

MATEUS PIMENTEL DE MATOS

**EFEITO DO BINÔMIO TEMPO-TEMPERATURA DE INCUBAÇÃO DA  
AMOSTRA NA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO DE DIFERENTES  
ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Agrícola, para obtenção  
do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

M433e  
2012

Matos, Mateus Pimentel de, 1988-

Efeito do binômio tempo-temperatura de incubação da amostra na demanda bioquímica de oxigênio de diferentes águas residuárias / Mateus Pimentel de Matos. – Viçosa, MG, 2012.

xi, 87f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Alisson Carraro Borges.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 72-78

1. Biodegradação. 2. Águas residuais - Purificação - Oxidação. 3. Temperatura - Efeito fisiológico. 4. Nitrificação. 5. Esgotos. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 628.35

MATEUS PIMENTEL DE MATOS

**EFEITO DO BINÔMIO TEMPO-TEMPERATURA DE INCUBAÇÃO DA  
AMOSTRA NA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO DE DIFERENTES  
ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Agrícola, para obtenção  
do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 03 de julho de 2012.

---

Demetrius David da Silva

---

Marcos Alves de Magalhães

---

Mauro Aparecido Martinez  
(Presidente da banca)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ter me dado saúde para que eu pudesse estar aqui, hoje, concluindo uma fase de extrema importância para mim, em termos pessoais e acadêmicos.

Agradeço ao meu orientador, Professor Alisson, pela preciosa orientação, ensinamentos e auxílio nos trabalhos conduzidos e aos meus coorientadores, Professor Antonio Matos e Professor Martinez, pelas correções e sugestões para a melhoria do trabalho.

Ao Simão, pelo incentivo: "desiste, que isso não vai dar certo!" e pelo auxílio sempre oportuno. Da mesma forma, agradeço ao colega Edson, pelo auxílio na condução dos experimentos e ao colega Magno pela colaboração.

De maneira geral, agradeço aos professores, pelos ensinamentos e aos funcionários do Departamento de Engenharia Agrícola, pela ajuda, quando foi requerida.

Aos meus amigos pela ajuda, tanto na época de graduação como agora na pós, pela agradável convivência na discussão de trabalhos em grupo e nos estudos conjuntos.

Do ponto de vista pessoal, foram fundamentais para que eu pudesse galgar as etapas que se seguiram os meus pais, Antonio e Maria do Carmo. Agradeço pelo incentivo, pela paciência e apoio, quando necessitei.

Aos meus irmãos Victor e Marina, pela amizade, companheirismo e incentivo, ainda que nem sempre apresentado de forma tradicional.

Agradeço por fim, à Bárbara, que esteve ao meu lado nesta etapa, pelo carinho, apoio e compreensão.

## **BIOGRAFIA**

MATEUS PIMENTEL DE MATOS, filho de Antonio Teixeira de Matos e Maria do Carmo Pimentel de Matos, nasceu em 22 de fevereiro de 1988, em Viçosa, MG.

Ingressou, em 2003, no Colégio de Aplicação COLUNI e, posteriormente, em 2006, foi aprovado em Engenharia Agrícola e Ambiental, na Universidade Federal de Viçosa (UFV), graduando-se em janeiro de 2011.

Em março de 2011, ingressou no Programa de Pós-Graduação, em nível de mestrado em Engenharia Agrícola, na UFV, concentrando seus estudos na Área de Recursos Hídricos e Ambientais, submetendo-se à defesa em julho de 2012.

## CONTEÚDO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	vi
RESUMO .....	viii
ABSTRACT .....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
3.1. Águas Residuárias.....	7
3.2. Os micro-organismos e o binômio tempo-temperatura no teste da DBO.....	8
3.3. Demanda na fase carbonácea ou de primeiro estágio.....	11
3.4. Demanda na fase nitrogenada ou de segundo estágio.....	17
3.5. Coeficiente de desoxigenação e coeficiente de temperatura.....	20
3.6. Demanda Bioquímica de Oxigênio Última ( $DBO_u$ ).....	22
3.7. Efeito da Temperatura sobre variáveis e parâmetros associados à degradação do material orgânico.....	24
3.7.1. DBO.....	24
3.7.2 Taxa de degradação.....	24
3.7.3. Nitrificação.....	25
3.7.4 Coeficiente de temperatura.....	26
3.7.5 DBO última ( $DBO_u^{20}$ ).....	27
3.8. Incubação em tempos diferentes ao de cinco dias.....	31
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	33
4.1. Análises Químicas.....	33
4.1.1. Análise da demanda bioquímica de oxigênio.....	33
4.1.2. Análise da demanda química de oxigênio.....	37
4.1.3. Seleção e expurgo de dados discrepantes de DBO.....	39
4.2. Obtenção do coeficiente de temperatura, partindo-se do valor referência.....	39
4.2.1. Tempo equivalente para obtenção da $DBO_5^{20}$ .....	39

4.2.2. Equação para obtenção do coeficiente de temperatura real.....	40
4.2.3. Obtenção do coeficiente de desoxigenação das águas residuárias.....	42
4.2.4. Correção do valor do coeficiente de temperatura.....	42
4.3. Obtenção do coeficiente de temperatura a partir do coeficiente de desoxigenação obtido em temperaturas diferentes de incubação da amostra.....	42
4.3.1. Obtenção do coeficiente de desoxigenação nas temperaturas de 20 e 35 °C.....	43
4.3.2. Obtenção do valor do coeficiente de temperatura.....	43
4.3.3. Uso da equação de segunda ordem para obtenção do coeficiente de temperatura.....	44
4.3.4. Obtenção do coeficiente de temperatura da demanda bioquímica última.....	45
4.4. Demanda bioquímica de oxigênio, obtida à temperatura de 20 °C e em diferentes tempos de incubação da amostra .....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1. Obtenção do coeficiente de temperatura, partindo-se do valor referência.....	47
5.1.1. $DBO_5^{20}$ , $DBO_{2,5}^{35}$ e $DBO_{3,16}^{30}$ .....	47
5.1.2. Coeficiente de desoxigenação (k).....	50
5.1.3. Coeficiente de temperatura ( $\theta$ ).....	53
5.2. Obtenção do coeficiente de temperatura a partir do coeficiente de desoxigenação obtido em temperaturas diferentes de incubação da amostra.....	59
5.2.1. Obtenção do coeficiente de desoxigenação nas temperaturas de 20 e 35 °C, usando o modelo de primeira ordem.....	59
5.2.2. Uso da equação de reação de segunda ordem para obtenção dos coeficientes k.....	62
5.2.3. Obtenção do coeficiente da demanda bioquímica última ( $\varphi$ ).....	66
5.2.4. Efeito da nitrificação.....	67

5.3. Demanda bioquímica de oxigênio, obtida à temperatura de 20 °C e em diferentes tempos de incubação da amostra.....	69
6. CONCLUSÕES.....	71
7. REFERÊNCIAS.....	72
APÊNDICE.....	79

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- $\theta$  Coeficiente de temperatura.
- $\theta_{EST}$  Coeficiente de temperatura estimado.
- $\varphi$  Coeficiente de temperatura da demanda última.
- ARL Água residuária de laticínios.
- ARS Água residuária da suinocultura.
- Br Branco, sem presença de amostra.
- DBO Demanda bioquímica de oxigênio
- $DBO_t^T$  Demanda bioquímica de oxigênio, exercida em um tempo  $t$ , sob uma temperatura  $T$ . [M L<sup>-3</sup>].
- $DBO_5$  Demanda bioquímica de oxigênio “padrão”, exercida em um tempo de 5 dias, sob uma temperatura de 20 °C. [M L<sup>-3</sup>].
- $DBO_u^T$  Demanda bioquímica de oxigênio última, obtida sob uma temperatura  $T$  [M L<sup>-3</sup>].
- $DBO_u$  Demanda bioquímica de oxigênio última, obtida sob uma temperatura de 20 °C [M L<sup>-3</sup>].
- DQO Demanda Química de Oxigênio [M L<sup>-3</sup>].
- ETE Estação de Tratamento de Esgoto.
- ES Esgoto Sanitário.
- ESB Esgoto Sanitário Bruto.
- ESF Esgoto Sanitário Tratado em Fossa Séptica.
- $k$  Coeficiente de desoxigenação (a unidade depende do modelo a ser adotado)
- $k_T$  Coeficiente de desoxigenação obtido à uma temperatura  $T$  específica (a unidade depende do modelo a ser adotado)
- $L$  Demanda bioquímica remanescente.
- $L_0$  Demanda bioquímica remanescente no tempo 0 equivalente à demanda bioquímica de oxigênio última.
- $N$  Número de pontos observados.
- $n$  Número da ordem de progressão da DBO.
- NH<sub>3</sub> Amônia.

$\text{NH}_4^+$	Amônio.
$\text{NO}_3^-$	Nitrato.
$\text{NO}_2^-$	Nitrito.
$\text{N}_{\text{TS}}$	Normalidade de tiosulfato de sódio.
OD	Oxigênio Dissolvido.
$\text{O}_2$	Oxigênio.
P	Variáveis ou parâmetros dos modelos.
$R^2$	Coeficiente de determinação.
t	Tempo, em dias (d).
T	Temperatura, em °C.
TCMP	2-cloro-6-triclorometilpiridina, anti-nitrificante.
$V_A$	Volume a ser titulado.
$V_{AM}$	Volume de amostra inoculada (presente nos frascos de DBO).
$V_f$	Volume do frasco de DBO (volume de solução nutritiva mais $V_{am}$ ).
$V_{f\text{Brt}}$	Volume do frasco do branco no dia "t".
$V_G$	Volume gasto, na titulação.
$V_{GB}$	Volume gasto no branco.
$V_{GA}$	Volume gasto na amostra.

## RESUMO

MATOS, Mateus Pimentel de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2012. **Efeito do binômio tempo-temperatura de incubação da amostra na demanda bioquímica de oxigênio de diferentes águas residuárias.** Orientador: Alisson Carraro Borges. Coorientadores: Antonio Teixeira de Matos e Mauro Aparecido Martinez.

