

III SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
(SILUBESA)

TEMA 3

SISTEMAS DE TRATAMENTO DE DESPEJOS INDUSTRIAIS

AÇÃO DOS METAIS PESADOS SOBRE OS PROCESSOS BIOLÓGICOS DE TRATA-
MENTO: INFLUÊNCIA NA DBO

JURANDYR POVINELLI

Professor da Escola de Engenharia de S.Carlos - USP
São Carlos (SP)
BRASIL

1 - INTRODUÇÃO

Embora criticada por muitos, a Demanda Bioquímica de Oxigênio continua sendo um dos parâmetros mais empregados na Engenharia Sanitária.

De uma forma simplificada, porém precisa, BRANCO e ROCHA^[4] conceituam este importante parâmetro como sendo a quantidade de oxigênio necessária à total estabilização de determinada quantidade de matéria orgânica sujeita à decomposição bioquímica.

Trata-se portanto de um fenômeno de decomposição de uma determinada quantidade de matéria orgânica (substrato) sob a ação de microrganismos onde entram em cena todos os seus mecanismos enzimáticos e as possíveis interferências a que possam estar sujeitos.

Uma dessas perturbações, é provocada pela ação dos metais pesados, podendo levar o consumo de oxigênio a níveis tão baixos, que os processos de fixação de energia por parte dos microrganismos, pode ser levado a um estado de desativação total, desaparecendo com isto a possibilidade de vida entre estes seres.

De acordo com BERKÜN^[3], embora alguns pesquisadores investigaram os efeitos de alguns compostos inorgânicos metálicos sobre a DBO, nenhum ou pouco esforço tem sido dispendido para estudar comparativamente o efeito dessas substâncias com o crescimento das bactérias. Vários autores desenvolveram trabalhos excelentes, porém sempre relacionando-os à DBO ou à DQO somente.

Um levantamento dos trabalhos publicados sobre a influência de metais pesados, sobre a DBO, mostra que a partir de 1950 iniciou-se um movimento junto ao Comitê responsável pelo "Review of Literature on Toxic Materials" da

Revista Sewage and Industrial Wastes, pela organização do material publicado, e incentivo a pesquisas nesta área. Formou-se um Sub-Comitê que iniciou então uma série de estudos e pesquisas visando esclarecer as dúvidas sobre esta importante influência sobre a DBO.

Assim, INGOLS e KIRKPATRICK^[8] estudaram a toxicidade do cromo usando as técnicas de diluição, manométrica e anaeróbia e concluíram que o nível tóxico do cromo é controlado por vários fatores, incluindo a presença ou ausência de oxigênio, a valência do cromo, o tipo de organismo (autótrofo ou heterótrofo) e a quantidade de matéria orgânica presente (taxa de metabolismo).

Os procedimentos de diluição e manométrico são os usados até hoje, porém o anaeróbio foi desenvolvido por INGOLS, onde o oxigênio necessário ao processo de respiração das bactérias é fornecido na forma combinada, através de nitratos.

Os resultados para Cr^{+6} e Cr^{+3} estão registrados na Figura 1.

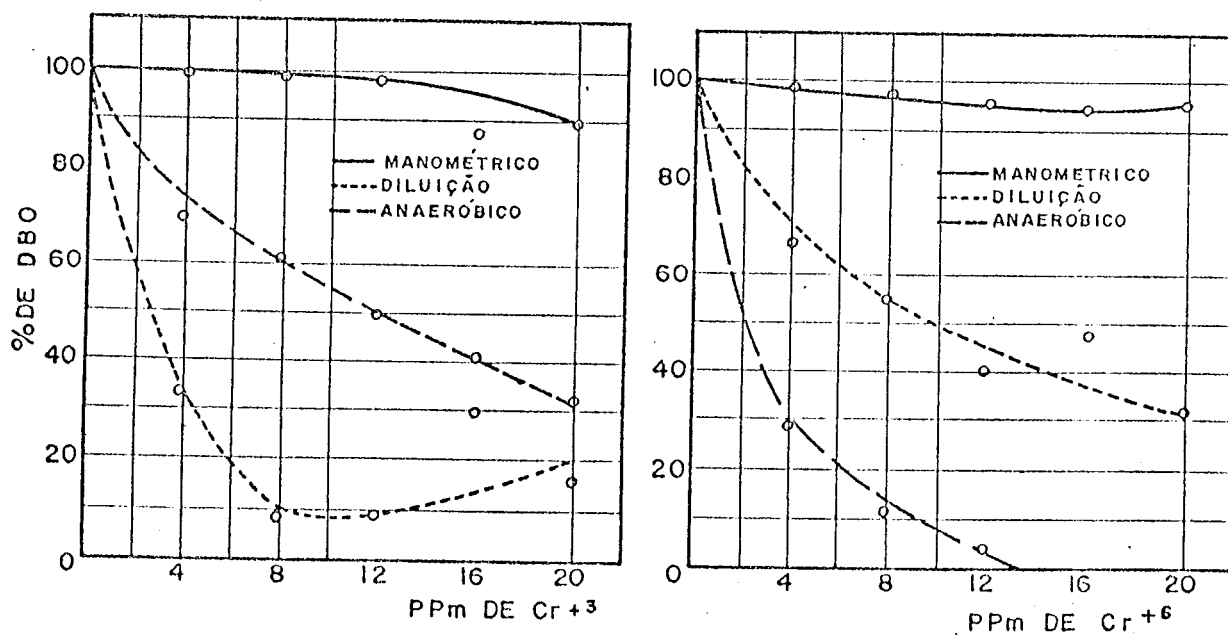


FIG. 1 - Interferência de cromo (VI) e (III) nos valores da DBO. FONTE: INGOLS e KIRKPATRICK [8].

O Sub-Comitê sobre Toxicidade de Resíduos Industriais, citado anteriormente, publicou de 1954 a 1956 estudos sobre a toxicidade de vários íons, no teste da DBO diluída com esgoto. Os trabalhos foram preparados por Ingols, para o RESEARCH COMMITTEE [12][13], onde foram estudados os íons Hg, Cr(III), Cr(VI), Cu e Zn, com dados obtidos de várias organizações nos E.U.A., para eliminar qualquer erro constante que possa ocorrer em um laboratório de rotina.

Como metodologia, foi preparado um frasco de controle e a amostra mais as quantidades determinadas de agentes tóxicos, foram adicionados em outros frascos. A DBO medida foi a padrão de 5 dias a 20°C.

A Figura 2 apresenta a média dos dados coletados de 58 jornadas de análises para amostras contendo Hg_2O_2 e 20 jornadas para $Cr_2(SO_4)_3$ e Na_2CrO_2 . Pode-se observar que o cromo é muito menos tóxico que o mercúrio, sendo o Cr^{+3} mais tóxico que o Cr^{+6} na faixa de 1 a 10 mg/l.

