

ARTIGO DE DIVULGAÇÃO

VARIAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) EM MANANCIAIS DO MUNICÍPIO DE ARARAQUARA-SP PARTE I - 1989

Júlio Cesar ROCHA*
Arnaldo Alves CARDOSO*
Roberto Santos BARBIÉRI*
Romeu MAGNANI**

RESUMO: *Com o objetivo de se avaliar a variação da carga de esgotos, lixos e resíduos despejados nos rios da cidade de Araraquara-SP, durante períodos de safra e entressafra, coletou-se amostras de água de rios em pontos pré-estabelecidos duas vezes por semana. Os resultados evidenciam um aumento da demanda química de oxigênio (DQO) no período de maior atividade das indústrias.*

UNITERMOS: *Determinação da Demanda Química de Oxigênio; análise de águas.*

INTRODUÇÃO

Aspectos gerais

A relação entre o homem e a água vai muito além da necessidade primordial de saciar a sede. Ao longo da história, a formação das cidades em qualquer região do planeta sempre teve como ponto comum a busca de regiões próximas de rios ou lagos. Hoje em dia nada mudou, o homem necessita cada vez mais de maiores quantidades de água limpa, e esta quantidade cresce com o desenvolvimento do seu nível cultural e social. Assim, em sua casa, o homem no seu dia-a-dia consome água na preparação de alimentos, banhos,

* Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800 - Araraquara - SP.

** Departamento de Físico-Química - Área de Matemática e Estatística - Instituto de Química - UNESP - 14800 - Araraquara - SP.

limpezas em geral e até no lazer. Na indústria, a água não tem sido menos importante, sendo fundamental nos diversos processos físicos e químicos envolvidos na produção.

A grande contradição é que esta água, depois de utilizada, vai para os esgotos e, com frequência, é lançada diretamente em rios que atravessam estas cidades. Rios que encontram-se interligados em uma bacia hidrográfica e que, portanto, se encontrarão formando outros rios que atravessarão outras cidades.

Estes fatos evidenciam atualmente a necessidade de se conhecer a carga de esgoto despejado nestes rios, sobre a qual poderão ser feitas previsões quanto à capacidade de autodepuração destes corpos de água e, em paralelo, estabelecer prioridades sobre tratamento e controle desses despejos.

Composição dos esgotos

Os esgotos de uma cidade podem ser classificados inicialmente quanto à sua origem, isto é, doméstico ou industrial. O esgoto doméstico é mais homogêneo na sua composição enquanto o esgoto de origem industrial tem uma composição característica para cada tipo de indústria.

O esgoto doméstico é composto principalmente de fezes, urina, papel, sabão, detergente, restos de alimentos e outros dejetos. A Tabela 1 apresenta mais detalhadamente os grupos de compostos identificados no esgoto doméstico como um todo, e a Tabela 2 os grupos identificados em amostra filtrada de esgoto de mesma origem¹.

TABELA 1 - Composição dos constituintes orgânicos, em suspensão no esgoto doméstico como um todo

Constituinte	Concentração (mg/l)	% sobre o total de carbono orgânico em suspensão
Gorduras	140	50
Proteínas	42	10
Carboidratos	34	6,4
Detergentes aniônicos	5,9	1,8
Açúcares aminados	1,7	0,3
Amidas	2,7	0,6
Ácidos solúveis	12,5	2,3
Não discriminado	60	28,6
Carbono orgânico	211	100

Ecl. Quím., São Paulo, 15: 63-72, 1990.

TABELA 2 - Composição dos constituintes orgânicos solúveis no esgoto doméstico

Constituinte	mg/l	% sobre o total de carbono orgânico
Açúcares	70	31,3
Ácidos não-voláteis	34	15,2
Ácidos voláteis	25	11,3
Aminoácidos livres	5	3,1
Aminoácidos combinados	13	7,6
Detergentes aniônicos	17	11,2
Ácido úrico	1	0,5
Fenóis	0,2	0,2
Creatina-creatinina	6	3,9
Não discriminado	-	15,7
Carbono orgânico	90	100

Avaliação da qualidade das águas

Um importante critério para avaliação da qualidade de águas é a sua capacidade para oxidação ou redução da matéria nela dissolvida. Os produtos da oxidação aeróbica são, em geral, formas inorgânicas assimiláveis pelas plantas, enquanto reduções anaeróbicas produzem formas inorgânicas geralmente tóxicas (Tabela 3)². Assim, quando despeja-se, por exemplo, esgoto em um rio limpo, esta matéria é oxidada pelas águas que apresentam características oxidantes. Quando um excesso de esgoto é despejado neste manancial, consome-se toda a matéria oxidante e este corpo de água passa a ter características reductoras. Esta transformação pode ser acompanhada através da diminuição da diversificação da vida aeróbica presente neste rio, restando no final somente bactérias anaeróbicas.

