

CONSIDERAÇÕES SOBRE A TÉCNICA DE ANÁLISE DEMANDA QUÍMICA (DQO), DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO) E OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD)

ARISTIDES R. ROCHA *
FERNANDO FUKUDA **

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho foi realizado, visando esclarecer as mais variadas diferenças de resultados que podem surgir no decorrer do procedimento técnico das análises de Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio e do Oxigênio Dissolvido.

Quando são efetuados os testes acima referidos, em meios diversos (variando os reagentes, a flora bacteriana, etc.), teoricamente seria de se esperar a obtenção de resultados constantes dos métodos padrão. Todavia, experiências efetuadas no laboratório com relação a DQO, vieram evidenciar que tal assertiva não ocorre.

Ainda, através do levantamento bibliográfico são tecidas também algumas considerações teóricas sobre a DBO e OD, além de serem discutidas as relações existentes entre ambos e a DQO.

2. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO

Na autodepuração das águas receptoras de despejos a nutrição e a reprodução dos microrganismos, como as bactérias por exemplo, desprovidos de aparelho digestivo, lançam enzimas ao meio externo, degradando a matéria orgânica a compostos solúveis, possibilitando assim a sua

passagem através da membrana celular. A maior parte do material é utilizado para o fornecimento de energia necessária às atividades vitais do organismo, e outra fração participa de sua autoconstrução. A energia contida nessas moléculas orgânicas é liberada pelo processo respiratório. Na respiração, substâncias de estrutura complexa dotadas de alto teor energético são oxidadas aeróbica ou anaerobicamente.

O principal fenômeno químico da respiração não é propriamente a combinação do composto orgânico com o oxigênio, mas sim a retirada de hidrogênio daquele, que poderá ou não combinar com o oxigênio.

Os seres aeróbicos utilizam durante a respiração o oxigênio livre, enquanto que os anaeróbicos servem-se do oxigênio combinado para realizarem a oxidação. Nos anaeróbicos, portanto, a oxidação é incompleta, havendo desprendimento de substâncias como o metano, mercaptanas, compostos orgânicos nitrogenador e outros¹.

Em seu processo de respiração as bactérias aeróbicas heterótrofas consomem grandes quantidades de oxigênio. Assim, resíduos contendo matéria orgânica biodegradável, ao serem lançados em um corpo d'água, possibilitam a proliferação de bactérias que, ao se nutrirem, consomem o oxigênio dissolvido no meio.

A vista desse fato, ao invés da medida do Oxigênio Dissolvido no meio, torna-se mais coerente a medida da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), que se relaciona com a quantidade

(*) **Biologista do CETESB e Professor da Fac. de Saúde Pública USP.**

(**) **Químico — Divisão de Estudos e Pesquisas — CETESB.**

de oxigênio de que necessitam as bactérias aeróbias heterótrofas e certos protozoários para oxidarem totalmente a matéria orgânica presente no ambiente ecológico, que no caso é a água⁶.

Para fins práticos, a DBO não é medida até a oxidação completa, mas apenas a quantidade ou a taxa de oxigênio que é gasta ou consumida em certo intervalo de tempo, a uma determinada temperatura, na oxidação de uma dada quantidade de amostra¹³.

Em resumo, DBO significa a quantidade de oxigênio consumido bioquimicamente durante certo intervalo de tempo, a uma determinada temperatura e numa dada quantidade de amostra.

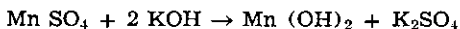
A esse respeito deve-se tecer algumas considerações. Quando todo o oxigênio dissolvido é consumido pelos organismos aeróbicos heterótrofos (principalmente as bactérias e certos protozoários), começam a proliferar as bactérias anaeróbias que prosseguem a digestão da matéria orgânica. Porém utilizam agora oxigênio intramolecular, dando como sub-produtos o metano, mercaptanas, etc., como já foi dito.

A digestão anaeróbica, que se dá após o oxigênio ter sido totalmente consumido, praticamente não influi na demanda bioquímica de oxigênio, pois o oxigênio necessário à oxidação do material orgânico provém do oxigênio combinado de um composto qualquer.