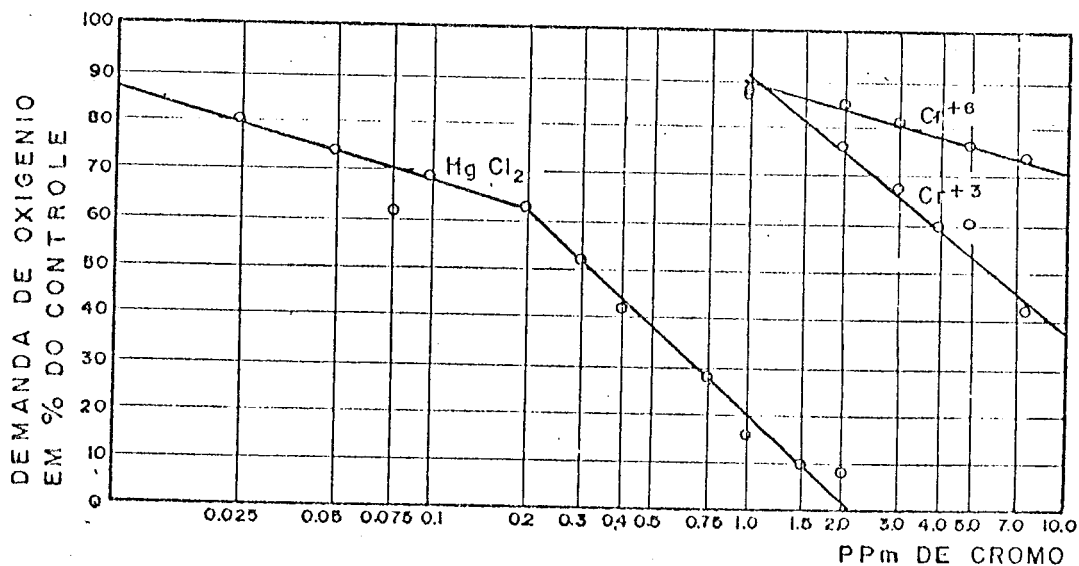


FIG. 2 - Valores de redução na DBO para Mercúrio e Cromo.

FONTE: RESEARCH COMMITTEE [12]

A toxicidade para os íons de cobre e zinco através de 25 testes encontram-se registrada na Figura 3.

Em pH baixo, suficiente para dissolver o fosfato de cobre, todos os valores de toxicidade aumentaram. Altas concentrações de sulfato de cobre, mesmo na presença de precipitados de fosfato de cobre, mostraram aumentos na toxicidade, podendo isto ser provocado pelo decréscimo de pH em altas concentrações.

Uma situação similar desenvolveu-se para concentrações de zinco maiores que 5ppm. Os dados de zinco ocorrem em dois grupos: um pequeno grupo de pesquisadores obtiveram dados muito pequenos de toxicidade, outro grupo obteve dados mostrando uma toxicidade levemente maior que a média dos valores publicados.

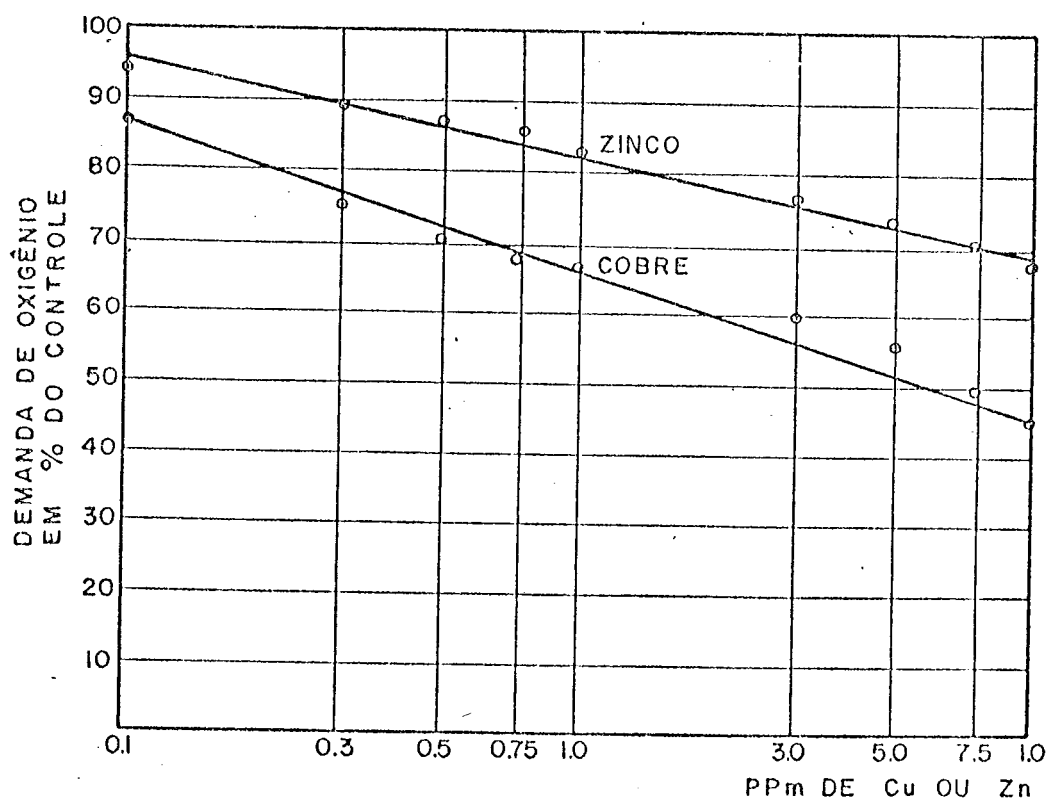


FIG. 3 - Toxicidade provocada por Cobre e Zinco.

FONTE: RESEARCH COMMITTEE [13]

HEUKELEKIAN e GELLMAN^[7] estudaram o efeito de vários metais pesados sobre a DBO de esgoto em vários intervalos de tempo, estando os resultados indicados na Tabela 1.

Concluíram que baixas concentrações de metal produziram um pequeno efeito tóxico inicial, o qual tornou-se mais pronunciado em direção ao final do período de oxidação de 5 dias. Este decréscimo na DBO de 5 dias pode ser causado pela remoção de matéria oxidável por meio da coagulação química. Com o aumento da concentração do íon metálico há um retardamento inicial da DBO, que pode estender-se por vários dias, seguido por um período de recuperação onde a taxa de oxidação pode ser maior que a da amostra de controle durante o primeiro dia de oxidação. Isto é seguido por um nivelamento da oxidação para cerca de 65% da DBO de 5 dias do controle.