Pesquisas sobre o efeito do tempo e da temperatura de incubação de amostras líquidas, na estimativa da matéria orgânica biodegradável contida nestas, atualmente são raras, tendo em vista que têm sido aceitos, como padrão, os resultados apresentados nos trabalhos clássicos de Streeter e Phelps e de Theriault, divulgados em 1925 e 1927, respectivamente. Entretanto, esses estudos são passíveis de vários questionamentos, principalmente no que se refere às estimativas feitas em amostras de águas residuárias que não sejam o esgoto sanitário ou soluções sintéticas. Dentre as questões pendentes mais instigantes estão a de que seria possível a redução do tempo de incubação das amostras para obtenção da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e que haveria influência da temperatura na demanda bioquímica de oxigênio última ( $DBO_u$ ) da amostra. Para conhecer o efeito da temperatura nas estimativas de DBO e de  $DBO_u$ , é necessário, também, entender quais os efeitos da mesma variável na obtenção dos coeficientes de desoxigenação ( $k$ ) e de temperatura ( $\theta$ ); qual o modelo cinético que melhor descreve a progressão da DBO e o efeito de interferentes nessas análises. Para tanto, foram incubadas amostras de esgotos sanitários tratados em fossa séptica (ESF), águas residuárias de laticínios (ARL) e da suinocultura (ARS), para obtenção do coeficiente de desoxigenação à 20 °C ( $k_{20}$ ). As mesmas amostras também foram armazenadas sob temperaturas de 30 e 35 °C, por tempo equivalente ao período de incubação de 5 dias e à 20 °C, tempos esses calculados usando a equação de Arrhenius modificada por Streeter e Phelps, obtendo-se, assim, os coeficientes  $\theta_{30}$  e  $\theta_{35}$ . Em outro teste, quantificações de DBO foram feitas em vários dias, usando o esgoto sanitário bruto (ESB), a fim de obter  $\theta$  a partir dos valores de  $k_{20}$  e  $k_{35}$ , e verificando-se se a demanda

última varia com a temperatura, com a obtenção do coeficiente de temperatura da demanda última ( $\phi$ ) a partir da  $DBO_u^{20}$  e da  $DBO_u^{35}$ . Avaliou-se, também, o efeito da inibição da nitrificação nas amostras sobre os valores estimados de  $k$  e, usando os valores de  $k_{20}$  típicos de literatura, também foram estimados os valores de  $\theta$ , verificando se erros de estimativa de  $k$ , implicam em erros significativos do coeficiente de temperatura. Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Qualidade da Água (LQA) do Departamento de Engenharia Agrícola (DEA) da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Os valores de  $\theta$  calculados a partir de  $k_{20}$  obtidos experimentalmente foram de 1,048 para ESF, 1,046 para ARL e 1,020 para ARS, sob a temperatura de 35 °C, e de 1,041, 1,070, 1,028, para as mesmas águas residuárias, quando incubadas à 30 °C. Os valores de  $\theta$  estimados utilizando-se valores de  $k_{20}$  obtidos na literatura não foram estatisticamente diferentes, em nível de 5% de probabilidade, pelo teste "t". Igual conclusão foi obtida ao se estimar o valor do coeficiente de temperatura, usando o valor de  $k$  obtido após novo ajuste do modelo de primeira ordem, utilizando o conjunto de dados depois de expurgo dos dados tardios (não houve diferença significativa). Usando o mesmo teste, verificou-se que o uso do valor de  $\theta$  de 1,047, recomendado na literatura, não implica em erros significativos na estimativa de  $k$ . No segundo experimento, foram obtidos  $k_{20}$  e  $k_{35}$ , respectivamente, de 0,1593 e 0,2262  $d^{-1}$ , tendo valor de  $\theta$  igual a 1,024. Os valores estimados de  $DBO_u^{20}$  e  $DBO_u^{35}$  foram, respectivamente, de 579  $mg L^{-1}$  e 661  $mg L^{-1}$ . O modelo de segunda ordem apresentou desempenho ligeiramente superior sobre o modelo de primeira ordem, na descrição dos dados. Porém, dada à pequena diferença nos resultados e a simplicidade em sua utilização, o modelo de primeira ordem é, ainda, preferível. Os coeficientes  $\phi$  ajustados foram de 0,00948 e de 0,00967, respectivamente usando os modelos de primeira e segunda ordens, valores suficientemente pequenos para indicar desprezível ou inexistente variação do valor de  $DBO_u$  com a temperatura. O aumento na temperatura da amostra proporcionou, no entanto, diferentes valores de  $\theta$  para as águas residuárias.

## ABSTRACT

MATOS, Mateus Pimentel de, M.Sc. Universidade Federal de Viçosa, July, 2012. **Effect of binomial time-temperature incubation of the sample in the biochemical oxygen demand of different wastewaters.** Adviser: Alisson Carraro Borges. Co-Advisers: Antonio Teixeira de Matos and Mauro Aparecido Martinez.

Research into the effect of time and temperature incubation of liquid samples, in the estimation of biodegradable organic matter contained in these nowadays are rare, considering that they have been accepted as standard the results presented in classical studies of Streeter and Phelps, and Theriault, released in 1925 and 1927, respectively. However, these studies are subject to various questions, mainly in relation in the estimations made on samples of wastewater other than the sewage or synthetic solutions. Among the outstanding questions, the most intriguing that it would be possible to reduce the incubation time of the samples to obtaining the biochemical oxygen demand (BOD) and that there is effect of temperature on biochemical oxygen demand ultimate (UBOD) of the sample. To determine the effect of temperature on estimates of BOD and UBOD, it is also necessary to understand what the effects of the same variable in obtaining the deoxygenation ( $k$ ) and temperature coefficients ( $\theta$ ); which the kinetic model that best describes the progression of the BOD and the effect of interferences in these analyzes. Thus, samples of sewage treated in septic tank (ESF), dairy wastewater (ARL) and swine wastewater (ARS) were incubated for obtaining the deoxygenation coefficient at 20 °C ( $k_{20}$ ). The same samples were also stored at temperatures of 30 and 35 °C, for time equivalent to an incubation period of 5 days and at 20 °C, these times were calculated using the Arrhenius equation modified by Streeter and Phelps, obtaining thereby the coefficients and  $\theta_{30}$   $\theta_{35}$ . In another test, measurements of BOD were made for several days, using the raw sewage (ESB) to obtain  $\theta$  from values of  $k_{20}$  and  $k_{35}$ , and checking whether the ultimate demand varies with temperature, obtaining the temperature coefficient of the ultimate demand ( $\varphi$ ) from  $UBOD_{20}$  and  $UBOD_{35}$ . It was also evaluated the effect of inhibiting the nitrification in the samples on the estimated values of  $k$

and, using typical values of  $k_{20}$  literature were estimated values of  $\theta$  too, verifying if errors in the estimation of  $k$ , implying in significant errors in the temperature coefficient. The experiments were conducted at the Laboratory of Water Quality (LQA), Department of Agricultural Engineering (DEA), Federal University of Viçosa (UFV). The values of  $\theta$  calculated from experimental data of  $k_{20}$  were 1.048 to ESF, 1.046 to ARL and 1.020 to ARS, under a temperature of 35 °C, and 1.041, 1.070, 1.028, for the same wastewater when incubated at 30 °C. The values of  $\theta$  estimated using values of  $k_{20}$  obtained from the literature were not statistically different at 5% probability, using the "t" test. Same conclusion was obtained when estimating the value of temperature coefficient, using the value of  $k$  obtained after new adjust from first order model using the data after the purge of late data (no difference significant). Using the same test, it was found that the use of the value  $\theta$  of 1.047 recommended in the literature, does not imply significant errors in the estimation of  $k$ . In the second experiment were obtained  $k_{35}$  and  $k_{20}$ , respectively, 0.1593 and 0.2262 d<sup>-1</sup>, with  $\theta$  value of 1.024. The estimated values of  $UBOD_{20}$  and  $UBOD_{35}$  were, respectively, 579 mg L<sup>-1</sup> and 661 mg L<sup>-1</sup>. The second order model performance was slightly higher on the first-order model, in describing the data. However, given the small difference in the results and the simplicity to use, the first order model is also preferred. The results of coefficients  $\phi$  adjusted were 0.009484 and 0.00967, respectively using the first and second models, values sufficiently small to show no or negligible value  $UBOD$  variation with temperature. The increase in temperature of the sample provided, however, different values of  $\theta$  for the wastewater.

## 1. INTRODUÇÃO

A presença do oxigênio dissolvido (OD) é essencial para manter a qualidade biológica e estética do meio aquático, por isso é uma variável importante para verificar a condição dos rios e lagos (BORSUK; STOW, 2000). O lançamento de efluentes ou mesmo a presença natural de material orgânico demandam oxigênio para a sua degradação. A medida do decaimento dessa concentração de oxigênio é conhecida como demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

A chamada “análise da DBO” é um teste empírico de laboratório para determinar, de forma indireta, a concentração de matéria orgânica biodegradável em águas residuárias, efluentes e corpos de água poluídos, já que, para degradar a carga orgânica presente, micro-organismos consomem OD, havendo depleção de seus níveis (APHA et al., 2005; von SPERLING, 2005). Rodriguez (1999) definiu DBO como a quantidade de oxigênio utilizado por micro-organismos não fotossintéticos para degradar o composto, em condições aeróbias.

Quando lançado em um corpo hídrico, um efluente é degradado e assimilado por micro-organismos presentes, sendo o oxigênio dissolvido no meio aquático usado nos processos metabólicos dos organismos aeróbios, exercendo a função de acceptor final de elétrons, no processo de oxidação-redução e geração de energia (ZANONI, 1967). Quanto maior a concentração de matéria orgânica, maior a DBO e maior a chance de ocorrerem condições anóxicas e anaeróbias, de reduzida ou nenhuma concentração de OD, respectivamente, levando à mortandade de peixes e outros seres aeróbios.

A quantificação da variável DBO permite a indicação aproximada da fração biodegradável da água residuária, além da velocidade de degradação de matéria orgânica e da taxa de consumo de oxigênio do meio (von SPERLING, 2005). Por essa razão, apresenta vantagens em relação às análises da demanda química de oxigênio (DQO) e da concentração de carbono orgânico total (COT), que dão a estimativa da matéria orgânica total (biodegradável e inerte). Trata-se, em vista disso, de uma variável fundamental para o dimensionamento de sistemas de tratamento biológicos e como referencial de importância para a legislação ambiental.

A demanda bioquímica de oxigênio é calculada pela depleção de oxigênio dissolvido entre o dia inicial (dia 0) e após incubação da amostra por  $t$  dias, sob uma temperatura  $T$ .