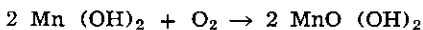
3. TÉCNICA DE ANÁLISE

Uma das técnicas utilizadas com bastante frequência consiste na determinação da DBO através de medida da quantidade de oxigênio dissolvido antes e após 5 dias de incubação da amostra¹³, à temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 0,5$. Esta determinação é efetuada de acordo com o seguinte processo¹¹:

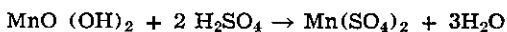
a) Adiciona-se à amostra, sulfato de manganês II, e reativo alcalino de Iodeto de Potássio, ocorrendo então a reação:



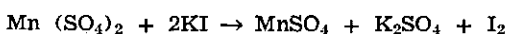
b) O Hidróxido de Manganês II formado reage com o oxigênio dissolvido formando:



c) A seguir adiciona-se H_2SO_4 para solubilizar o precipitado

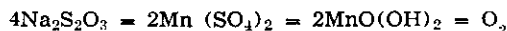
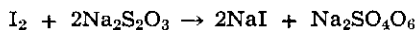


d) O sulfato mangânico formado na presença de iodeto (iodeto existente no reativo Azida Alcalino de Iodeto de Potássio) libera iodo:



e) O iodo (que é estequiometricamente equivalente ao oxigênio dissolvido da amostra) é

titulado com tiosulfato de sódio padrão, empregando-se o amido como indicador:



Para a determinação do oxigênio dissolvido e demanda bioquímica de oxigênio existem ainda outras técnicas que poderiam ser mencionadas, tais como: método eletroquímico, através do Polarógrafo¹⁷, método físico-químico por meio dos manômetros, como os de Warburg^{5, 7 e 8} ou o de Sierp¹⁸.

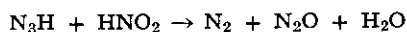
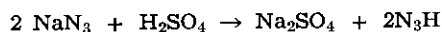
Existem ainda aparelhos instrumentais para determinação quantitativa do oxigênio dissolvido (OD), que já estão sendo utilizados pelo CETESB, São Paulo.

4. INTERFERENTES NA DETERMINAÇÃO DA DBO

Na técnica de determinação mencionada, com excessão do reagente utilizado na titulação final, todos os outros estão em excesso, e dessa maneira a presença de interferentes pode afetar seriamente o resultado³.

Os interferentes oxidantes, agindo do mesmo modo que o oxigênio dissolvido, aumentam o resultado, enquanto que os interferentes redutores, podendo inibir a oxidação do hidróxido de manganês II ou ainda, reduzindo o iodo livre, podem levar a um resultado baixo.

Na eliminação de nitritos, o método de Winkler modificado por Alsterberg,^{2, 14 e 19} consiste na incorporação de Azida Sódica (NaN_3) no Reativo Alcalino Iodeto, havendo então a seguinte reação:



O ferro ferroso reduz o iodo livre, causando interferência negativa. A adição de fluoreto de potássio possibilita a formação de um complexo com o Fe^{++} , eliminando assim a interferência.

Em esgotos domésticos e resíduos industriais, certa quantidade da matéria orgânica presente pode sofrer hidrólise quando em alto pH. Esse fato acarreta a remoção de parte do oxigênio dissolvido, que poderá ser consumido durante a acidificação para liberação de iodo. Todavia, a hidrólise e a demanda de iodo dependem do fator tempo, e portanto não ocorrem instantaneamente²⁰.

Na prática o efeito das interferências é reduzido, efetuando-se as operações com a máxima rapidez possível. Diminui-se assim o período no qual a matéria orgânica permanece em alto pH, e ainda aquele no qual o iodo livre está presente.

O tempo requerido para a degradação biológica da matéria orgânica é variável e depende do tipo de material que se encontra na amostra.

Foi estabelecido como período padrão o tempo de 5 dias (baseado em dados experimentais obtidos na Inglaterra), para determinação da DBO. Nos primeiros dias ocorre o maior consumo de oxigênio, o que significa haver oxidação imediata da maior parte dos compostos orgânicos, pelo menos teoricamente. Assim, quando se está a grandes distâncias do laboratório é aconselhável conservar as amostras em baixa temperatura, para diminuir a ação bacteriana.

A temperatura quando muito baixa, causa inatividade das enzimas, mas em caráter reversível. O inverso, acima de 60°C aproximadamente, causa inatividade irreversível.

Na determinação da DBO, a incubação é feita à temperatura de 20°C \pm 0,5, considerada como sendo a temperatura média das águas de um rio em exame.

O máximo de ação das enzimas responsáveis pela oxidação bioquímica da matéria orgânica está na faixa de pH 6,6 - 8,3. O acerto ou não de pH depende da finalidade para a qual a análise está sendo feita. Será conveniente o acerto de pH neutro se a medida da DBO estiver sendo empregada como um parâmetro que indicará o grau de poluição orgânica, uma vez que se pode obter assim o valor da DBO, e portanto da concentração de matéria orgânica.

