<sup>2,9,13</sup>), ponto 2. O pico de concentração de matéria orgânica (DBO e DQO) ocorre na saída da cidade e próximo a entrada na fazenda escola Lageado (UNESP), ponto 3, próximo ao curtume e a foz de um importante tributário, o córrego Tanquinho, que atravessa bairros populosos e também é muito poluído.

No percurso do ribeirão na fazenda temos a Zona de Degradação Ativa, <sup>2,9,13</sup> ponto 4. O ribeirão é largo e raso, nota-se o lodo negro dando uma aparência negra à água, isso é característico da decomposição anaeróbia. Os processos físicos de autodepuração (precipitação por gravidade e aeração) também são intensos; a maior superfície de contato da água com o ar e as correntezas facilitam a aeração. Apesar da grande aeração, não se identifica OD nos pontos que permitem a coleta com a garrafa de OD. Na fazenda há uma redução mais intensa na concentração dos poluentes devido a diluição pelas águas servidas da UNESP, menos concentrada que as da cidade, e por alguns tributários com água de melhor qualidade.

Ao sair da fazenda lajeado começa a Zona de Recuperação, <sup>2,9,13</sup> ponto 5. Existe um trecho com declive muito acentuado, conforme mostrado nas <u>Figuras 6</u> e <u>7</u>, com inúmeras cachoeiras (o que facilita a aeração) e mata ciliar, que protege o ribeirão. Ocorre também diluição por afluentes.

Em virtude da pequena extensão do ribeirão Lavapés, não há Zona de água limpa;<sup>2,9,13</sup> no entanto, a Zona de Recuperação é suficiente para o aparecimento de várias espécies de peixes nas proximidades da foz: lambari, cascudo, corvina, tuvirá, piau, maindiuva, cará, camborja, traíra, etc.

#### Conclusão

O ribeirão Lavapés age como um "sistema de tratamento de esgoto da cidade", e os prejuízos causado pela poluição é maior que este "benefício"; além disso, o ribeirão Lavapés contribui para o

agravamento da qualidade da água da represa de Barra Bonita/rio Tietê, um recurso hídrico maior. Mesmo não despejando na represa um esgoto totalmente depurado, mas em condições de ser rapidamente depurado na mesma, devido a baixa carga de DBO, a represa recebe uma água com espécies químicas mais concentradas, contribuindo assim para o agravamento da qualidade de suas água. Considerando a alta carga orgânica que o ribeirão Lavapés recebe, a depuração é relativamente rápida devido a grande turbulência das águas e cachoeiras logo após sair da cidade, em função de um declive de cerca de 500 m, até a foz na represa de Barra Bonita (cerca de 21 km).

O método da DQO é o mais recomendado, por ser mais rápido (cerca de 130 minutos) e permite maior tempo para conservação da amostra. Em termos de perfil apresenta resultados parecidos com os da DBO, um método muito trabalhoso quando necessário utilizar a técnica da diluição além de demorar mais de 120 horas. A relação DQO/DBO foi em média 3,4, caracterizando um esgoto biodegradável, indicando que praticamente não existe adição de efluentes industriais, permitindo assim estimar a DBO através da DQO. O oxigênio dissolvido não permite avaliar os locais que recebem maior carga orgânica e a variação mesma na zona de degradação ativa.

# Agradecimento

Os autores agradecem a colaboração dos técnicos Evandro Paganini e Vânia Aparecida de Oliveira pelo apoio técnico.

VALENTE, J. P. S, PADILHA, P. M., SILVA, A. M. M. da. Dissolved oxigen (DO), biochemical oxigen demand (BOD) and chemical oxigen demand (COD) as pollution parameters in the Lavapés/Botucatu - SP brook. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.22, p.49-66, 1997.

ABSTRACT: To evaluate the depuration capacity of the Lavapés brook, which crosses Botucatu -SP, it was used dissolved oxygen (DO), biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD) as pollution parameters. The organic pollution profile was evaluated, the depuration zone identified and hourly 24-hour collection made, the last making it possible to correlate the organic pollution with household chores. Chemical oxygen demand (COD) showed itself to be the best technique to evaluate the organic pollution profile, to identify the depuration zones and to evaluate the organic pollution punctually in this water course. Characterizing a biodegradable sewage and indicating there that is no practical addition of industrial effluents, the average relation COD/BOD was 3.4, thus making it possible to estimate the BOD by the COD. At the clean water sections, source and mouth, where de COD was below 5 mg  $\rm L^{-1}$   $\rm O_2$  it was used the consumed oxygen values (permanganate method), which did not invalidate the depuration zones identification. However, it is necessary researches to develop the method dichromate for low levels (below 5 mg  $L^{-1}$ ) in order to evaluate the water recuperation stream **KEYWORDS:** Chemical oxygen demand; biochemical oxygen demand; dissolved oxygen; water pollution, water depuration, Lavapés Brook.

# Referências bibligráficas

- 1 BRANCO, S. M. *Poluição: A morte de nossos rios*, 2.ed. São Paulo: Ascetesp. 1983, 166 p. [Links]
- 2 \_\_\_\_\_. *Hidrologia aplicadada à engenharia sanitária*. São Paulo: Cetesb/ 4 Ascetesb. 1986. 616 p. [Links]
- 3 CETESB, Qualidade das águas no Estado de São Paulo. São Paulo, 1988, (Águas e Energia Elétrica, n.14, p.11-22). [Links]
- 4 COCHRAN, W.G. Sampling techniques. 3.ed. New York: John Wiley, 1977. 428p. [Links]
- 5 DERISIO, J.C. *Introdução ao controle de poluição ambiental*. São Paulo: Cetesb, 1992, 210 p. [Links]
- 6 LEOPOLDO, P.R. Aspectos hidrológicos da região de Botucatu. In: ENCONTRO DE ESTUDOS SOBRE AGROPECUÁRIA NA REGIÃO DE BOTUCATU, 1, 1989, Botucatu, *Anais*... Botucatu, 1989, p. 57-70. [Links]
- 7 PORTO, R. La L. (Org.). *Hidrologia ambiental*. São Paulo: Edusp, 1991, 411 p. (Coleção ABRH de Recursos Hídricos, v. 3) [Links]
- 8 RAND, M. C., GREEMBERG, A.G., TARAJ, M.J.(Ed.) Standard methods for examination of water and wastewater. 18.ed., Washington: American Public Heath Association/American Water Works Association/Water Pollution Control Federation, 1992. [Links]
- 9 SABBAG, O. Controle da poluição da água. Curitiba: UFPr. 1966. 313p. [Links]
- 10 SOUZA, H. B. e DERÍSIO, J. C. *Guia técnico de coleta de amostras de água*. São Paulo: Cetesb. 1977. [Links]
- 11 TAUK-TORNIELO et al. *Análise ambiental:* estratégias e ações. São Paulo: T.A. Queiroz, 1995, 381p. [Links]
- 12 VERNIER, J. O meio ambiente. Campinas: Papirus. 1994. 132p. [Links]
- 13 VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*: princípios do tratamento biológico e ao tratamento de águas residuárias. belo horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1995, 240p. [Links]
- 14 ZUCARRI, M.L. *Determinação de fatores abióticos e bióticos do Ribeirão Lavapés*. Botucatu, 1992, 113p. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Ciências Agrárias, Universidade Estadual Paulista. [Links]

Recebido em 18.11.1996

Aceito em 28.2.1997

<sup>&</sup>lt;u>\*</u> Departamento de Química - Instituto de Biociências - UNESP - 18600-000 - Botucatu - SP - Brasil.