Uma das formas de se quantificar o potencial da matéria orgânica passível de oxidação pelo oxigênio dissolvido é a demanda química de oxigênio (DQO). Neste caso, a amostra de água é tratada com quantidades conhecidas e em excesso de oxidante forte (por ex. dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$, em meio ácido a quente). A matéria orgânica é então oxidada sendo o dicromato restante determinado por titulação. Pela diferença pode-se calcular então toda a matéria presente na água que pode ser oxidada, o que representa um excelente índice de poluição de esgotos domésticos e industriais.

Ecl. Quím., São Paulo, 15: 63-72, 1990.

TABELA 3 — Reações de oxidação ou redução dos macronutrientes presentes na água

Elemento	Principais produtos obtidos em condições aeróbicas	Principais produtos obtidos em condições anaeróbicas
Carbono	CO ₂ , CO ₃ ²⁻ (*)	CH ₄
Hidrogênio	H ₂ O	—
Nitrogênio	NO ₃ ⁻	NH ₃ , NH ₄ ⁺ (*)
Enxofre	SO ₄ ²⁻	H ₂ S, HS ⁻ (*)
Fósforo	HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ (*)	HPO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ⁻ , (algumas vezes PH ₃)

(*) depende do pH.

Aspectos regionais

A cidade de Araraquara-SP, tem uma população de 180 000 habitantes e cerca de 260 indústrias, sendo que as maiores envolvem derivados de cana-de-açúcar e de laranja. Os seus despejos domésticos e industriais são lançados principalmente em dois rios afluentes (rio do Ouro e rio Chibarro) que atravessam o município e deságuam, após cerca de 20 km, no rio Jacaré-Guaçu, o qual ainda apresenta certa piscosidade.

O potencial poluidor remanescente total dessa região, em termos de matéria orgânica, corresponde a 45% de origem doméstica e 55% de origem industrial³, oriundos predominantemente das indústrias acima citadas. Essas indústrias são do tipo úmido, necessitando de consideráveis quantidades de água em seus processos e operações. Como tal, sua localização mais apropriada é nas cercanias de um manancial de água, rio ou lago⁴.

Grandes problemas de poluição em mananciais são causados por um dos resíduos da indústria de açúcar e álcool, a vinhaça. Algumas indústrias têm adicionado parte da sua vinhaça diretamente na lavoura para aproveitá-la como fertilizante. "Trata-se de um líquido de coloração escura que contém basicamente 93% de água e 7% de sólidos orgânicos e minerais, com alto teor de enxofre, potássio, cálcio e magnésio. Para cada litro de álcool, produzem-se entre 10 e 14 litros de vinhaça. Embora não seja tóxico, é corrosivo e tem provocado desequilíbrio ecológico nos locais onde vem sendo descarregado, geralmente cursos d'água. Por ser rica em fontes de energia (açúcares, proteínas e outros nutrientes), ela fornece alimentos a microorganismos. Ao se multiplicarem, eles aumentam o consumo de oxigênio, retirando da água maior quantidade deste elemento e dificultando a sobrevivência de outros organismos, como peixes e crustáceos, que acabam morrendo."⁵

Também a cultura da cana-de-açúcar e laranja demandam a aplicação de significativas taxas de fertilizantes e defensivos agrícolas, comprometendo dessa maneira a qualidade dos mananciais pelo aporte de elementos tóxicos e/ou nutrientes, via escoamento laminar.

Embora se registrem processos no setor das técnicas de controle da poluição causada pelos resíduos dessas indústrias de extração e de transformação, ainda não se chegou a métodos que propiciem um controle absoluto. Quanto aos esgotos domésticos, eles são lançados diretamente no rio, sem qualquer tipo de tratamento prévio. É inegável, porém, a urgência de adotar-se outras medidas de controle e tratamento, a fim de assegurar a não ocorrência de prejuízos irreparáveis, sob o ponto de vista ambiental.

AMOSTRAGEM

Pontos de coleta das amostras

A Figura 1 (fluxograma) mostra de forma esquemática os seis pontos de coleta das amostras de água.

O ponto 1, no rio do Ouro que recebe a maior parte do esgoto doméstico "in natura" da cidade de Araraquara-SP, situa-se após uma indústria cítrica.