A Tabela 2 mostra a porcentagem de retardo de utilização de oxigênio após 1 e 5 dias e as concentrações para esta redução.

Por esta tabela pode-se ter a seguinte ordem decrescente de toxicidade para os metais ensaiados:

Para 1 dia: Ni > Cu > Co > Cd > Zn > Cr⁺³ > Cr⁺⁶

Para 5 dias: Ni > Cu > Co > Cd > Cr > Zn⁺³ > Cr⁺⁶

Em cada caso a concentração do íon metálico adicionado necessário para obter um particular grau de redução da oxidação aumenta com o aumento do intervalo de tempo. Assim, para o níquel, 3ppm foram suficientes para provocar uma redução de 50% da utilização de oxigênio para 1 dia, enquanto 15ppm foram exigidos para o mesmo grau de redução em 5 dias.

Para verificar a influência do pH do substrato, um estudo foi também desenvolvido pelos dois pesquisadores

TABELA 1 - EFEITOS DE CONCENTRAÇÕES DE METAIS PESADOS NA DBO (Valores expressos como porcentagem da DBO₅ do controle).

TEMPO d	CONCENTRAÇÃO DE ZINCO ppm							CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO ppm					
	0	5	10	25	50	75	100	0	5	10	25	50	75
1	59	50	45	33	8	5	5	57	46	32	8	4	4
1,25	65	58	58	51	35	12	6	63	56	51	31	4	4
2	85	66	67	60	53	46	29	80	63	61	58	4	4
3	96	77	77	67	61	57	49	90	70	67	68	22	4
4	98	85	85	73	68	63	56	96	77	73	66	48	6
5	100	88	88	76	72	65	60	100	84	78	67	61	8
	CONCENTRAÇÃO DE COBRE ppm							CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL ppm					
	0	1	2,5	5	10	25	50	0	5	10	25	50	
1	59	54	39	6	3	3	5	57	8	8	8	5	
1,25	65	59	54	33	10	4	5	63	23	11	8	5	
2	85	64	62	57	51	33	5	80	62	48	8	5	
3	96	70	67	64	61	56	5	90	70	61	8	5	
4	98	75	70	66	64	62	5	96	74	65	8	5	
5	100	78	72	68	68	66	5	100	76	68	8	5	
	CONCENTRAÇÃO DE CROMO (VI) ppm						CONCENTRAÇÃO DE COBALTO ppm						
	0	10	25	50	75	100	0	5	10	25	50		
0,75	45	40	32	26	18	12	48	18	8	4	5		
1	55	49	50	43	39	34	56	30	17	5	5		
2	79	68	62	56	56	56	80	56	47	8	6		
3	87	84	67	61	61	61	89	64	56	25	5		
4	94	90	81	71	65	64	95	70	60	42	5		
5	100	97	90	85	70	67	100	76	64	50	6		
	CONCENTRAÇÃO DE CROMO (III) ppm												
	0	10	25	50	75								
	56	55	20	18	18								
	82	81	47	34	18								
	92	90	72	58	18								
	97	97	81	67	18								
	100	100	86	73	18								

FONTE: HEUKELEKIAN e GELLMAN [7]

TABELA 2 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO METAL ADICIONADO REQUERIDA PARA PRODUZIR 10, 50 E 90% DE REDUÇÃO NA DBO DE ESGOTO DOMÉSTICO.
(Resultados dados em ppm)

ÍON DO METAL ADICIONADO	REDUÇÃO NA DBO (%)					
	10%		50%		90%	
	1d	5d	1d	5d	1d	5d
Cobre	1	1	3	35	5	45
Níquel	1	1	3	15	5	25
Zinco	3	3	30	62,5	60	100
Cádmio	3	3	10	55	35	75
Cromo (III)	12,5	20	17,5	62,5	100	100
Cromo (VI)	10	25	100	100	100	100
Cobalto	1	1	5	-	20	42,5

FONTE: HEUKELEKIAN e GELLMAN [7]

e os dados obtidos estão nas Tabelas 3 e 4 para cobre e cromo(III). Em ambas as tabelas observa-se que as variações na toxicidade são de natureza química.

Para explicar a variação nos efeitos tóxicos produzidos por uma determinada concentração de cobre em diferentes valores de pH, foi efetuado um estudo da solubilidade do cobre na faixa de pH de 4 a 8, cujos dados estão demonstrados na Tabela 5.

Há uma direta correlação entre a faixa de pH para a toxicidade do cobre e a sua solubilidade, sugerindo que a explicação para o aumento do efeito tóxico produzido por uma determinada dosagem de cobre, em valores baixos de pH é devido à maior solubilidade do cobre nestas condições. Como o pH foi crescendo de 4 a 8, houve um decréscimo na

TABELA 3 - EFEITO DO pH INICIAL NA TOXICIDADE DE 25 E 50ppm DE COBRE ADICIONADO A ESGOTO DOMÉSTICO

TEMPO DIAS	CONTROLE		25 ppm DE COBRE				50 ppm DE COBRE			
	pH5	pH7	pH5	pH6	pH7	pH8	pH5	pH6	pH7	pH8
1	60	55	7	5	2	1	7	4	2	1
2	83	75	7	14	40	44	7	6	4	10
3	95	89	7	38	50	55	8	30	28	47
4	101	96	8	54	60	58	8	41	45	55
5	105	100	16	60	62	60	8	52	53	59
6	109	103	42	65	65	63	8	59	59	61

- Expressos como porcentagem da demanda exercida em 5 dias do controle com DBO₅ de 245ppm.

FONTE: HEUKELEKIAN e GELLMAN [7]

TABELA 4 - EFEITO DO pH INICIAL NA TOXICIDADE DE 25 E 75ppm DE CROMO(III) ADICIONADOS A ESGOTO DOMÉSTICO

TEMPO DIAS	CONTROLE	25ppm DE CROMO(III)				75ppm DE CROMO(III)			
	pH7	pH5	pH6	pH7	pH8	pH5	pH6	pH7	pH8
1	54	9	0	19	30	20	14	12	10
2	76	10	16	49	52	18	13	45	43
3	88	11	20	62	66	18	13	55	58
4	95	27	23	69	73	17	12	64	65
5	100	37	25	74	78	18	13	80	71

- Expressos como porcentagem da demanda exercida de 5 dias do controle com DBO₅ de 150ppm.