O método padrão de obtenção da DBO é o da inoculação de amostras por um período de 5 dias, mantidas sob temperatura de 20 °C ( $DBO_5^{20}$ ), condições essas aplicadas sem embasamento teórico, sendo apenas uma convenção histórica. Em relatório, a Royal Commission on Sewage Disposal do Reino Unido recomendou que fosse adotada a DBO obtida com incubação das amostras por 5 dias e sob temperatura de 18,3 °C, posteriormente arredondado para 20 °C, como referência. Esses valores foram escolhidos devido ao tempo de escoamento dos rios britânicos para o mar aberto, que não é maior que 5 dias; e por ser a temperatura média desses em torno de 18,3 °C, (TCHOBANOGLIOUS; SCHOEDER, 1985). Essa padronização favoreceu a comparação de valores obtidos em estudos realizados em diferentes regiões do globo. Apesar disso, em algumas situações faz-se quantificações em dias e condições diferentes da convencionada ( $DBO_5^{20}$ ). Roppola et al. (2007), por exemplo, realizaram diversos testes na Finlândia, para obtenção da  $DBO_7^{20}$ . Já nas normas da Índia, preconiza-se que a análise seja feita após 3 dias de incubação da amostra, sob temperatura de 27 °C ( $DBO_3^{27}$ ) (HYDROLOGY PROCEDURES, 1999).

Como o oxigênio dissolvido é essencial para manter a diversidade biótica e a qualidade estética no meio aquático (BORSUK; STOW, 2000), a DBO é largamente usada para caracterizar resíduos, águas residuárias, efluentes, lagos e rios; para regulamentar lançamentos; para avaliar eficiência de sistemas de tratamento; para dimensionamento de estações de tratamento de águas residuárias; para estudos de autodepuração (perfil de oxigênio dissolvido e demanda bioquímica de oxigênio ao longo de um rio). Desta forma, é importante se ter uma referência, como a  $DBO_5^{20}$ , para avaliação das condições ambientais e a eficiência nas remoções de material orgânico.

O tempo necessário para a obtenção da estimativa do potencial poluidor da água residuária é, no entanto, uma das principais limitações da análise da variável DBO, impossibilitando rápidas tomadas de decisão, como por exemplo, controle operacional de estações de tratamento. Segundo Marais e Ekama

(1976), as outras desvantagens são a inibição do desenvolvimento ou mesmo a ausência de micro-organismos no despejo, seja pela presença de metais pesados ou substâncias nocivas; e a presença de interferentes, como a nitrificação, reação química que também demanda oxigênio. May (1971) cita, ainda, como desvantagens, a não representatividade das condições reais, já que há maior fornecimento de oxigênio dissolvido e introdução de nutrientes, situação essa não encontrada em ambientes naturais e em sistemas de tratamento. Porém, dessa forma, se pode comparar águas residuárias diferentes e em situações diversas.

Outra medida importante, principalmente para estudos de autodepuração e para modelagem de processos, é a demanda bioquímica de oxigênio última, que em termos conceituais, é a demanda de oxigênio máxima potencial das águas residuárias (GREEN; WARD, 2011) ou, em outras palavras, a demanda definitiva ou final (última).

A máxima quantidade de oxigênio a ser consumida em uma amostra de água é computada após a ocorrência de todos os processos naturais que demandem OD, incluindo a nitrificação. Contudo, como o teste da DBO foi idealizado para que fosse medida, indiretamente, a quantidade de matéria orgânica, o valor máximo de oxigênio demandado é o computado ao final da chamada fase carbonácea da degradação. Assim, esse valor corresponde ao da demanda última carbonácea ( $DBO_u$  ou  $L_0$ ).

O final da citada primeira fase, ou de demanda carbonácea, ocorre, segundo von Sperling (2005), próximo ao vigésimo dia de incubação da amostra, quando se considera que a estabilização esteja praticamente completa. Siwiec et al. (2011) afirmam que, caso se considere todo o oxigênio demandado para oxidação dos compostos presentes, dentre eles o nitrogênio, o tempo demandado seria de cerca de 100 dias.

Graficamente, a  $DBO_u$  é obtida quando se alcança o platô, ou seja, quando o consumo de oxigênio não mais varie de forma expressiva com o tempo de incubação. Matematicamente, pode-se obter a  $DBO_u$  ao se ajustar modelos de reação de primeira (MAY, 1971; HOWINGTON et al., 1994; MATOS; GOMES FILHO, 2000) ou segunda ordem (ZANONI, 1967; ADRIAN; SANDERS, 1998).

A taxa com que se alcança a demanda última de oxigênio ( $DBO_u$ ), ou com que há o consumo de oxigênio ao longo dos dias, é relacionada ao coeficiente de desoxigenação ( $k$ ). Maiores valores desse coeficiente implicam em maior taxa de consumo de material orgânico e depleção de oxigênio. Na estimativa do coeficiente  $k$  podem ser utilizados métodos como os de Fujimoto (FUJIMOTO, 1964), Thomas e dos Mínimos Quadrados (METCALF; EDDY, 2003) ou da regressão não-linear.

O metabolismo microbiano é influenciado pela temperatura, sendo os mesófilos os principais responsáveis pela degradação do material orgânico, tal como evidenciado nos trabalhos de Zaroni (1967) e Howington et al. (1994), apresentando faixa ótima de temperatura para seu desenvolvimento entre 25 e 40 °C. Nessas condições, a taxa de crescimento aumenta aproximadamente duas vezes a cada 10 °C.

Um aumento de temperatura dentro de sua faixa ótima favorece o crescimento e o consumo de OD, além da diminuição da densidade (maior hidrolização) do material orgânico, alterações na sua viscosidade, superfície de adsorção e difusividade molecular (CARPENTER et al., 1968), proporcionando, como consequência, aumento na taxa de oxidação da matéria orgânica (METCALF; EDDY, 2003).

Considerando-se que o aumento na temperatura acima da utilizada como padrão (20 °C) poderá promover maior desenvolvimento e aceleração do metabolismo das bactérias, espera-se que isso possa proporcionar diminuição no tempo de incubação das amostras para se obter igual valor de  $DBO_u$  que o que seria obtido se a incubação fosse feita sob temperatura de 20 °C.

Em termos conceituais, a  $DBO_u$  ( $L_0$ ) não deveria variar com a temperatura, já que se trata do máximo oxigênio dissolvido que pode ser consumido por micro-organismos para degradar o material orgânico. O aumento na temperatura proporcionaria, teoricamente, apenas maior velocidade na obtenção da  $DBO_u$  (von Sperling, 2007). Entretanto, tem sido reportado na literatura possível variação no valor de  $DBO_u$  com a temperatura, (THERIAULT, 1927; MOORE, 1941; ZANONI, 1967; CARPENTER et al., 1968).

Assim, o entendimento do efeito da temperatura sobre a DBO abre a possibilidade da redução no tempo de incubação das amostras para obtenção dos valores padrão da  $DBO_5^{20}$ , permitindo-se avaliar condições naturais e sistemas biológicos de tratamento que não operem em condições de laboratório, tal como em condições como as da Antártida (HOWINGTON, 1994) ou industriais, como em indústrias de papel e celulose, nas quais a temperatura dos efluentes são de até 49 °C (CARPENTER et al., 1968).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse estudo foi avaliar o efeito da temperatura nos parâmetros associados à demanda bioquímica de oxigênio, na sua fase carbonácea. Para isso, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Obter o valor do coeficiente de temperatura ( $\theta$ ) em amostras de águas residuárias de laticínios (ARL), da suinocultura (ARS) e em amostras de esgotos sanitários tratados em fossa séptica (ESF), incubadas sob as temperaturas de 20, 30 e 35 °C, comparando-os com valores citados na literatura;

- Avaliar a possibilidade de se efetuar redução no tempo de incubação da amostra, por aumento de temperatura, para se obter igual valor ao da  $DBO_5^{20}$ ;

- Avaliar a influência da nitrificação e de seu controle na dinâmica da progressão da degradação do material orgânico na água residuária e no valor dos parâmetros ajustados para a demanda bioquímica, na sua fase carbonácea;

- Obter as equações dos modelos de reação de primeira e segunda ordens ajustados às curvas de progressão da DBO exercida com o tempo, para amostras de esgotos sanitários brutos (ESB) incubadas sob as temperaturas de 20 e 35 °C;

- Obter a equação de estimativa da  $DBO_u^T$ , para uma temperatura T qualquer, como função da  $DBO_u^{20}$  obtida à 20 °C, verificando se a mesma varia com a temperatura.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Águas residuárias

Águas residuárias são aquelas que tiveram contato com o produto ou com resíduos, dejetos ou rejeitos, contendo, portanto, resíduos diluídos ou em suspensão. Essas podem ser geradas no processamento de produtos, na limpeza de estabelecimentos ou na própria eliminação de excretas.

Os esgotos sanitários são as águas provenientes principalmente de residências, edifícios comerciais, instituições ou quaisquer edificações que contenham banheiros, lavanderias, cozinhas, entre outros. Por não serem exclusivamente oriundos de domicílios, considera-se o termo sanitário mais adequado que domiciliar ou doméstico. A  $DBO_5^{20}$  típica de um esgoto sanitário é  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , embora varie com características da população e do grau de tratamento ao qual foi submetido (JORDÃO; PESSOA, 2005).

Essa água residuária é o efluente mais pesquisado, tendo sido utilizada em diversos estudos de sistemas de tratamento, modelagem e para obtenção de coeficientes associados à degradação do material orgânico em suspensão. Diversos pesquisadores citados neste trabalho ou usaram esgotos sanitários, ou preparados sintéticos, a fim de simular sua constituição. O uso do primeiro é preferível, tendo em vista que o esgoto sintético não contém microrganismos e nem constituição idêntica à do esgoto sanitário, tendo proporcionado resultados menos confiáveis, conforme verificou Gotaas (1948).

Além dos esgotos sanitários, outra categoria importante de efluentes são as águas residuárias agroindustriais, geradas nos processos de colheita, limpeza e processamento de produtos agropecuários ou na criação de animais confinados. Dentre essas águas, pela carga orgânica presente (grande DBO), destacam-se as águas residuárias de laticínios e de suinoculturas. Outras águas residuárias agroindustriais importantes são a vinhaça (resultante da produção do álcool), a água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro e a água residuária do processamento da mandioca, conhecida como manipueira.

Segundo Matos (2010), as águas residuárias de laticínios são provenientes da lavagem de equipamentos e da limpeza de unidades de processamento do leite, podendo conter ou não a presença de soro, gerado em

indústrias que produzem queijos e manteigas. São efluentes com grande concentração de sólidos dissolvidos e gorduras (óleos e graxas) e que tem  $DBO_5^{20}$  variando de 700 a 1.200 mg L<sup>-1</sup>. Caso essa água residuária contenha soro, a  $DBO_5$  aumenta, em razão da grande concentração de material orgânico presente nesse rejeito ( $DBO_5$  de 30.000 a 60.000 mg.L<sup>-1</sup>).