Quando se pretende avaliar a eficiência de um tratamento biológico por exemplo, não é aconselhável a correção de pH, para que se possa obter o real valor da DBO, isto é, das reais condições em que está se realizando o tratamento.

Por outro lado, foi verificado que, para ocorrer uma oxidação normal, é imperioso haver no substrato a presença de sais minerais.

A ausência ou deficiência no teor adequado de sais como o de nitrogênio, fósforo e outros, leva à obtenção de um baixo valor da DBO, não dando idéia do teor mais preciso da quantidade de matéria orgânica.

Em alguns despejos industriais, a adição de nutrientes, como o N e o P, aumenta significativamente a eficiência da DBO¹².

A adição ou não de macro e micronutrientes depende da finalidade para a qual o teste de DBO está sendo efetuado. Quando é visada a determinação de poluentes orgânicos, a adição de nutrientes é conveniente, pois a deficiência ou ausência, poderia acarretar uma DBO menor. No entanto, se a avaliação é feita para conhecimento da eficiência de um tratamento biológico não é aconselhável a adição de sais porque haverá alteração das condições em que se realiza o tratamento¹⁰.

No processo bioquímico oxidativo a participação das bactérias e certos protozoários desempenha papel importante na velocidade e no grau de oxidação da matéria orgânica.

Na determinação da DBO é essencial que os microrganismos presentes na amostra durante a incubação sejam semelhantes aos existentes na água em condições normais. Os esgotos e as águas superficiais contêm sua própria biota. Porém, muitos despejos industriais são «pobres» microbiologicamente, e daí a razão pela qual as amostras devam ser semeadas com microrganismos antes que se dê início à incubação.

A seleção da semente é um requisito primordial para uma precisa determinação da DBO.

Costuma-se proceder a uma semeadura de bacilos do grupo coliforme fecal, levando-se em consideração que as amostras entrarão em contato com o esgoto doméstico. Todo organismo apresenta uma adaptação ao meio em que vive. Assim, quando novos despejos industriais são lançados a um curso d'água, há a possibilidade de surgirem novas raças de bactérias adaptadas, a partir de mutantes que sempre existem dentro de qualquer população.

O tipo de semente requerido depende da qualidade do substrato. Dessa maneira, a semeadura pode apresentar origens diferentes¹¹.

O esgoto envelhecido é a semente utilizada para amostras que apresentem composição química semelhante ao esgoto doméstico. Esta é armazenada à temperatura de 20°C durante aproximadamente 24 horas. Durante esse período, os organismos típicos do esgoto fresco são substituídos por uma população representativa do período de oxidação.

As águas do rio oferecem também excelente fonte de semente para a determinação da DBO. Devido à aclimação dos organismos presentes após a descarga de despejos, sementes selecionadas podem produzir altíssimo valor da DBO.

Muitas vezes, em virtude do tipo de despejo industrial, é necessário o desenvolvimento de uma cultura complexa que possa oxidar o material orgânico.

Isso pode ser conseguido tendo-se inicialmente um grande número de microrganismos provenientes do esgoto, por exemplo. A seguir, vai se adicionando gradualmente à cultura quantidades crescentes do despejo, até que se obtenha organismos especialmente adaptados para utilizar a matéria componente do referido despejo industrial.

Por esse processo, embora seja uma tarefa extremamente difícil, poderá também ser conseguida a seleção de sementes necessárias ao tratamento biológico de um determinado tipo de despejo.

5. RELAÇÕES EXISTENTES ENTRE OD, DQO e DBO

O oxigênio dissolvido, a demanda química e a bioquímica de oxigênio são parâmetros utilizados para a medida de poluentes orgânicos em uma amostra líquida.

O teste da demanda química de oxigênio — DQO, ou o de oxigênio consumido — OC torna-se necessário por uma série de razões, tais como:

- comparativamente, a oxidação química é mais rápida em relação à oxidação-biológica;
- a oxidação química não está sujeita a muitas variáveis, como por ex.: toxidez, sementeira, temperatura, etc., que podem ocorrer em um sistema biológico;
- o processo químico, além de menor período de tempo, requer equipamento menos oneroso^{9, 16}.

Este teste é utilizado também como indicador da diluição requerida para a amostra, a fim de se efetuar uma análise posterior da DBO.

Na Inglaterra a determinação do oxigênio consumido em uma amostra é efetuada em solução N/80 em $KMnO_4$ com período de aquecimento de 3 minutos a 4 horas¹¹.

Os valores encontrados para essa determinação podem variar com os fatores tempo, temperatura, natureza e concentração do reagente, e natureza do poluente.