Os pontos 2 e 3 situam-se no rio Chibarro, o qual ainda é piscoso, e estão localizados antes e depois, respectivamente, de uma indústria sucro-alcóoleira.

O ponto 4 está situado no rio Chibarro depois da afluição do rio do Ouro, antes de desaguar no rio Jacaré-Guaçu.

Os pontos 5 e 6 ficam no Jacaré-Guaçu antes e depois, respectivamente, de receber o rio Chibarro.

Duas vezes por semana, a distância percorrida para fazer a coleta das amostras é cerca de 80 km por vez.

Coleta das amostras

A coleta das amostras é feita com frascos de vidro, previamente lavados com a própria amostra, num ponto representativo da massa líquida, longe das margens e do fundo dos mananciais, de modo a manter a verdadeira proporção entre o líquido e os sólidos em suspensão. Os frascos são mergulhados e completamente preenchidos com a amostra, evitando dessa maneira sua aeração.

As amostras são conservadas no escuro e em pH menor do que 2, segundo normas da CETESB⁶, o que permite que a análise possa ser feita até 7 dias após a coleta.

FLUXOGRAMA

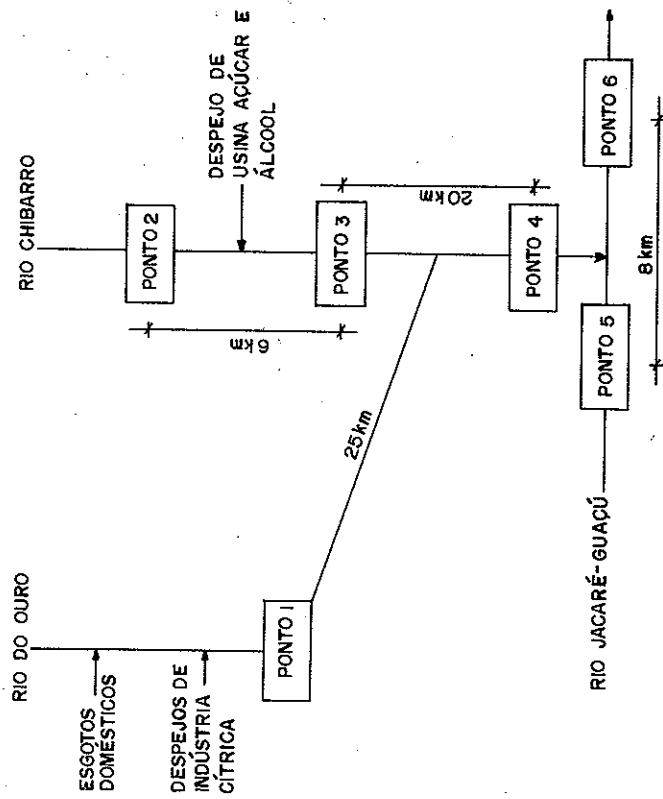


FIG. 1 — Sequência dos pontos de coleta e dos principais despejos na região urbana da bacia hidrográfica da cidade de Araraquara.

DETERMINAÇÃO DA DQO

Princípio do método

As matérias orgânica e inorgânica da amostra são oxidadas por uma quantidade conhecida de um agente oxidante forte, o dicromato de potássio, em meio ácido sulfúrico 1:1 em volume a quente, em refluxo por 2 horas, na presença de catalisador sulfato de prata. O excesso de dicromato de potássio é titulado com sulfato ferroso amoniacal, usando-se solução de ferroína como indicador. A quantidade de matéria oxidável, expressa como equivalente em oxigênio, é proporcional à quantidade de dicromato de potássio consumida.⁷

Procedimento

Método de oxidação por dicromato de potássio em meio ácido sulfúrico, adaptado em nosso laboratório.

- Em tubos de vidro de 5,0 x 20,0 cm adicionar cerca de 0,4 g de sulfato mercuríco p.a.
- Adicionar 5,00 ml de ácido sulfúrico concentrado p.a. para dissolver o sulfato mercuríco.
- Adicionar em seguida 20,00 ml de amostra ou um volume menor diluído a 20,00 ml.
- Adicionar, então, 25,00 ml da solução de dicromato de potássio $4,000 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.
- Colocar os tubos em banho de gelo e adicionar 25,00 ml de ácido sulfúrico concentrado contendo sulfato de prata 10 g/l (m/v), lentamente e pelas paredes.
- Misturar muito bem os componentes, levar os tubos ao bloco digestor, capacidade para 15 amostras. Tampar os tubos com funis de vidro com hastes recurvadas cujas extremidades tocam as paredes internas dos tubos. Ajustar a temperatura do bloco para que a temperatura das amostras permaneça entre 110-120°C por 2 horas.
- Deixar os tubos esfriarem, lavar os funis com água destilada recolhendo a água de lavagem nos próprios tubos.
- Acrescentar 3-4 gotas da solução indicador ferroína e titular o excesso de dicromato de potássio com solução de sulfato ferroso amoniacal $8,000 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, previamente padronizada, até o ponto final. A coloração verde intensa passa a marrom.
- Sempre efetuar uma prova em branco, usando água destilada substituindo a amostra.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 2.