A água residuária de suinocultura (ARS) é produzida na limpeza de baias, que contém fezes e urina, resíduos de ração, pêlos, com a utilização de água (QUEIROZ, 2000; SANTOS, 2001). Essas águas residuárias são de grande potencial poluidor, apresentando  $DBO_5$  entre 5.000 e 30.000 mg L<sup>-1</sup> (MATOS, 2010). Quando se faz raspagem prévia dos dejetos, a água residuária gerada apresenta menor  $DBO_5$ , por volta de 800 mg L<sup>-1</sup>, conforme reportado por Fia (2009), o que provavelmente proporciona menor taxa de degradação do material orgânico, em razão de ser constituída com menor proporção de material mais lábil.

Ainda não são numerosos os estudos de modelagem e obtenção dos coeficientes relacionados à DBO utilizando amostras de águas residuárias agroindustriais. Entretanto, dentre as fontes disponíveis, podem ser citados os estudos de Matos e Gomes Filho (2000), Fia et al. (2004) e Udeigwe e Wang (2010).

### **3.2. Os micro-organismos e o binômio tempo-temperatura no teste da DBO**

Binômio é qualquer expressão dependente de dois termos. A análise de DBO depende das variáveis tempo e temperatura. A DBO padrão é obtida após incubação (manter sobre condições controladas em laboratório) da amostra à 20 °C, por 5 dias. Aumentando-se a temperatura é possível reduzir o tempo de incubação, dependendo do tipo de micro-organismos presentes no efluente.

Condições ambientais, tais como o pH e a temperatura, tem grande importância na seleção, sobrevivência e crescimento dos micro-organismos. Normalmente, bactérias não toleram pH abaixo de 4,0 e acima de 9,5, sendo a faixa ótima para seu desenvolvimento entre 6,5 e 7,5 (METCALF; EDDY, 2003).

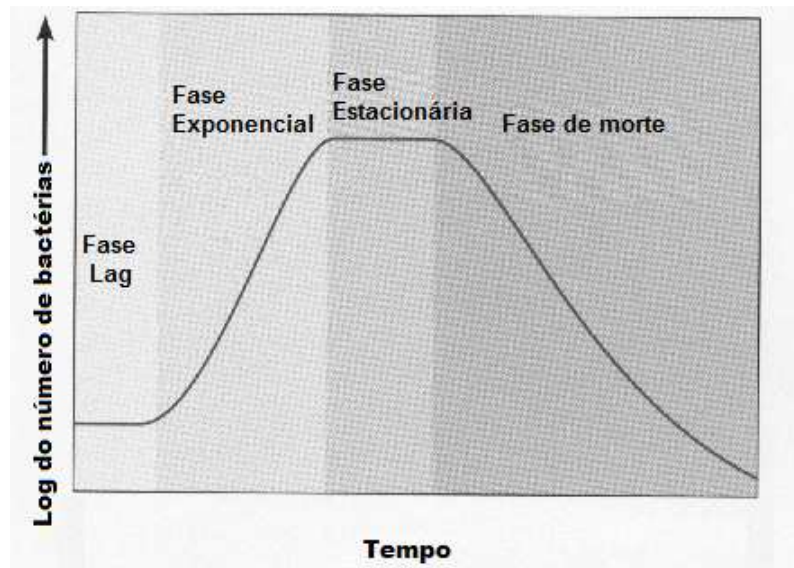
Quanto à condição ótima de temperatura para seu desenvolvimento, os micro-organismos podem ser classificados como psicrófilos, mesófilos e termófilos. Na Tabela 3.1 estão apresentados os valores de faixas de temperatura nas quais os micro-organismos apresentam maior atividade metabólica.

**Tabela 3.1.** Tipos de micro-organismos de acordo a faixa de temperatura ideal para exercício de seu metabolismo.

Tipo	Faixa de temperatura (°C)	Faixa ótima (°C)
Psicrófilos	10~30	12~18
Mesófilos	20~50	25~40
Termófilos	35~75	55~65

Fonte: Metcalf e Eddy (2003).

O crescimento bacteriano pode ser dividido em fases, como pode ser visto na Figura 3.1: Fase lag, fase de crescimento exponencial, fase estacionária e fase de morte. Na fase lag, o crescimento é lento, pois é nessa fase que os micro-organismos se aclimatam ao ambiente e ao substrato. A extensão dessa fase depende da habilidade em se medir reduzidas densidades de biomassa ou baixos consumos de oxigênio (METCALF, EDDY, 2003). Essa fase é dependente de fatores ambientais, tal como a temperatura. Gotaas (1948) afirmou que o período lag é, geralmente, maior em baixas temperaturas e passa a ser muito pequeno ou até inexistente (indicativos de consumo de OD imediato) sob temperaturas de 20 °C ou maiores. Isso se deve ao metabolismo microbiano, com a produção de enzimas e, assim, reprodução, consumo e crescimento menores em temperaturas mais baixas, implicando em adaptabilidade mais lenta no meio.



**Figura 3.1.** Fases de crescimento microbiano. Fonte: Adaptado de Roberts (2012).

Busch (1958, 1968 e s.d.) e Flegal e Schroeder (1976) afirmaram que uma das falhas de predição da DBO em função do tempo, como no modelo de primeira ordem, a mais utilizada, é que não é levado em conta o tempo demandado na fase lag e a taxa de crescimento microbiano, tornando esse tempo-dependência errôneo. Isso porque, ao quinto dia, uma mesma água residuária, tendo algumas amostras inoculadas com micro-organismos ambientados e outras com micro-organismos não adaptados, serão obtidos valores diferentes de DBO. Os primeiros terão taxa de crescimento maior e fase lag mais curta.

Flegal e Schroeder (1976) sugeriram, assim, a aplicação de outros modelos para estimativa da progressão da DBO, considerando-se a concentração de células presentes no reator (frasco). Embora tal polêmica ainda persista, convencionou-se, quando necessário, realizar-se o teste da DBO com uso de inóculos (elevada concentração de células), para que o único fator limitante no teste seja a matéria orgânica contida na amostra.

A chamada fase de crescimento exponencial é aquela na qual as células se multiplicam em maior taxa, o que ocorre quando não há limitação de alimento. Além disso, a taxa de crescimento das bactérias depende de outros fatores ambientais, tal como a temperatura. No início da limitação de substrato,

a concentração de biomassa continua constante, entretanto a persistir essa limitação, ocorre a fase de morte das bactérias (METCALF; EDDY, 2003).

Observando as fases do crescimento microbiano, Busch (1958) sugeriu que a avaliação da DBO fosse feita no ponto em que a conversão do substrato em  $\text{CO}_2$  e células fosse completo, sendo identificado pelo decréscimo na taxa de consumo de oxigênio, na região identificada como platô da curva. Na progressão da DBO, essa quantificação seria identificada como a demanda bioquímica de oxigênio última ( $\text{DBO}_u$ ).

A parte onde ocorre a estabilização no consumo de oxigênio, conhecida como platô da curva de crescimento, pode ser alcançada com o aumento da temperatura da amostra. Flegal e Schroeder (1976) obtiveram redução de mais de 8 vezes no tempo para se alcançar o platô da curva de crescimento ao aumentarem a temperatura da amostra de 10 para 37 °C.

### **3.3. Demanda na fase carbonácea ou de primeiro estágio**

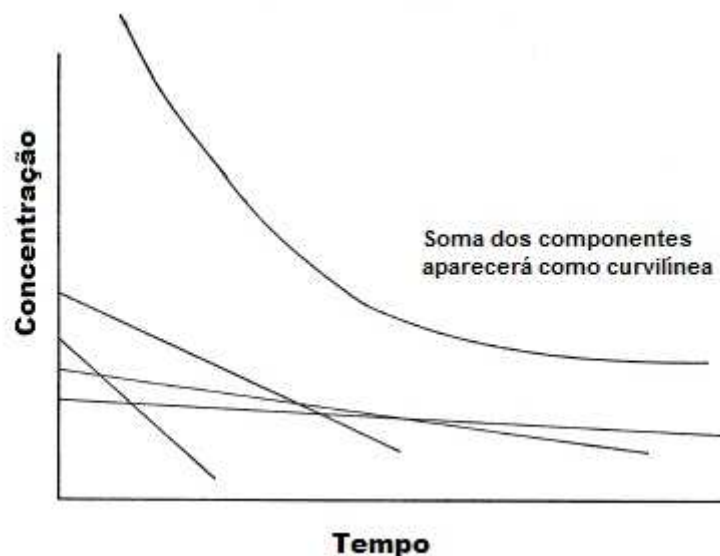
Segundo Gotaas (1948), a demanda bioquímica de primeiro estágio ou demanda carbonácea está associada à quantidade de material orgânico oxidável pelas bactérias, ou seja, à medida da DBO. Como no processo de nitrificação, que pode ocorrer nas amostras, há consumo de OD, ele pode interferir nos valores obtidos de DBO (APHA et al., 2005).

Alguns autores, como Albertson (1995) e Muirhead et al. (2006), se referem à demanda de primeira ordem como  $\text{DBO}_C$ , índice usado para facilitar o entendimento de que se trata do consumo de oxigênio demandado pela fração carbonácea. Porém, deve ficar claro que a DBO é medida indireta exclusivamente da concentração de material orgânico presente, sendo que a demanda de oxigênio por qualquer outro composto químico é considerada interferente (SAWYER; BRADNEY, 1946; MAY, 1971).

A taxa de consumo da matéria orgânica em águas pode ser descrita por equações de ordem zero, de primeira ou segunda ordem. Matematicamente, também é possível se ajustar modelos de ordem fracionária para se descrever o consumo de matéria orgânica e o respectivo acúmulo na demanda exercida de oxigênio. Contudo, tal procedimento não é usualmente encontrado na literatura, em assuntos referentes aos de engenharia ambiental.

As equações de ordem zero são aquelas que não dependem da concentração inicial de substrato, condição ideal na qual há suprimento infinito de alimento, com o substrato sendo removido de forma constante ao longo do tempo (PATZA, 2006). Assim, no início do processo, quando há grande quantidade de alimento e esse não é limitante, possivelmente as equações de degradação dos compostos mais simples, como os açúcares, se processem como reações de ordem zero. Segundo Cavalcanti et al. (2001), em lagoas de maturação (polimento), ocorre progressão de remoção de material orgânico semelhante à desse modelo.

A degradação de compostos orgânicos simples pode ser equacionada segundo reações de ordem zero. Em suspensão constituída por vários compostos orgânicos simples, descrito por diferentes taxas de degradação de ordem zero, o consumo global de substrato pode ser modelado tal como consumo de reação de primeira ordem, conforme descrito por May (1971) e demonstrado por Wuhrmann (1955) (Figura 3.2).



**Figura 3.2.** Soma de progressões de consumo de compostos simples (ordem zero) resultado em progressão de primeira ordem. Fonte: May (1971).