Usualmente a análise é feita conservando-se a amostra na temperatura de 27°C. O teste de 3 minutos mede a demanda imediata de oxigênio necessária à oxidação de toda a matéria inorgânica, bem como da matéria orgânica facilmente oxidável. O teste de 4 horas, possibilita estabelecer uma medida aproximada da quantidade de matéria orgânica.

O teste da DBO é necessário quando os compostos não são oxidáveis por reagentes químicos, como por exemplo os acetatos e alguns ácidos graxos. Analogamente, a determinação da DQO é necessária, quando existe celulose, hidrocarbonetos, detergentes sintéticos e outras substâncias que resistam às oxidações biológicas.

Para que se possa estabelecer uma relação fixa entre a Demanda Bioquímica de Oxigênio e a Demanda Química de Oxigênio¹, é preciso que ambos os parâmetros fiquem caracterizados em uma amostra particular. Vários casos podem ser encontrados.

A relação poderá ser estabelecida se a amostra for composta principalmente de substâncias passíveis de oxidação por ambos os processos (Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio). Porém, se na amostra houver predominância de matéria que possa sofrer somente oxidação química, os valores da DQO serão maiores do que a DBO. Esse fato ocorre com os despejos de in-

dústrias têxteis e de fábricas de papel que contêm grande concentração de celulose.

Em amostras compostas de matéria orgânica sobre a qual somente haja ação oxidativa biológica, a DBO é maior do que a DQO. Em águas provenientes das destilarias de álcool e aguardente, e refinarias de cana de açúcar há ocorrência desse fato.

Por outro lado, amostras que contenham tóxicos, sejam orgânicos ou inorgânicos, poderão ter eliminada ou inibida a ação bacteriana, e consequentemente apresentar baixos valores de DBO. Nesse caso, as determinações são falhas, não se podendo prever a faixa de DBO a partir dos valores determinados na análise da DQO.

A utilização de bons oxidantes e variações no procedimento da análise têm sido recomendadas, não havendo ainda todavia se obtido resultados práticos satisfatórios. Por exemplo, a utilização de:

- $Cu(SO_4)_2$ não convém, pois não é oxidante forte;
- KIO_3 é de controle difícil e requer muito tempo de operação;
- $KMnO_4$ — os resultados obtidos dependem da concentração, do tempo e da temperatura;
- $K_2Cr_2O_7$ é um forte oxidante e o que mais satisfaz às condições, sendo portanto aceito para o procedimento standard¹⁹.

Por outro lado, sabe-se que soluções de igual normalidade fornecem a mesma quantidade de oxigênio. Todavia, observa-se que, ao oxidar uma determinada quantidade de substância, a relação entre o oxigênio absorvido de um oxidante (A) 0,08N e o oxigênio absorvido de um oxidante (B) 0,08N difere na unidade. Dependendo da constituição química do poluente, há uma facilidade maior ou menor para que este seja atacado.

No estudo de esgotos domésticos¹¹ foi verificado que na maioria dos casos a relação entre o oxigênio absorvido quando se utiliza solução de $KMnO_4$ N/8 a 27°C e 4 horas, e oxigênio absorvido quando é utilizada a mesma solução N/80, a mesma temperatura e 4 horas, é igual a 1,6.

Entretanto, observa-se na prática que em menor escala ocorrem valores entre 1,15 a 1,6.

Nos Estados Unidos é dada preferência ao uso de $K_2Cr_2O_7$ para verificar o consumo de oxigênio, sendo o teste chamado DQO (Consumo de Oxigênio Dissolvido ou Demanda Química de Oxigênio).

6. RESULTADOS DE LABORATÓRIO

Para verificação dos fatos acima mencionados foram por nós realizadas algumas experiências no laboratório. Dissolve-se por exemplo 4 g de dextrose em um litro de água. Analiticamente tem-se os seguintes resultados:

Reagente	Normalidade	Tempo (min)	Oxigênio Consumido a quente (g/l)	Temperatura da titulação * °C
KMnO ₄	N/8	30	2,06	≈ 60
KMnO ₄	N/80	30	1,76	≈ 60
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,25 N	90	3,81	Após a digestão aproximadamente 100

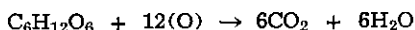
* O uso do oxalato de amônio como reagente exige titulação à temperatura de ± 60°C.