FONTE: HEUKELEKIAN E GELMAN [7]

TABELA 5 - SOLUBILIDADE DO COBRE EM ESGOTO A VÁRIOS pHs

pH AJUSTADO	SOLUBILIDADE DO COBRE	
	CONCENTRAÇÃO INICIAL 100 ppm	CONCENTRAÇÃO INICIAL 20 ppm
4	100	20
5	85	15
6	43	5,5
7	10	5,5
8	3	5,2

FONTE: HEUKELEKIAN E GELLMAN [7]

toxicidade das concentrações dadas de cobre e cromo(III). Cada metal mostra uma faixa específica de pH, onde houve uma rápida mudança no efeito tóxico produzido, e no caso do cobre esta faixa (pH 5 a 6,5) coincidiu com a faixa onde houve uma rápida mudança na sua solubilidade.

MALANEY et alii [9] estudaram a influência de íons metálicos na atividade microbiana em uma instalação piloto utilizando um método experimental baseado no respirometro de Warburg para prever os efeitos dos íons Cr^{+6} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} e Cd^{+2} nas unidades de tratamento biológico aeróbio.

Os resultados dos experimentos serão ilustrados através de figuras.

Assim, a Figura 4 mostra o consumo de oxigênio pelos microrganismos semeados nos frascos do respirometro na presença de 0 a 16 mg/l do Cr^{+6} , num tempo de observação de 144 horas (6 dias).

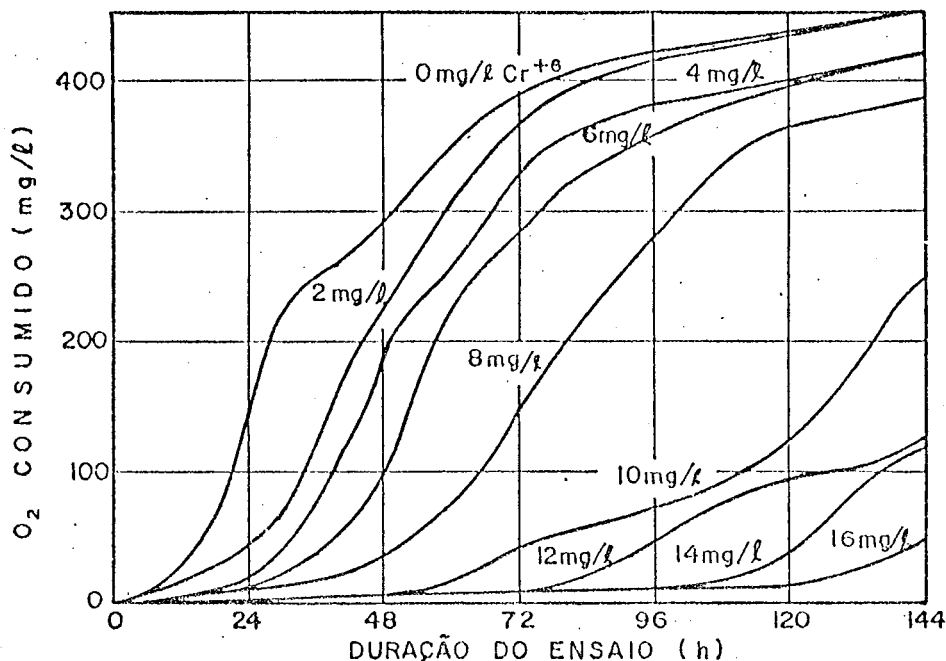


FIG. 4 - Consumo acumulado de oxigênio por microrganismos na presença de várias concentrações de Cr^{+6} .

FONTE: MALANEY et alii [9]

As curvas mostram um "tempo de retardo" antes de um rápido consumo de oxigênio em todas as concentrações estudadas, quando comparadas com o frasco controle, livre do íon de cromo. Contudo, a adaptação dos microrganismos não foi completa nos seis dias, exceto nas concentrações próximas de 2 mg/l, cuja curva aproxima-se da do controle.

A Figura 5 mostra o consumo de oxigênio pelo cobre.

As demais figuras mostram as mesmas características das apresentadas para o cobre e o cromo.

Portanto, não serão apresentadas as curvas para Ni^{+2} , Zn^{+2} e Cd^{+2} por serem idênticas às duas anteriores; no entanto, o cádmio se mostrou o mais tóxico dos íons ensaiados.

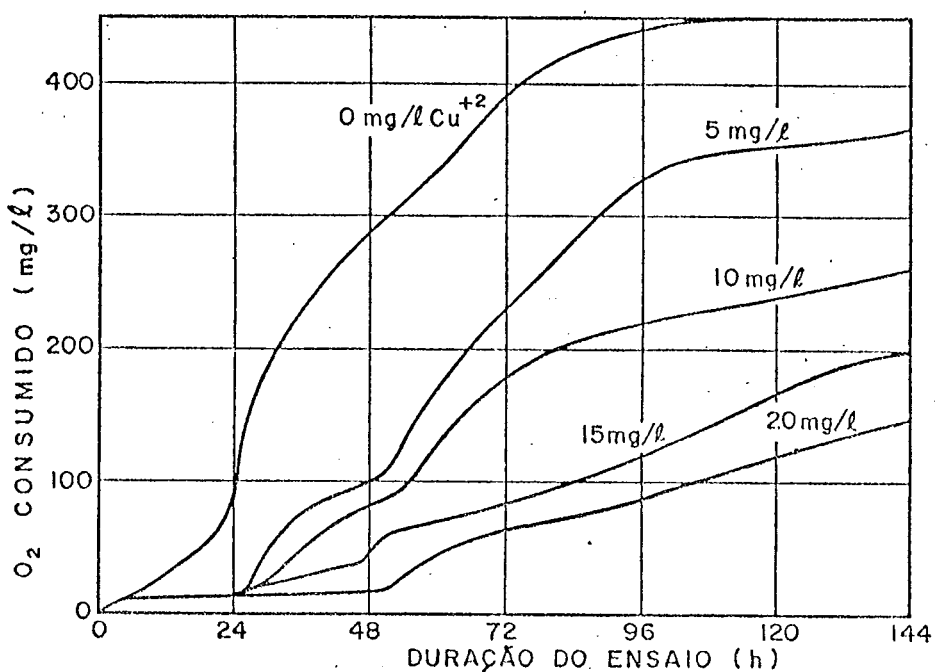


FIG. 5 - Consumo acumulado de oxigênio por microrganismos na presença de várias concentrações de cobre.

FONTE: MALANEY et alii [9]

A capacidade dos microrganismos recuperarem a sua ação de oxidação na presença de íons metálicos, sugeriu que o efeito das cargas de choque dos esgotos industriais de acabamento de metais, por exemplo, pode ser transitório (função da concentração) e não deve produzir danos permanentes no tratamento aeróbio. O caso relatado neste experimento trata da recuperação dos microrganismos na presença de concentrações, por hipótese inalteradas no interior dos frascos de DBO, de íons metálicos. Antes dos experimentos, era esperado um estado permanente de deterioração na atividade microbiana. Aparentemente agentes anti-bacterianos tornam-se menos tóxicos com o aumento do tempo de exposição. Por outro lado, há numerosos exemplos de deteriorações ocorridas no tratamento biológico quando uma carga tóxica era recebida em uma estação de tratamento de esgoto, mas o tratamento recuperava sua eficiência após a

vazão de resíduos tóxicos ser interrompida. MALANEY et alii [9].