O modelo de reação de primeira ordem foi usado nos trabalhos clássicos de Streeter e Phelps (1925) e Theriault (1927), na modelagem da degradação da matéria orgânica em amostras de águas superficiais e de esgotos sanitários.

$$L_t = L_0 \cdot e^{-k \cdot t} \tag{3.1}$$

em que,

$L_t$  = DBO remanescente no tempo  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );

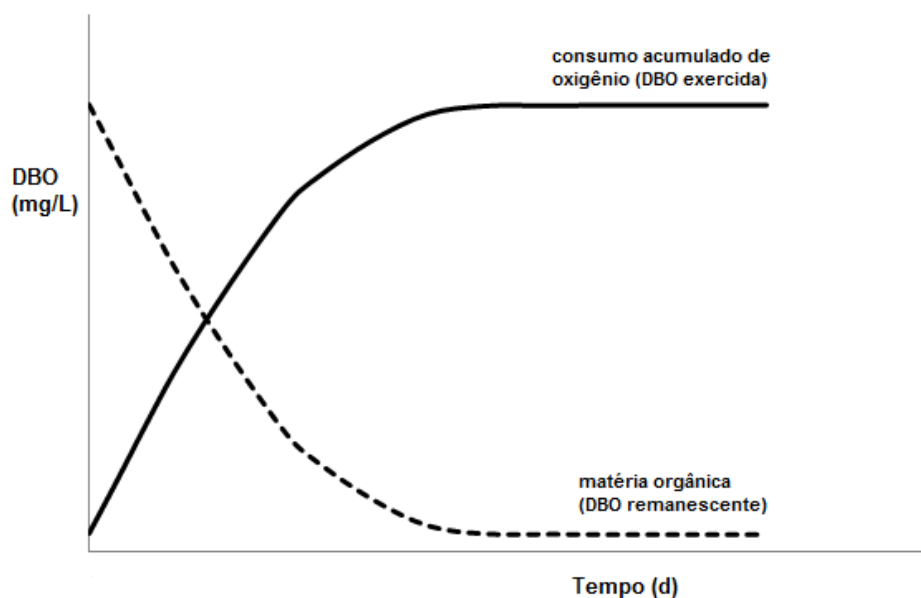
$L_0$  = DBO remanescente inicial, no tempo 0 ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$k$  = Coeficiente de desoxigenação de primeira ordem ( $\text{d}^{-1}$ ).

A demanda exercida ( $\text{DBO}_t$ ) é a quantidade de oxigênio consumida após a amostra ter sido incubada por um determinado período de tempo  $t$ , ou seja, é a demanda bioquímica de oxigênio tal como foi definida conceitualmente.

A denominada demanda remanescente ( $L_t$ ) é a medida da matéria orgânica residual até o tempo  $t$  citado. Assim, são progressões espelhadas: enquanto a exercida aumenta, a remanescente diminui (Figura 3.3). Tem-se, então, que a demanda exercida é:

$$\text{DBO}_t = L_0 - L_t \quad (3.2)$$



**Figura 3.3.** DBO exercida (oxigênio consumido) e DBO remanescente (matéria orgânica remanescente) ao longo do tempo (adaptado de von Sperling, 2005).

Rearranjando a Equação 3.1, essa passa a ser a forma matemática que descreve a progressão acumulada da DBO, ou seja, a demanda de oxigênio que é exercida ao longo do tempo de incubação da amostra.

$$DBO_t = L_0 \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (3.3)$$

Considerando-se que  $L$ , no tempo 0 ( $L_0$ ), é igual a  $DBO_t$  no tempo  $\infty$ , ela pode ser tomada como sendo a demanda bioquímica de oxigênio última ( $DBO_u$ ). Por ser a DBO exercida ( $DBO_t$ ) a que é quantificada em laboratório, é a ela que se está se referindo ao se reportar à variável DBO. Dessa forma, a equação acima também pode ser escrita como:

$$DBO_t = DBO_u \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (3.4)$$

Na Equação 3.1, representa-se a reação de cinética de primeira ordem, que é a mais usada para representar a DBO remanescente ( $L$ ) na fase carbonácea (STREETER; PHELPS, 1925; MAY, 1971; HOWINGTON et al., 1994; MATOS; GOMES FILHO, 2000). Relaciona-se a taxa de degradação do material orgânico ( $dL/dt$ ) com a concentração inicial ( $L_0$ ), elevada à primeira potência. Feito os devidos ajustes, ela passa a relacionar o consumo de oxigênio à concentração inicial de substrato ou ao máximo consumo de OD (Equações 3.3 e 3.4).

Zanoni (1967) afirmou que o modelo de reação com cinética de primeira ordem não é, no entanto, plenamente adequado para descrever todo o progresso da desoxigenação de águas residuárias, pois essa ocorre em taxas expressivamente maiores, no começo do processo da desoxigenação, sendo que em fases tardias ainda ocorrem aumentos secundários no consumo de OD. Esses efeitos são menos evidentes em amostras incubadas sob altas temperaturas ( $> 20$  °C), nas quais as fases iniciais são mais reativas e menos influenciáveis pela temperatura. Moore (1941) argumentou que, aparentemente, a fase carbonácea é formada por dois ou mais estágios, que são perceptíveis apenas em baixas temperaturas de incubação das amostras.

Zanoni (1967) apresenta duas teorias diferentes para explicar o porquê da primeira fase de degradação carbonácea ser mais reativa. O primeiro estágio é constituído por uma fase de síntese, que dura cerca de 24 h, na qual a matéria orgânica é assimilada rapidamente e os micro-organismos estão numa fase ativa, de crescimento logarítmico. No segundo, os organismos apresentam-se em estado endógeno de respiração, degradando seus próprios produtos armazenados, por causa da diminuição do material orgânico originalmente presente. Outra teoria seria a de que material orgânico lábil vai ficando cada vez mais indisponível no decorrer do período de incubação, o que interfere nos resultados finais. Mason et al. (2006) afirmaram ser complexas a quantificação e modelagem da demanda bioquímica de oxigênio, devido a interação entre os substratos orgânicos não uniformes e a diversidade de espécies presentes.

Para Tsvoglou (1958), águas residuárias possuem diferentes compostos que são oxidados em diferentes taxas, podendo ser representado por uma curva complexa, a qual é formada por uma soma de curvas simples e independentes. A progressão da DBO de águas residuárias brutas e efluentes primários (provenientes de tratamento primário), segundo Orford e Ingram (1953), Hoover et al. (1953), Buswell et al. (1954) e Schroepfer et al. (1960), pelos mesmos motivos citados acima, não fica bem descrita pela equação convencional de primeira ordem.

Autores como Young e Clark (1965b) e Adrian e Sanders (1998) afirmaram que o modelo de segunda ordem melhor descreve a progressão da DBO (demanda carbonácea), sendo que o modelo de primeira ordem é escolhido mais por conveniência e por facilidade do que propriamente em razão do seu melhor ajuste aos dados. Dentre as várias maneiras de se apresentar a desoxigenação seguindo uma cinética de segunda ordem, estão as apresentadas nas Equações 3.5 e 3.6.

$$DBO_t = \frac{k'' \cdot (DBO_u)^2 \cdot t}{1+k'' \cdot DBO_u \cdot t} \quad (3.5)$$

$$DBO_t = DBO_u \cdot \frac{k' \cdot t}{1+k' \cdot t} \quad (3.6)$$

em que

$k''$  = Coeficiente de desoxigenação de segunda ordem ( $L\ mg^{-1}\ d^{-1}$ )

$k'$  = Coeficiente de desoxigenação adaptado, com unidade de primeira ordem ( $d^{-1}$ ), equivalente à multiplicação do  $k''$  pela  $DBO_u$ , obtidos no ajuste do modelo de segunda ordem.

Em outras equações estão incluídos outros termos, tal como a fase lag, o crescimento microbiano, a denominada demanda de segundo estágio e o platô da curva, as quais estão apresentadas nos trabalhos de Flegal e Schroeder (1976) e Swamee e Ojha (1991). Mason et al. (2006) recomendaram o uso de interações multi exponenciais, de acordo com os substratos presentes, entretanto isso torna a equação muito complexa e de pouca utilidade prática.

Segundo Young e Clark (1965b) e Tebbutt e Berkun (1976), citados por Adrian e Sanders (1998), a maior diferença entre os modelos de reação de primeira e segunda ordens para descrever, matematicamente, a degradação de material orgânico na água é que no modelo de segunda ordem se obtém um valor de  $DBO_u$  maior. Os mesmos autores, afirmaram que, apesar de todos os fatores intervenientes e contemplados quando do uso da equação de segunda ordem, equações de primeira ordem têm sido utilizadas pela simplicidade que apresentam.

Não importando a forma de modelagem de sua progressão, a DBO é a mais importante variável para caracterização de águas residuárias, sendo usada para determinar a “força” dos efluentes, no que se refere à sua carga orgânica, para determinar as eficiências de sistemas de tratamento, permitir o dimensionamento de estações de tratamento de águas residuárias, além de ser usada para monitoramento do controle da poluição por agências reguladoras (MAY, 1971). Assim, é de fundamental importância que se obtenha valores confiáveis dessa variável, sem ou com mínima interferência de valores não controláveis.

### **3.4. Demanda na fase nitrogenada ou de segundo estágio**

A transformação da matéria orgânica em sistemas de tratamento ou em rios implica em consumo de oxigênio para oxidar a mesma, sendo a progressão da depleção de OD, medida pela DBO carbonácea, conforme já discutido anteriormente. A quebra das cadeias carbônicas proporciona a disponibilização de nutrientes, dentre os quais o nitrogênio reduzido.

No segundo estágio ou de demanda nitrogenada, as formas reduzidas de nitrogênio (presentes previamente nas amostras ou disponibilizadas após a quebra das cadeias carbono-nitrogênio) são oxidadas por micro-organismos autotróficos em uma série de etapas, até se converterem em nitratos (ZANONI, 1967; UDEIGWE; WANG, 2010). Assim, por demandar oxigênio dissolvido, a nitrificação é interferente na quantificação da DBO de amostras de água.

Segundo Courchaine (1968), a faixa de temperatura ótima para a nitrificação está entre 25 e 28 °C, sendo o crescimento dos micro-organismos nitrificantes fortemente influenciados pela concentração de oxigênio dissolvido, que deve ser maior que 2,0 mg L<sup>-1</sup> (WILD et al., 1971).