7. CONCLUSÕES

Através dos resultados conclui-se que:

- a relação $\frac{\text{KMnO}_4 \text{ N/80}}{\text{KMnO}_4 \text{ N/80}} = \frac{2,06}{1,76} = 1,16$
- à temperatura constante de 60°C e, aumentando a concentração do reagente, obtêm-se maiores valores de oxigênio consumido;
- observa-se também que o valor obtido utilizando-se K₂C₂O₇, 0,25 é bastante elevado em relação ao KMnO₄, e também o que mais se aproxima do valor teórico abaixo mencionado, quando utiliza-se o procedimento padrão.

Para a experiência realizada, o valor teórico esperado seria de 4,26 g de oxigênio por litro:



Sendo os pesos moleculares 180 da dextrose e 32 do oxigênio, ter-se-ia 180 gramas de dextrose reagindo com 192 g de oxigênio. Assim sendo, 4 g de dextrose reagiriam com Xg de oxigênio, obtendo-se X = 4,26 g.

BIBLIOGRAFIA

- BELLINGER, D. G. & R. J. LISHKA — "Reability and Precision of BOD and COD Determinations", *Journal Water Pollution Control Fed.* 34:470-474, 1962.
- BARNETT, G. R. & E. HERWITZ — "The Use of Sodium Azide in the Winkler Method for the Determination of Dissolved Oxygen", *Sewage Works Journal*, 11, 1939.
- BATTA, G. & E. LECLERC — "The Organic Matter Content and the Biological Oxygen Demand of Polluted Waters". *Ind. Chim. Belge* 10: 85-93, 1939.
- BRANCO, S. M. — "Elementos de Biologia Geral e Hidrobiologia Sanitária", *Fac. Hig. Saúde Públ. Univ. S. Paulo* 1-69, 1965 (mimeografado).
- CALDWELL, D. H. & W. F. LANGELIER — "Manometric Measurements of the BOD of Sewage". *Sewage Works Journal* 20:202-218, 1958.
- DAIREAUX, C. F. — "The Significance of Biochemical Oxygen Demand". *Bol. Obras Sant. Nación B. Aires* 5:256-259, 1941.
- DILLINGHAM, E. Q.; D. T. KNUTH & G. E. WESSMAN — "A Manometric Method for Rapid Practical Determination of Biochemical Oxygen Demand". *Inst. Paper Chem. App. Wis., TAPPI* 41:321-333, 1958.
- GELLMAN, F. & H. HEUKELEBIAN — "Studies of Biochemical Oxidation by Direct Methods. Effect of Various Seed Materials on Rates of Oxidation of Industrial Wastes and Organic Compounds". *Sewage Indust. Wastes* 23:1267-1281, 1951.
- GEORGE, C.; BORDEN JR. & I. WOODCOK — "Reseeding Bod Bottles". *TAPPI* 32:506-516, 1949.
- KAUFMAN, L. — "The BOD-COD Relationship in a Treated Industrial Effluent". *Water Sewage Works* 101:362-365, 1954.
- KLEIN, L. — *Aspects of the River Pollution*, 1957.
- LEA, W. L. & M. S. NICHOLS — "Influence of Phosphorus and Nitrogen on Biochemical Oxygen Demand". *Sewage Works Journal* 9:34-40, 1937.
- McGOWAN, G., C. C. FRYE & G. B. KERSHAW — "Determination of Dissolved Oxygen Absorption in 5 Days". *8th Report of Royal Commission on Sewage Disposal*, London 2:93-99, 1913.
- PLACAK, O. R. & C. C. RUCKHOFT — "Determination of Biochemical Oxygen Demand. Comparative Study of Azide and Rideal-Stewart Modification of Winkler Method". *Ind. Engng. Chem. (Anal.)* 13:12-15, 1941.
- PLACAK, O. R.; RUCKHOFT, C. C. & SNAPP, R. G. — "Copper and Chromate Ions in Sewage Dilutions. Effect on Biochemical Oxygen Demand". *Ind. Eng. Chem.* 41:2238-2241, 1949.
- RHAME, G. A. — "Determination of BOD Values by Chemical Oxidation", *Water Sewage Works* 94(5):192-194, 1947.
- ROSENTHAL, B. L. & DONLAN, R. L. — "Polarographic Determination of DBO". *Sanitalbs* 3(2):7-12, 1955.
- SIERP, F. — "A New Method for Determining DBO". *Ind. Eng. Chem. (Ind.)* 20:247, 1928.
- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 11.^a ed. 626 pp., 1960, APHA, AWWA, WPCF, New York.
- SWOPE, H. G. & K. MARITA — "Effect of Organic Compounds on Biochemical Oxygen Demand". *Sewage Ind. Waste Eng.* 21:467-468, 1950.