ECKENFELDER [5] mostra, através da Figura 5.1.6, o efeito do cobre e do cromo na DBO.

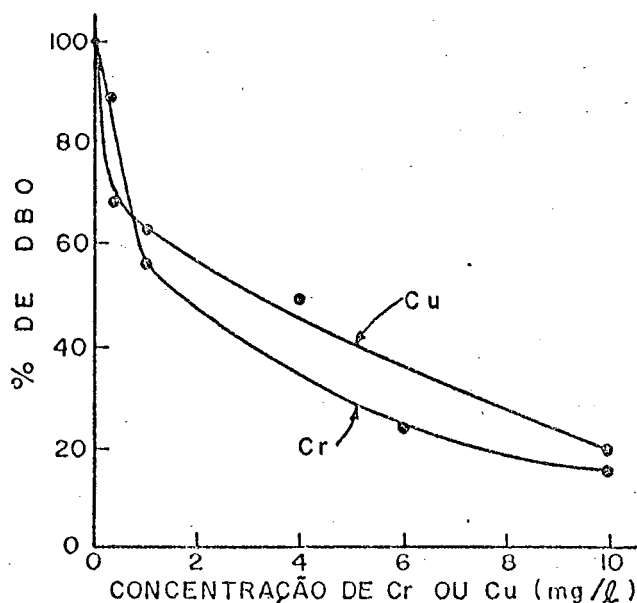


FIG. 6 - Efeito da concentração de cobre e de cromo na DBO.

FONTE: ECKENFELDER [5]

A toxicidade fica evidenciada pelo aumento da DBO com o aumento da diluição da amostra.

SACHA [14] cita estudos sobre a contaminação do Rio Mapocho, que atravessa a cidade de Santiago-Chile e recebe grande parte do esgoto doméstico e industrial da cidade. Entre os resíduos, tem águas residuárias de uma mineração de cobre. A concentração de cobre em alguns trechos atinge 2,5 mg/l.

Supondo-se que a oxidação biológica natural gera culturas adaptadas, o processo biológico que se desenvolve no rio não estaria tão influenciado como o ensaio equivalente no laboratório.

Outro trabalho nesta linha foi desenvolvido por POVINELLI^[11] e os resultados se encontram dispostos na Tabela 6.

TABELA 6 - INIBIÇÃO DA DBO POR METAL PESADO

METAL INOCULADO	CONCENTRAÇÃO DO METAL INOCULADO EM MILIGRAMOS POR LITRO								
	0,0	1,0	2,5	5,0	10,0	25,0	50,0	75,0	100,0
C O B R E	190	96	94	52	28	26	inib.	inib.	inib.
	286	193	166	150	77	63	40	inib.	inib.
	367	226	186	159	82	71	43	inib.	inib.
	327	214	188	159	74	65	40	inib.	inib.
Z I N C O	359	344	302	299	284	249	234	230	224
	220	214	225	197	197	180	160	122	118
	220	154	153	169	174	175	185	166	166
N I Q U E L	390	345	343	331	319	264	150	160	170
	352	342	326	350	352	290	229	190	172
	217	172	172	172	160	118	80	70	52
C R O M O (III)	464	409	409	307	162	190	192	144	176
	229	228	216	198	105	120	93	89	113
	218	217	188	133	104	105	96	80	68
	418	358	316	278	234	228	240	213	201

FONTE: POVINELLI [11]

Os valores encontrados confirmam a existência de um fator inibidor da oxidação biológica, no período de incubação. Esta inibição pode ser de muita importância, especialmente quando se utiliza a DBO de laboratório como parâmetro de projeto, ou mesmo em estudos de verificação de eficiência de processos biológicos de tratamento.

Através de estudo em um respirômetro BERKUN^[3] estudou a influência de metais pesados na DBO e no cresci-

TABELA 7 - EFEITOS DE COMPOSTOS INORGÂNICOS METÁLICOS NOS VALORES DA DBO.

COMPOSTO METÁLICO	CONCENTRAÇÃO (mg/l)	DBO ₅ MÉDIA (mg/l)	EFEITO (%)
Hg ₂ Cl ₂	0	233	0
	1	51	78
	2	33	86
	3	26	89
	5	10	96
	6	0	100
HgSO ₄	0	194	0
	3	92	53
	5	79	59
	7	19	90
	9	0	100
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0	184	0
	10	100	46
	20	92	50
	30	32	82
	40	0	100
K ₂ Cr ₂ O ₇	0	278	0
	3	232	16
	5	185	34
	7	139	50
	10	66	76
	20	25	91
	30	0	100
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0	197	0
	10	170	14
	30	150	24
	50	137	30
	100	113	42
	200	72	64
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	0	233	0
	10	240	-3
	50	243	-4
	100	231	1
	200	210	1
	300	172	26
	400	175	25

FONTE: BERKUN [3]

mento bacteriano, verificando que ambos foram afetados. Os resultados estão registrados na Tabela 7.

Concluiu que em um sistema aerado, o crescimento bacteriano é inibido em cinco dias na presença das seguintes concentrações de compostos inorgânicos metálicos:



O autor pode, através dos dados, propor uma formulação para a DBO nestas condições.

Trabalhando com metionina como substrato e inoculando bactérias e metais pesados, AJMAL et alii^[1] estudaram os efeitos tóxicos nos microrganismos e a redução comparativa da DBO carbonácea por Pb, Bi, Hg e Zn - uranil, individualmente e em combinações de três diferentes concentrações.

As conclusões do trabalho, resumidamente foram as seguintes: "Os metais Pb, Bi, Hg e Zn-uranil, simples e em combinação efetivamente reduzem a DBO da metionina sem afetar a DQO.

O composto Zn-uranil, provou ser mais efetivo na redução da DBO que os outros metais, mas a mistura dos metais provocou uma redução maior. Admitiu-se que Zn-uranil e mistura de metais não permitiram às bactérias crescerem em larga escala e este fenômeno pode em primeiro lugar introduzir uma alta poluição, se estes metais forem lançados nos corpos d'água.

HARTZ et alii^[6] estudaram a redução da DBO por metais pesados trabalhando com água de dureza elevada. Operou sua pesquisa com combinação de metais (10 mg Zn⁺²/l, 1 mg Co⁺²/l e 1 mg Sb⁺²/l) e com uma dureza de 300 mg/l em CaCO₃. O resultado de um destes ensaios está indicado na Figura 7.