Esse segundo estágio de oxidação bioquímica é de mais difícil predição, sendo mais errática a sua progressão, em comparação com o da demanda de primeiro estágio (carbonácea) (GOTAAS, 1948). Segundo Green e Ward (2011), o segundo estágio se inicia entre o quinto e o oitavo dia, quando a depleção de oxigênio começa a se estabilizar, voltando a acelerar posteriormente, com tendência, assintótica, a um valor maior. Esse atraso no começo da nitrificação se deve, principalmente, a dois fatores. Primeiro à própria disponibilização do íon reduzido (amônio) e segundo, ao desenvolvimento mais lento das bactérias nitrificantes, quando em comparação com as bactérias heterotróficas, o que traz atraso na mensuração da demanda nitrogenada (CAMP; MESERVE, 1974; METCALF; EDDY, 2003). Segundo Dague (1981), as taxas de reprodução das bactérias nitrificantes são cerca de 10% das obtidas pelas heterotróficas (consumidoras de material orgânico). A ocorrência do processo de nitrificação numa amostra pode ser identificada na progressão da DBO, quando há mudança na tendência da curva da demanda de primeiro estágio, havendo sobrelevação da mesma. O surgimento de picos de DBO e o mau ajuste dos modelos de primeira e segunda ordens aos dados indica a oxidação de nitrogênio reduzido na amostra.

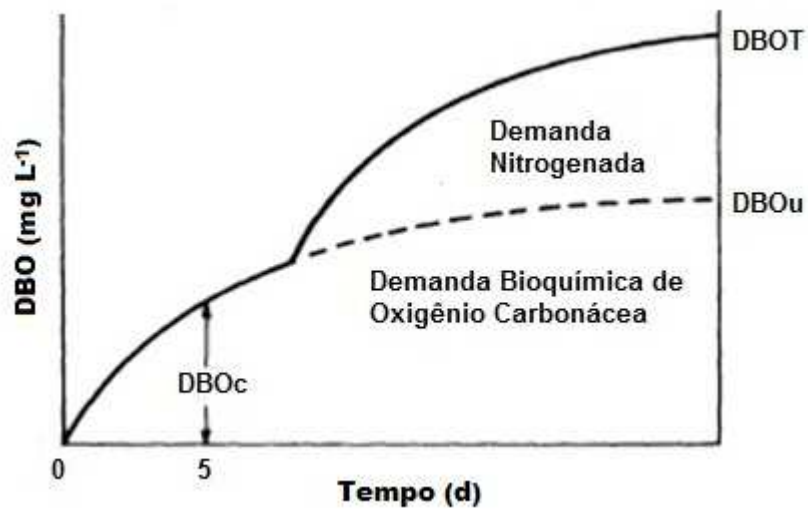
Alguns mecanismos podem ser utilizados para inibição da nitrificação em água, tais como a pasteurização, seguida da ressemeadura (introdução de inóculos provenientes de outros efluentes para degradação do material orgânico); a cloração, também seguida de inoculação de sementes, a acidificação, com posterior neutralização da suspensão antes da incubação da amostra; e a adição do azul de metileno. Esses estudos podem ser encontrados nos trabalhos dos autores Sawyer e Bradney (1946), Hurwitz et al. (1947), Abbott (1948a), Abbott (1948b) e Buswell et al. (1950). Albertson (1995) afirmou, no entanto, que esses métodos de controle da nitrificação requerem mão de obra especializada e experiente para não prejudicar a análise e se obter resultados confiáveis.

Para se precaver das interferências na quantificação da DBO, tem sido recomendada a utilização de inibidores de nitrificação. APHA et al. (2005), recomendam o uso do 2-cloro-6-triclorometilpiridina (TCMP) na quantidade de 3 mg para cada frasco de Winkler (recipiente usado no teste da DBO) de 300 mL. Entretanto, considera-se dispensável seu uso quando o tempo de incubação da amostra for inferior a 5 dias, já que o consumo de OD para a nitrificação começa a partir do quinto dia.

Altas concentrações de TCMP também são prejudiciais ao processo, tendo em vista que podem proporcionar aumento expressivo da DBO. APHA et al. (2005) sugerem que, para a quantificação da  $DBO_5$ , se faça o uso do anti-nitrificante apenas para águas superficiais e efluentes de tratamento biológicos que, sabidamente, tem maior disponibilidade de nutrientes e nitrogênio amoniacal, considerando-se que já houve mineralização dos compostos orgânicos presentes na água. Assim, segundo os mesmos autores, não há a necessidade de adição de anti-nitrificantes em águas residuárias brutas e efluentes de tratamento primário.

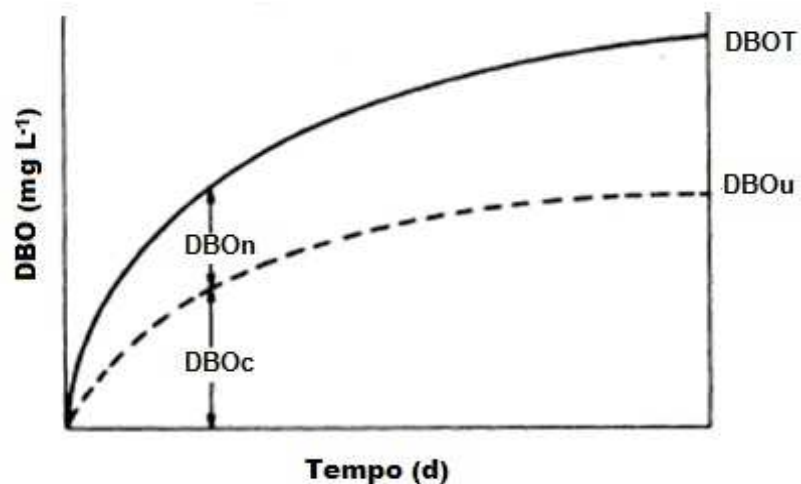
O uso do TCMP também apresenta alguns inconvenientes, tal como relatado na literatura. Albertson (1995) obteve subestimativas de 20 a 40% na carga orgânica quando a quantificou a partir da  $DBO_5$ , obtida quando se utilizou o inibidor de nitrificação em amostras de esgoto bruto e estabilizado. Muirhead et al. (2006) concluíram que o TCMP pode, além de inibir a oxidação de compostos carbonáceos, em águas residuárias contendo baixas concentrações de nitrogênio, ser oxidado por organismos heterotróficos,

concorrendo para aumento nos valores de  $DBO_5$ . Dessa forma, o ideal é usar a inibição da nitrificação nos dias que realmente ocorra a demanda de segundo estágio, entretanto, o difícil é se prever quando ela se inicia. Para Green e Ward (2011), a nitrificação começa do quinto ao oitavo dia, ocorrendo o consumo de oxigênio tal como apresentado na Figura 3.4. Já Dague (1981) considera que as progressões iniciam quase ao mesmo tempo em efluentes de tratamentos biológicos, conforme apresentado na Figura 3.5, enquanto Albertson (1995) afirmou que ela ocorre após 1,0 ou 1,5 dias.



**Figura 3.4.** A progressão idealizada dos dois estágios de depleção de oxigênio.

Fonte: adaptado de Dague (1981)



**Figura 3.5.** A progressão típica de efluentes de tratamentos biológicos.

Fonte: adaptado de Dague (1981).

A supressão da nitrificação no processo de degradação do material orgânico também é importante para o ajuste de modelos matemáticos, devido à grande dispersão que ela proporciona aos dados; devido ao fato de que a fração carbonácea é a de maior interesse no que se refere a problemas ambientais; e, por fim, pelo fato das formas  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  poderem servir como repositores de OD para o meio, causando dificuldades na modelagem da degradação do material orgânico (BUSWELL, 1955; SAWYER; BRADNEY, 1946; MAY, 1971).

### 3.5. Coeficiente de desoxigenação e coeficiente de temperatura

O valor do coeficiente de desoxigenação ( $k$ ) refere-se à velocidade de oxidação da matéria orgânica, sendo dependente da temperatura da amostra e características da matéria orgânica, tais como concentração e degradabilidade (MATOS; GOMES FILHO, 2000). Quanto maior o valor de  $k$ , mais rapidamente se alcança o valor da  $\text{DBO}_u$  (considerando que esta não varie). Dessa forma, aumentando a temperatura acima da temperatura de 20 °C (padrão) e dentro da faixa ótima da temperatura dos mesófilos (25 a 40 °C), pode-se aumentar o seu valor o que foi, matematicamente, relacionado na equação descrita por Streeter e Phelps (1925), utilizando a relação modificada de Arrhenius (ver Equação 3.7, reduzindo o tempo para se alcançar valor semelhante ao obtido no quinto dia de incubação da amostra.

$$k_T = k_{20} \cdot \theta^{(T-20)} \quad (3.7)$$

em que,

$k_T$  = Coeficiente de desoxigenação numa temperatura  $T$  qualquer ( $\text{d}^{-1}$ );

$k_{20}$  = Coeficiente de desoxigenação na temperatura de 20 °C ( $\text{d}^{-1}$ );

$\theta$  = Coeficiente de temperatura (adimensional), que é considerado como constante, e igual a 1,047, tal como citado no trabalho clássico de Streeter e Phelps (1925) e confirmado por Theriault (1927).

Na Tabela 3.2 estão apresentados valores típicos de coeficiente de desoxigenação citados na literatura. Percebe-se que, quanto maior a concentração de material orgânico presente, maior o valor de k. Comparando-se, por exemplo, efluentes de tratamento primário e secundário (após tratamento biológico) ou contrastando-se valores obtidos para esgotos brutos concentrados com os de baixa concentração, verifica-se que os coeficientes dos primeiros são maiores. Isso é reflexo da maior disponibilidade de material orgânico biodegradável ou mais lábil, enquanto nos segundos a fração mais difícil de degradação é, proporcionalmente, maior.

Assim, quanto mais facilmente assimilável for o material orgânico, maior concentração de material lábil, mais rápida é a degradação e, assim, maior é o valor de k, desde que haja ausência de substâncias xenobióticas inibidoras (von SPERLING, 2005).

**Tabela 3.2.** Valores típicos do coeficiente de desoxigenação ou decaimento da DBO obtidos sob temperatura de 20 °C, para diferentes águas residuárias.

Água residuária	$k_{20}$ (d <sup>-1</sup> )
Processamento dos frutos do cafeeiro <sup>2</sup>	0,13
Laticínios <sup>3</sup>	0,18
Suinocultura <sup>3</sup>	0,24
Avicultura <sup>3</sup>	0,21
Esgoto sanitário (geral) <sup>1</sup>	0,05 ~ 0,30
Esgoto bruto concentrado <sup>4</sup>	0,35 ~ 0,45
Esgoto bruto pouca concentração <sup>4</sup>	0,30 ~ 0,40
Efluente de tratamento primário <sup>4</sup>	0,30 ~ 0,40
Efluente de tratamento secundário <sup>4</sup>	0,12 ~ 0,24
Curso de água com águas limpas <sup>4</sup>	0,08 ~ 0,20

Fonte: Jordão e Pessoa (2005)<sup>1</sup>, Matos e Gomes Filho (2000)<sup>2</sup>; Fia et al. (2004)<sup>3</sup>; adaptado de Fair et al. (1973) e Arceivala (1981), citados por von Sperling (2005)<sup>4</sup>.