Os valores de DQO do ponto 1, localizado no rio do Ouro, o qual recebe esgoto doméstico e industrial da cidade de Araraquara-SP, variam em torno de 300 mg.l^{-1} . O aumento acentuado a partir de junho/julho de 1989 coincide com a época de intensificação das atividades industriais. Também, variações na precipitação pluviométrica podem ter diminuído a vazão do manancial, dificultando a diluição do material lançado, aumentando a DQO.

O ponto 2, localizado no rio Chibarro, o qual recebe relativamente pouco despejo até este ponto de coleta, observa-se que manteve baixos valores de DQO, durante todos os períodos.

Observando o ponto 4, nota-se que os altos valores são devidos, principalmente, à influência de esgotos sanitários. Portanto, Araraquara necessita com urgência de uma estação para o tratamento desse tipo de esgoto. O rio do Ouro está morto por receber esgoto doméstico e os despejos industriais. Ele conflui com o rio Chibarro, até então com baixos valores de DQO (vide gráfico da Figura 2; pontos 2 e 3).

Em junho/julho de 1989 houve um aumento considerável nos valores de DQO nas amostras coletadas no ponto 4. Neste período, houve uma mortandade de peixes ocorrida no rio Chibarro. Este possui pequena vazão, portanto, torna-se significativa a carga de matéria orgânica recebida através do rio do Ouro.

A carga de matéria orgânica do rio Chibarro é lançada no rio Jacaré-Guaçu (vide Figura 1), o qual apresenta maior vazão e profundidade que os rios Ouro e Chibarro. No rio Jacaré-Guaçu foram coletadas amostras antes e depois da confluência com o rio Chibarro, pontos 5 e 6, respectivamente (vide Figura 1). O ponto 5 apresentou valores relativamente baixos de DQO com flutuações que podem ser considerados normais.

O ponto de coleta 6 apresentou também oscilações nos valores de DQO que podem ser considerados normais, embora estes valores estejam um pouco acima daqueles obtidos nas determinações dos pontos de coleta 2, 3 e 5. As diferenças dos valores de DQO entre os pontos 5 e 6 podem ser atribuídos à contribuição dos despejos domésticos e industriais da cidade de Araraquara.

A Figura 2 mostra também que nos pontos 3, 4 e 6, os quais recebem resílios de destilarias, apresentaram aumento dos valores de DQO no período de 15/05/89 a 15/12/89. Isto coincide com a época de maior intensificação das atividades das usinas de açúcar e álcool.

Entre 15/12/89 e 20/01/90, último período que se coletou amostras, os pontos de coleta que apresentaram valores mais altos de DQO durante a safra (3, 4 e 6) tiveram estes valores diminuídos.

Nesse mesmo período, o ponto 1 estabilizou seus valores e provavelmente estes valores deverão diminuir, aproximando-se daqueles obtidos em abril-maio de 1989. Esta diminuição deverá ocorrer devido à menor atividade das indústrias e das chuvas que ocorrem nesta época.

Este trabalho terá continuidade durante o ano de 1990.