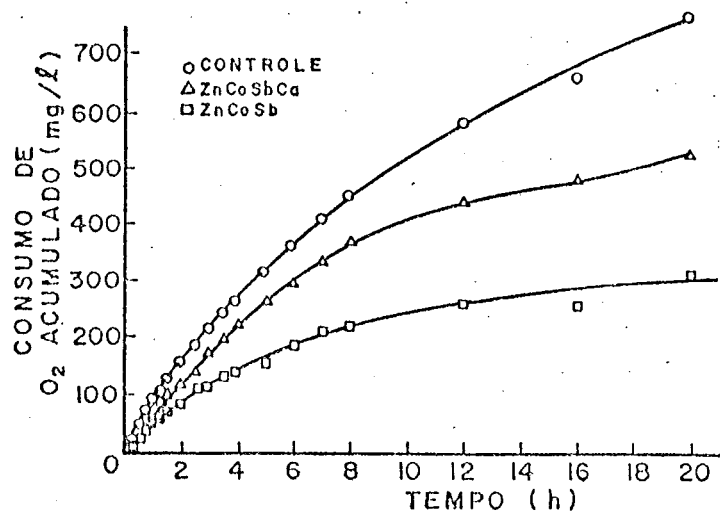


FIG. 7 - Efeito dos metais pesados e da dureza na DBO:

Pela figura, pode-se observar o efeito antagônico produzido pelos cátions Ca^{+2} .

2 - METODOLOGIA EMPREGADA NA VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS METAIS PESADOS NA DBO

Esta etapa foi desenvolvida utilizando-se amostras coletadas junto a um ponto próximo a conjunto habitacional, onde o esgoto pode ser considerado essencialmente doméstico. Com isto procurou-se evitar a introdução de quantidades excessivas de metais, ficando com as concentrações de "background" nos níveis normalmente encontrados em esgotos dessa natureza. As amostras foram esterilizadas com a finalidade de se evitar a contaminação dos operadores.

O processamento era rápido e, tendo em vista resultados de pesquisas obtidos anteriormente pelo autor, optou-se em trabalhar com amostras diluídas usando 3 ml de esgoto, que eram diluídos em frascos de cerca de 300 ml com água de diluição com inóculo, preparada previamente no laboratório.

Os metais foram adicionados na forma de cloreto nas concentrações 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 75,0 e

100 mg/l (como metal), exceto o experimento final para levantamento da curva de DBO, onde se operou com uma única concentração de cobre de 50 mg/l. A escolha do metal com este ânion foi orientada pela bibliografia, e muito mais pelos resultados obtidos em outras pesquisas publicadas (POVINELLI [10][11]).

Todas as determinações foram efetuadas de acordo com os métodos preconizados pelo STANDARD METHODS [2] e os parâmetros levantados foram: DBO, DQO, pH, alcalinidade, sólidos, temperatura, OD, etc.

Para estudo da curva de DBO, bem como no caso anterior, os resultados refletem a média de no mínimo três determinações. Neste caso uma amostra coletada era distribuída entre os frascos necessários, todos em ambar para evitar contribuição fotossintética, e colocados para incubar. Em todas as séries foram mantidos os brancos.

3 - RESULTADOS OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS COM A DBO

Os resultados das oito séries, divididas em grupos de quatro cada uma, se encontram indicados na Tabela 8. Esses valores médios são de DBO 5 dias a 20°C, obtidos pelo Método de Winkler modificado por Alsteberg.

A segunda etapa dos experimentos com DBO visava:

- verificar a persistência do metal pesado (escolhido o cobre por ter sido o mais enérgico agente inibidor);
- traçar as curvas de DBO com e sem a presença do inibidor;
- determinar os parâmetros K_1 , L_0 e assim obter as curvas de DBO para as duas situações, para o mesmo resíduo.

Os resultados apresentados na Tabela 9 mostram os valores da DBO média, medida durante 20 dias, sem

TABELA 8 - DADOS DOS VALORES DE DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO - DBO, COM VÁRIOS METAIS A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE INOCULAÇÃO.

METAL INOCULADO	CONCENTRAÇÃO DO METAL INOCULADO								
	0,0	1,0	2,5	5,0	10,0	25,0	50,0	75,0	100,0
COBRE	238	130	130	102	54	42	INIB	INIB	INIB
	345	222	184	156	76	66	40	INIB	INIB
ZINCO	290	280	262	248	238	220	198	184	172
	210	145	140	148	142	140	136	134	134
NÍQUEL	370	346	332	330	328	278	190	172	168
	210	176	174	172	158	116	84	76	70
CROMO	348	320	312	256	136	132	128	118	126
	316	286	248	204	174	166	152	146	136

INIB = Não houve manifestação da DBO, isto é, o consumo de oxigênio foi zero no período.

TABELA 9 - VALORES MÉDIOS DIÁRIOS DA DBO.

VALORES DIÁRIOS DA DBO (mg/l) - Y			
SEM CONTAMINANTE	COM CONTAMINANTE	SEM CONTAMINANTE	COM CONTAMINANTE
212	12	489	207
284	37	511	208
368	100	535	204
407	129	526	204
400	128	480	241
439	178	572	226
440	193	520	235
484	176	566	264
452	198	536	236
476	201	542	246

adição e adicionando-se 50 mgCu⁺²/ℓ.

A DQO de controle do resíduo era de 910 mg/ℓ.

De posse desses dados e com auxílio da fórmula
ção proposta para uma equação de 1ª ordem, a equação de DBO:

$$Y = L_0 (1 - 10^{-K_1 t}) \quad \dots (1)$$

foi linearizada numa equação do tipo:

$$\gamma = b + at \quad \dots (2)$$

onde:

$$\gamma_i = (t_i/Y_i)^{1/3} \quad i=1,2,\dots,n \text{ (valores diários)} \quad \dots (3)$$

$$a = \frac{K_1 \cdot b \cdot 2,3}{6} \quad \dots (4)$$

$$b = (L_0 \cdot 6 \cdot a)^{-1/2} \quad \dots (5)$$

Com os dados da Tabela 9, obtém-se a Tabela 10 para possibilitar o cálculo dos parâmetros a e b da equação (2).