A temperatura influencia na taxa de reprodução de micro-organismos, na produção de enzimas, no crescimento das bactérias, na velocidade de consumo de oxigênio, seja para estabilizar a matéria orgânica ou para oxidar as formas reduzidas de nitrogênio; acelerando, retardando ou inibindo o metabolismo; diminuindo a extensão da fase lag; reduzindo o tempo que se leva até ser atingido o platô da curva. Todos esses efeitos influenciam na magnitude do valor do coeficiente de desoxigenação (k), podendo esse coeficiente dar indicativos do melhor modelo a ser usado para descrever a

progressão da DBO (MARSKE; POLKOWSKI, 1972). Esses autores consideraram que, para se escolher o melhor modelo matemático a ser empregado, deve-se dividir as águas residuárias em 3 classes, de acordo com o valor de  $k_{20}$  que elas apresentarem. Se  $k_{20}$  for menor que  $0,34 \text{ d}^{-1}$  (na base e), o modelo de primeira ordem é o que melhor descreve essa degradação; Se estiver entre  $0,34$  e  $0,45 \text{ d}^{-1}$ , ambos os modelos podem ser utilizados; e se for maior que  $0,45 \text{ d}^{-1}$ , recomenda-se adotar o de segunda ordem.

O coeficiente de temperatura ( $\theta$ ) relaciona o valor do coeficiente de desoxigenação na temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $k_{20}$ ), ao valor do coeficiente sob uma temperatura T qualquer ( $k_T$ ). O valor adotado como padrão por muitos autores é  $1,047$ , recomendado por Streeter e Phelps (1925) a partir de dados obtidos em experimentos em que foram utilizadas águas residuárias e amostras de rio, numa faixa de temperatura de  $10$  a  $37,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente, Theriault (1927) confirmou a similaridade entre a Equação 3.7 e a de Arrhenius para reações químicas, sendo então considerada a equação utilizada por Streeter e Phelps (1925) uma simplificação da equação clássica de Arrhenius.

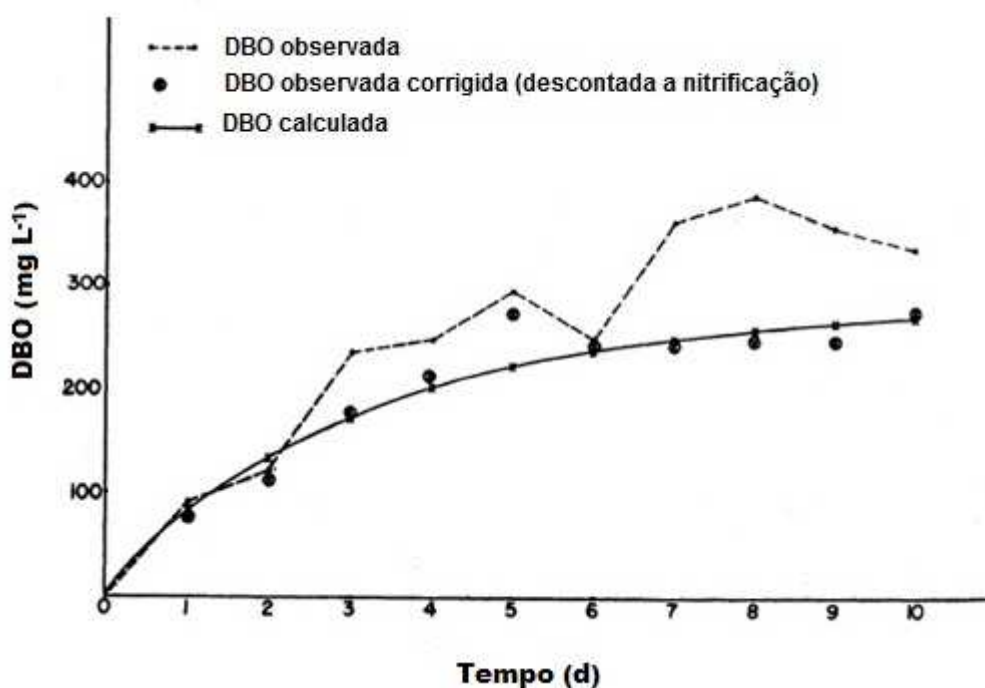
### **3.6. Demanda Bioquímica de Oxigênio Última (DBO<sub>u</sub>)**

Segundo APHA et al. (2005), a máxima demanda exercida, (DBO<sub>u</sub>), equivalente à demanda remanescente inicial, ou “potencial” ( $L_0$ ) é a quantidade de OD requerida para a total degradação do material orgânico (demanda última carbonácea). Sua estimativa é importante em estudos de modelagem da qualidade da água em rios, como autodepuração, possibilitando-se estimativas da sua capacidade de recuperação; o atendimento à legislação; e definição da cinética de desoxigenação na água. Dessa forma, pelo menos conceitualmente, deve ser uma variável imutável com a temperatura e dependente apenas das características da água residuária, tal como sua degradabilidade. Assim, o aumento da temperatura deve influenciar o valor de  $k$ , aumentando o seu valor, conforme pode ser verificado na Equação 3.7, concorrendo para que a DBO seja exercida até se alcançar a DBO<sub>u</sub> de forma mais rápida, tal como descrito por von Sperling (2005).

Assim, como o valor do coeficiente de desoxigenação,  $k$ , a DBO<sub>u</sub> pode também ser obtida após o ajuste a modelos, usando a progressão

exclusivamente carbonácea (DBO) (SAWYER; BRADNEY, 1946; RUCHHOFT et al., 1948; MAY, 1971; MARSKE; POLKOWSKI, 1972).

Para ter dados confiáveis para obtenção dos valores de  $DBO_u$  e  $k$ , Ruchhoft et al. (1948) quantificou as concentrações de nitritos e nitratos presentes em amostras de água, descontando-se os resultados encontrados na depleção de oxigênio. Os resultados, segundo o autor e seus colaboradores, foram bastante satisfatórios, tendo sido obtidos coeficientes de primeira ordem semelhantes nas diversas amostras e progressões mais próximas da expectativa de crescimento exponencial, com estabilização posterior (platô), conforme pode ser visto na Figura 3.6.



**Figura 3.6.** Efeito da remoção da concentração de nitritos na progressão de DBO. Fonte: adaptado de Ruchhoft et al. (1948).

Como pode ser visto na Figura 3.6, a linha tracejada que representa a progressão de DBO observada (com ocorrência da nitrificação), não apresenta tendência definida. Considerada a correção para a nitrificação (desconto do OD removido para formação de nitritos), seguiu o modelo de primeira ordem, com demanda última  $DBO_u$  igual a  $2.823 \text{ mg L}^{-1}$  e  $k_{20}$  de  $0,3118 \text{ d}^{-1}$  (RUCHHOFT et al., 1948).

### **3.7. Efeito da temperatura sobre variáveis e parâmetros associados à degradação do material orgânico**

#### **3.7.1. DBO**

Os primeiros estudos sobre o efeito da temperatura nos valores de DBO foram conduzidos por Pleissner (1910) e Streeter e Phelps (1925). Os últimos conseguiram obter uma relação entre a temperatura e a taxa de degradação, por meio do coeficiente de desoxigenação. A partir daí, vieram diversas outras investigações, nas quais se verificou o efeito da temperatura sobre a taxa de degradação,  $k$  e  $DBO_u$ .

Greenfield e Elder (1926) observaram que, sob temperatura de 2 °C de incubação da amostra, 58 dias são requeridos para se ter DBO semelhante à obtida com a incubação da amostra por 20 dias, sob temperatura de 20 °C. Howington et al. (1994), objetivando avaliar as condições de degradação do material orgânico nas águas da Antártida, concluiu que, sob a temperatura de -1,8 °C, a demanda bioquímica de oxigênio é cerca de três vezes menor do que a obtida sob a condição padrão. Dessa forma, tal como demonstraram Moore (1941) e Gotaas (1948), para se alcançar determinada DBO, o tempo deverá aumentar quando a temperatura diminuir. Verifica-se, assim, que binômios tempo-temperatura podem ser utilizados para se obter valores equivalentes ao da DBO padrão. Com base nisso, para se obter redução no tempo, deve-se elevar a temperatura de incubação da amostra.

#### **3.7.2. Taxa de degradação**

Ji et al. (2010) avaliaram efeito de alterações no pH e aumento da temperatura na atividade microbiana de degradação dos materiais orgânicos em sistemas de tratamentos biológicos de esgotos sanitários. Os autores verificaram que sob a temperatura de 35 °C ocorreram as maiores remoções de matéria orgânica. A partir dessa temperatura, houve diminuição na eficiência, indicando que, provavelmente, ocorre desnaturação de proteínas, com morte das bactérias heterotróficas. Com esse estudo, verificou-se que a tendência é que a taxa (velocidade) de degradação vá aumentando com o aumento da temperatura, até alcançar a temperatura ótima, que deve estar entre 25 e 40 °C, tal como descrito na Tabela 3.1, para os micro-organismos

mesófilos, e diminui a partir dessa temperatura. May (1971) também verificou em seus estudos que a temperatura aumentou a taxa de degradação da matéria orgânica. A temperatura ótima para a degradação do material orgânico contido em águas residuárias de baixa concentração foi menor (30 °C) do que a requerida para efluentes mais concentrados (35 °C).

Carpenter et al. (1968) avaliaram o efeito da temperatura (2 °C, 10 °C, 20 °C e 30 °C) no tratamento aeróbio de águas residuárias da indústria de celulose e papel e também verificaram maior velocidade e eficiência na degradação do material orgânico com o aumento da temperatura, até que se alcance a estabilidade, platô ou região da curva em que o valor da DBO está próximo ao da  $DBO_u$ , na qual o efeito é minimizado. O coeficiente de desoxigenação é o referencial para verificar a maior velocidade de degradação do material orgânico. Os valores obtidos foram de 0,166; 0,186; 0,216 e 0,250  $d^{-1}$ , para os coeficientes  $k_2$ ,  $k_{10}$ ,  $k_{20}$  e  $k_{30}$ , respectivamente. Substituindo-se esses parâmetros na Equação 3.7, estima-se um o coeficiente de temperatura, de aproximadamente 1,016. Esse valor, difere do obtido por Streeter e Phelps (1925), considerado constante (1,047) para esgotos sanitários e na faixa entre 10 e 37,5 °C.