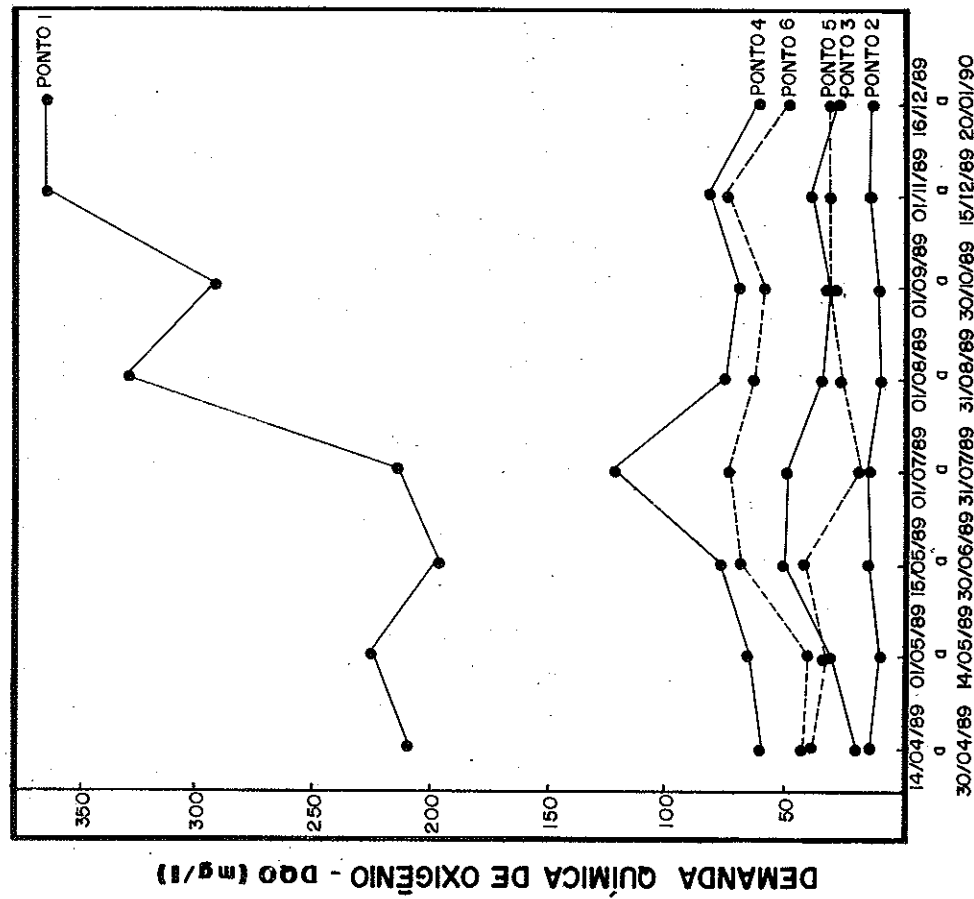


FIG. 2 - Variação da DQO nos seis pontos de coleta de amostra (vide Figura 1) de água na região urbana da bacia hidrográfica da cidade de Araraquara-SP, durante os períodos de entressafra e safra de cana-de-açúcar.

O ponto 3 localizado também no rio Chibarro e depois do despejo de uma indústria alcooleira (vide Figura 1) apresenta valores de DQO um pouco mais elevados caracterizando, dessa forma, uma pequena influência dos despejos dessa usina na qualidade do citado rio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pela bolsa de I.C. (Proc.88/3391-7); à direção do Instituto de Química, Prof. Dr. Antonio Carlos Massabni e Prof. Dr. Nilso Barelli; e às funcionárias Maria Aparecida Polli Silvestre e Cilene do Carmo Federici.

ROCHA, J.C. et alii — *Chemical oxygen demand (COD) variation from rivers of Araraquara city-SP. Part I* — 1989. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 15: 63 — 72, 1990.

ABSTRACT: Twice a week in pre established points, water samples were collected from rivers of Araraquara city, São Paulo State in Brazil, to avail weight wastes variation thrown into those rivers during crop periods and rotation crops. The results clearly showed that chemical oxygen demand (COD) increases when industries are at their peak of activities.

KEY-WORDS: Water analysis; chemical oxygen demand.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BENN, F.R. & McAULIFFE, C.A. — *Química e Poluição*, Livros Técnicos e Científicos Editora/EDUSP, São Paulo, 1981, p.91.
2. MOORE, J.W. & MOORE, E.A. — *Environmental Chemistry*, Academic Press Inc., New York, 1976, p.363.
3. *Qualidade das águas interiores do estado de São Paulo*, CETESB, São Paulo, 1988.
4. BRAILE, P.M. & CAVALCANTE, J.E.W.A. — *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*, CETESB, São Paulo.
5. TAUKE, S.M. — *Ciênc. Hoje*, 9, 68 (1989).
6. SOUZA, H.B. & DERISIO, J.C. — *Guia técnico de coleta de amostras de água*, CETESB, São Paulo, 1977, p. 73.
7. RAND, M.C.; GREENBERG, A.G.; TARAS, M.J. (eds.) — *Standard Methods for the examination of water and wastewater, 14^{ed.}*, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington, 1975, p. 550.

Recebido em 20.04.90
Aceito em 06.07.90