Assim, aplicando-se as equações de ajuste pelo método dos mínimos quadrados, obteve-se (S/I = sem inibidor, C/I = com inibidor)

$$\begin{array}{l} \text{S/I} \\ \left\{ \begin{array}{l} a = 0,0078 \\ b = 0,187 \end{array} \right. \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{C/I} \\ \left\{ \begin{array}{l} a = 0,0047 \\ b = 0,330 \end{array} \right. \end{array}$$

Os valores de K_1 e L_0 vieram das equações (4) e (5)

$$\begin{array}{l} \text{S/I} \\ \left\{ \begin{array}{l} K_1 = 0,109 \text{ dias}^{-1} \\ L_0 = 611 \text{ mg/ℓ} \end{array} \right. \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{C/I} \\ \left\{ \begin{array}{l} K_1 = 0,037 \text{ dias}^{-1} \\ L_0 = 325 \text{ mg/ℓ} \end{array} \right. \end{array}$$

e as equações finais:

$$S/I \left\{ Y = 611(1-10^{-109t}) \right. \quad \dots (6)$$

$$r^2 = 0,99$$

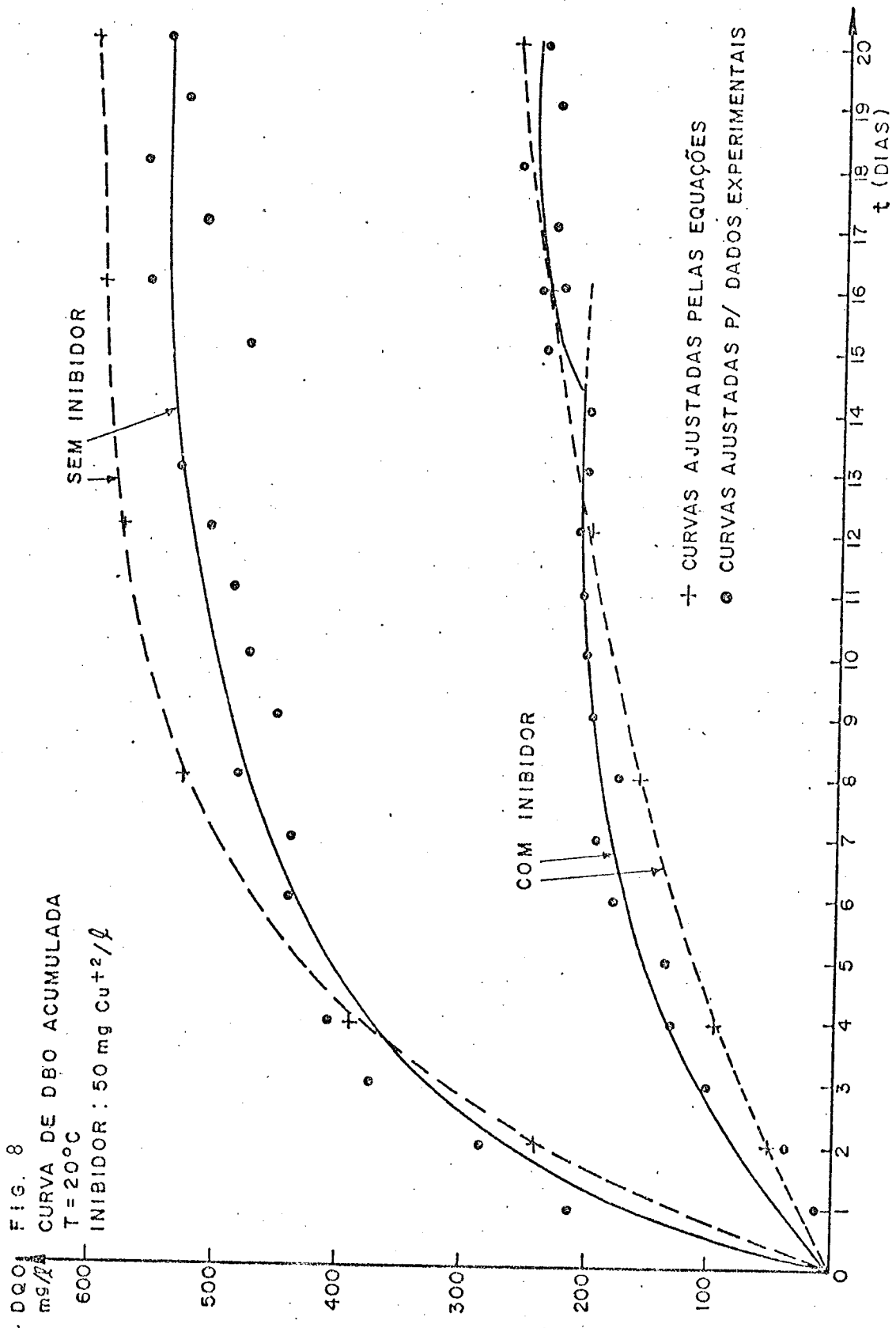
$$C/I \left\{ Y = 325(1-10^{-0,037t}) \right. \quad \dots (7)$$

$$r^2 = 0,78.$$

TABELA 10 - VALORES PARA CÁLCULO DOS PARÂMETROS a, b.
(y = mg/l , t = dias)

SEM METAL INIBIDOR					COM METAL INIBIDOR				
Y_i	t_i	Y_i	$Y_i Y_i$	t_i^2	Y_i	t_i	Y_i	$Y_i Y_i$	t_i^2
212	1	0,168	0,168	1	12	1	0,437	0,437	1
284	2	0,192	0,383	4	37	2	0,378	0,756	4
368	3	0,219	0,658	9	100	3	0,310	0,932	9
407	4	0,214	0,857	16	129	4	0,314	1,256	16
400	5	0,232	1,160	25	128	5	0,339	1,697	25
439	6	0,239	1,434	36	178	6	0,323	1,938	36
440	7	0,251	1,762	49	193	7	0,331	2,317	49
484	8	0,255	2,038	64	176	8	0,357	2,855	64
452	9	0,271	2,439	81	198	9	0,357	3,212	81
476	10	0,276	2,760	100	201	10	0,368	3,678	100
489	11	0,282	3,105	121	207	11	0,376	4,136	121
511	12	0,286	3,436	144	208	12	0,386	4,637	144
535	13	0,289	3,765	169	204	13	0,399	5,193	169
526	14	0,298	4,180	196	204	14	0,409	5,732	196
480	15	0,315	4,724	225	241	15	0,396	5,945	225
572	16	0,303	4,857	256	226	16	0,414	6,619	256
520	17	0,320	5,436	289	235	17	0,417	7,083	289
566	18	0,317	5,703	324	264	18	0,409	7,353	324
536	19	0,328	6,241	361	236	19	0,432	8,204	361
542	20	0,333	6,658	400	246	20	0,433	8,664	400
Σ	210	5,388	61,764	2870	Σ	210	7,587	82,644	2870

Com o auxílio da Tabela 9 e atribuindo-se valores de tempos nas equações (6) e (7) pode-se construir a Figura 8, onde se têm as curvas ajustadas através dos



dados experimentais, e as curvas ajustadas estatisticamente através das equações (6) e (7).

4 - OBSERVAÇÕES SOBRE O COMPORTAMENTO DA DBO

Os resultados expostos na Tabela 8 demonstram claramente a influência inibidora dos metais, alguns mais energéticos, outros menos, conforme é também encontrado na literatura.

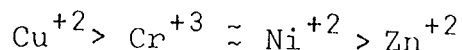
Sem dúvida, o cobre constitui-se, dentre os metais utilizados, no mais ativo agente inibidor. A redução total da DBO em todo o conjunto de ensaios variou entre 80 e 82% na concentração de 25 mgCu⁺²/ℓ. Com 50 mg Cu⁺²/ℓ a inibição foi total num dos conjuntos e de 88% em outro, se bem que a DQO nestes casos esteve entre 520 e 640 mg/ℓ.

Vale observar que na série desenvolvida para estudo da curva, que será abordada em seguida, a redução observada na DBO 5 dias a 20°C foi de 68% quando a DQO era de 910 mg/ℓ. Isto mostra que a carga orgânica presente exerce fator importante no processo. Os sólidos suspensos não foram determinados em razão de se trabalhar com material filtrado durante a inoculação.

Realmente a toxicidade mostrada pelo cobre, no caso da DBO, foi acentuada em relação aos outros metais ensaiados. Observa-se, por exemplo, que com 1mg de Cu⁺²/ℓ se obtiveram reduções na DBO de 35 - 45%.

Com relação aos outros metais, zinco, níquel e cromo, conseguiu-se atingir concentrações de até 100 mg do metal/ℓ, embora as reduções tenham sido consideráveis. Nestes casos, para esta concentração, as reduções por efeitos inibidores foram: zinco de 31 a 41%, Níquel de 54 a 66% e Cromo de 57 a 63%.

Os valores vieram demonstrar nestes conjuntos de experimentos, que a toxicidade dos quatro metais pesados ensaiados, foi a seguinte em ordem decrescente:



o que vem mostrar ser, neste caso, o zinco o menos tóxico.

Em concentrações de 1 mg do metal/l, também com o zinco obteve-se a menor redução na DBO, 3% em um dos conjuntos.

Com relação à persistência do cobre na DBO, pode-se observar pela Tabela 9, que mesmo em períodos prolongados (20 dias) a redução continuou alta, em torno de 55%. Vale a pena lembrar que no primeiro dia a redução foi de 94%.

Não foi realizado estudo para localização do cobre presente, porém acredita-se que parte do conteúdo deva ter precipitado, afastando sua ação inibidora. Porém, não se deve descartar também uma possível assimilação, após um processo de adaptação, do cobre pelos organismos presentes. Nos processos anaeróbios a primeira hipótese tem mais adeptos.

As curvas traçadas mostram claramente o efeito da inibição através do seu abatimento. No entanto os coeficientes de desoxigenação K_1 de $0,109 \text{ dias}^{-1}$ no caso do resíduo sem cobre e de $0,037 \text{ dias}^{-1}$ no caso do resíduo com a adição de $50 \text{ mgCu}^{+2}/\ell$ demonstram, de maneira insofismável, que a velocidade de reação no segundo caso é muito menor do que no primeiro caso. Isto vem refletir no próprio valor de L_0 .

Com a aplicação do Método de Thomas aos dados da Tabela 9, chegou-se à conclusão de que a DBO final (L_0) para um resíduo que apresenta a mesma DQO, possui os valores 611 e 325 mg/l. Provavelmente, se diluíssemos a amostra contida no frasco com o agente inibidor encontraríamos valores maiores para L_0 , como os que obteve ECKENFELDER (5).

Este fato pode ser grave quando a base de um projeto ou estudo for a DBO, uma vez que o seu valor, quando na presença de inibidor, pode ser completamente alterado em relação ao seu potencial e à sua diluição.

5 - BIBLIOGRAFIA

- (1) AJMAL, M. et alii - "Influence of Toxic Metals on the Repression of Carbonaceous Oxygen Demand". Water Research, U.K. 17(7):799-802, 1983.
- (2) APHA, et alii - Standard Methods for Examination Water and Wastewater". 14^a ed. Washington, 1976. 1193 p.
- (3) BERKÜN, M. - "Effects of Inorganic Metal Toxicity on BOD Parameters - II". Water Research, U.K., 16(3): 559-564, 1982.
- (4) BRANCO, S.M. e ROCHA, A.A - "Demanda Bioquímica de Oxigênio e Oxigênio Dissolvido". In: Poluição, Proteção e Usos Múltiplos de Represas, 1^a ed. São Paulo, Editora Edgard Blücher, 1977, 185 p.
- (5) ECKENFELDER Jr., W.W. - "Sewage and Industrial - Waste Characterization". In: Water Quality Engineering for Practicing Engineers. N.Y., Barnes e Nobles, Inc., 1970. 118 p.
- (6) HARTZ, E.K. et alii - "The Effects of Selected Metals and Water Hardness on the Oxygen Uptake of Activated Sludge". J.W.P.C.F., 57(9):942-947, 1985.
- (7) HEUKELEKIAN, H. and GELLMEAN, I. - "Effects of Toxic Metal Ions on Oxidation". Sewage and Industrial Wastes, U.S.A., 27(1):70-84, 1955.
- (8) INGOLS, R.S. and KIRKPATRICK - "Study of Chromium Toxicity by Several Oxygen Demand Tests". Analytical Chemistry 24(12):1881-1884, 1952.
- (9) MALANEY, G.W. et alii - "Toxic Effects of Metallic Ions on Sewage Microorganisms". Sewage and Industrial Wastes, U.S.A., 31(11):1309-1315, 1959.
- (10) POVINELLI, J. e FRAGIÁCOMO, P. - "Ação dos Metais Pesados sobre a Demanda Bioquímica de Oxigênio". São Carlos. Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada da EESC-USP, 1977.

- (11) POVINELLI, J. - "A Influência da Toxidez Provocada por Metais Pesados sobre a D.B.O.". In: Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Fortaleza - Ce, 1981.
- (12) RESEARCH COMMITTEE - "Toxicity of Mercury Chloride, Chromic Sulfate and Sodium Chromate in the Dilution B.O.D. Test" Sewage and Industrial Wastes. U.S.A., 26(4):536-538, 1954.
- (13) RESEARCH COMMITTEE - "Toxicity of Copper and Zinc Ions in the Dilution B.O.D. Test". Sewage and Industrial Wastes, U.S.A., 28(9):1168-1169, 1956.
- (14) SACHA, F.A.M. - "Determinación de Contaminación de Matéria Organica em Cursos Receptores". In: Consideraciones sobre los Parametros de Madición de Concentraciones de Matéria Organica e su Aplicacion en lagunas de Estabilización y Contaminación de Cursos de Água. S.l, Sección Ingenieria Sanitária, Departamento de Obras Civiles, Universidad de Chile, 1972.