Como descrito no item 3.4, a temperatura também influencia a taxa de nitrificação, sendo a faixa ótima entre 25 e 28 °C. Assim sendo, o aumento na temperatura também poderá aumentar a oxidação do nitrogênio reduzido, majorando a interferência desse processo nos valores da DBO.

### **3.7.3. Nitrificação**

Muirhead et al. (2006) avaliaram o efeito conjunto e em separado da nitrificação e da temperatura nos valores de DBO. Os autores verificaram que, em temperaturas reduzidas, a presença do anti-nitrificante (TCMP) proporciona maior diferença nos valores de DBO da amostra. Segundo os autores, aparentemente, isso se dá porque a nitrificação é mais fortemente influenciada pelas concentrações de oxigênio dissolvido (mais elevadas em baixas temperaturas) no meio, do que a oxidação de compostos orgânicos. Além disso, em altas temperaturas, o TCMP tem menor efeito sobre a população de organismos consumidores de material orgânico.

### 3.7.4. Coeficiente de temperatura

No que se refere ao efeito da temperatura no valor de  $\theta$ , embora esse parâmetro seja considerado, em diversos estudos, como constante e igual a 1,047, tal como afirmado por Streeter e Phelps (1925) e Theriault (1927), ele pode variar. Metcalf e Eddy (2003) afirmaram que, para temperaturas menores que 20 °C, o valor anteriormente citado já não se aplica. Schroepfer et al. (1964) encontraram diferentes valores de coeficiente de temperatura para diferentes faixas de temperatura. Os autores encontraram o valor de 1,135 para temperaturas na faixa de 4 a 20 °C e de 1,056 entre 20 e 30 °C. Hull (1961), verificou que de 0 a 35 °C, o valor de  $\theta$  varia de 1,15 a 0,97.

Gotaas (1948) e Zaroni (1967) também encontraram valores de  $\theta$  variando dentro de certas faixas de temperatura, ajustando equações usando como modelo, a equação modificada de Van't Hoff Arrhenius por Streeter e Phelps (1925) (Equação 3.7). As equações propostas por Gotaas (1948) estão apresentadas na Tabela 3.3:

**Tabela 3.3.** Equações propostas por Gotaas (1948) para correção de k

Equação	Faixa de temperatura	Número
$k_T = 0,77 \cdot k_{20} \cdot (1,096)^{(T-15)}$	5 ~ 15	(3.8)
$k_T = k_{20} \cdot (1,0444)^{(T-20)}$	15 ~ 30	(3.9)
$k_T = 0,45 \cdot k_{20} \cdot (0,9672)^{(T-30)}$	30 ~ 40	(3.10)

Os ajustes das equações indicaram maiores valores de  $\theta$  na faixa de temperatura de 5 a 15 °C, intermediários entre 15 e 30 °C e menor entre 30 e 40 °C. Nesse experimento, os valores médios dos coeficientes de desoxigenação foram 0,05310; 0,09844; 0,14885; 0,18091; 0,22807; 0,27182; 0,24098 e 0,19521 d<sup>-1</sup>, para  $k_5$ ,  $k_{10}$ ,  $k_{15}$ ,  $k_{20}$ ,  $k_{25}$ ,  $k_{30}$ ,  $k_{35}$  e  $k_{40}$  respectivamente, tendo sido obtido a máxima taxa de degradação sob a temperatura de 30 °C na incubação da amostra.

Da mesma forma, Zaroni (1967), plotando os dados de relação entre o  $k_T$  e  $k_{20}$  a cada temperatura, obteve novas equações que demonstram decréscimo no valor de  $\theta$  de acordo com a faixa de temperatura de avaliação (Tabela 3.4).

**Tabela 3.4.** Equações propostas por Zanoni (1967) para correção de k

Equação	Faixa de temperatura	Número
$k_T = 0,796 \cdot k_{20} \cdot (1,126)^{(T-15)}$	2 ~ 15	(3.11)
$k_T = K_{1(20)} \cdot (1,047)^{(T-20)}$	15 ~ 32	(3.12)
$k_T = 1,728 \cdot k_{20} \cdot (0,985)^{(T-30)}$	32 ~ 40	(3.13)

Como visto nos trabalhos de Gotaas (1948), Zanoni (1967), May (1971) e Ji et al. (2010), o aumento na temperatura favorece o aumento na taxa de degradação, estando o ponto ótimo entre 30 e 35 °C, o que indica serem, realmente, os organismos mesófilos os mais eficientes na remoção do material orgânico.

Outros autores encontraram valores que também divergiram dos apresentados por Streeter e Phelps (1925). Carpenter et al. (1968) obteve  $\theta$  de 1,031 a 1,046 (temperatura entre 2 e 30 °C) para o tratamento dos diversos efluentes de indústrias de celulose e papel. Oliveira et al. (2005) encontraram  $\theta$  igual a 1,019 (comparando coeficientes de temperatura de 20 °C e 27 °C) para esgotos sanitários brutos, afluentes da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) de Ponta Negra, Natal-RN. Já para os efluentes de lagoas facultativa primária e das lagoas de maturação, não foi possível obter  $\theta$  ajustado em modelo de reação de primeira ordem, já que os valores desses foram negativos, em amostras submetidas à incubação sob temperatura de 27 °C. Os autores atribuíram os resultados à baixa disponibilidade de material orgânico lábil nas amostras.

### 3.7.5. DBO última ( $DBO_u$ )

Howington et al. (1994) verificaram que utilizando os dados obtidos com a incubação das amostras sob temperatura de -1,8 °C (condições polares) e 20 °C (condição padrão) para ajustar ao modelo de primeira ordem, foram obtidos, respectivamente, valores de 161 mg L<sup>-1</sup> e 510 mg L<sup>-1</sup> para DBO última. Entretanto, tal como ressaltado pelos autores, embora a taxa de degradação fosse muito reduzida, havia consumo potencial de OD por um longo período de tempo, por meses ou anos, o que indicou que o tempo de análise tenha sido curto demais, no caso da amostra incubada a -1,8 °C. Além disso, outro possível motivo alegado foi a inabilidade de muitas bactérias mesofílicas de se

desenvolverem sob temperatura de  $-1,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a habilidade das psicofílicas de degradarem apenas parte da fração muito lábil da matéria orgânica. Reforçando a ideia de que haveria uma progressão da DBO exercida, por vários dias.

Therault (1927) estudando amostras de águas de superfície (rios) nas temperaturas de  $9, 20$  e  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , verificou aumento na  $\text{DBO}_u$ , calculada com uso de cinética de primeira ordem, na ordem de  $2\%$  a cada grau Celsius de aumento na temperatura de incubação da amostra.

Em outras palavras, no ajuste da Equação 3.14, utilizando dados de  $\text{DBO}_u$ , obtidos sob temperatura padrão ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e outras temperaturas de incubação da amostra, obteve coeficiente  $\phi$  (coeficiente de temperatura de  $\text{DBO}_u$ ) de  $0,02$ . Dessa forma, segundo o autor, se a  $\text{DBO}_u^{20}$  for de  $100\text{ mg L}^{-1}$ , a  $\text{DBO}_u^{30}$  deveria ser de  $120\text{ mg L}^{-1}$ .

$$\text{DBO}_u^T = \text{DBO}_u^{20} \cdot [1 + \phi \cdot (T-20)] \quad (3.14)$$

A equação acima foi usado por diversos autores, como o próprio Therault (1927), Moore (1941), Zanoni (1967), entre outros. Outra forma de correlacionar a variação da demanda bioquímica última com a temperatura foi proposta por Carpenter et al. (1968):

$$\text{DBO}_u^T = \text{DBO}_u^{20} \cdot \phi^{(T-20)} \quad (3.15)$$

em que:

$\text{DBO}_u^T$  = DBO última em uma temperatura  $T$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$\text{DBO}_u^{20}$  = DBO última à  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$\phi$  = Constante de temperatura da DBO última.

Moore (1941), utilizando duas amostras diferentes de água residuária, uma com baixa ( $11,0\text{ mg L}^{-1}$ ) e outra com alta ( $22,5\text{ mg L}^{-1}$ ) concentração de nitrogênio, verificou diferenças consideráveis na constante de temperatura de  $\text{DBO}_u$ . No primeiro caso,  $\phi$  foi igual a  $0,00820$  e no último foi de  $0,0260$ .

Utilizando o mesmo exemplo dado acima, a  $DBO_u^{30}$  calculada deveria ser de 108,2 e 126  $mg L^{-1}$ , respectivamente.

Zanoni (1967) também verificou mudança no valor de  $DBO_u$  com a mudança na temperatura, quando utilizado o modelo de primeira ordem no ajuste dessa variável, obtendo  $\phi$  igual a 0,0033, para temperaturas da amostra entre 2 e 20 °C, e de 0,0113, na faixa de temperatura de 20 a 35 °C. Acima de 35 °C, os resultados dos experimentos indicaram que houve diminuição no valor de  $DBO_u$  em 1,5% por °C ( $\phi$  de -0,0150). Quando o autor usou equações de segunda ordem para ajuste dos dados, não houve diferença apreciável entre os valores de  $DBO_u$ .

Gotaas (1948) e May (1971) encontraram resultados indicativos de que a  $DBO_u$  não muda com a temperatura. O primeiro autor encontrou valores muito pequenos para  $\phi$ , sendo que, na faixa de temperatura de 5 a 40 °C, o valor encontrado foi 0,00131. Caso se restrinja a faixa para 5 a 30 °C, o valor foi ainda menor ( $\phi = 0,000657$ ).

May (1971), além de não verificar diferença expressiva em  $DBO_u$ , argumentou que os valores de  $\phi$  obtidos por Moore (1941) foram relativamente altos em razão da ocorrência de nitrificação nas amostras. Como a  $DBO_u$  deve ser obtida considerando-se apenas a fase carbonácea, a oxidação de compostos nitrogenados reduzidos também demanda oxigênio (demanda nitrogenada), o que proporciona superestimativa dos resultados. Isso pode ser verificado pelo baixo coeficiente  $\phi$  encontrado quando a  $DBO_u$  foi obtida em amostras com baixa concentração de N. O valor de  $\phi$  das amostras contendo altas concentrações de N foi semelhante ao encontrado no trabalho de Theriault (1927), indicando que, possivelmente, a nitrificação também tenha sido a causadora da diferença entre os valores das demanda últimas no trabalho desse autor. Ainda segundo May (1971), o possível mau ajuste a equação de primeira ordem, reportado por Zanoni (1967) esteja relacionado ao fato de terem sido utilizadas águas residuárias submetidas ao congelamento prévio. Após descongeladas, as amostras eram, ainda, misturadas, aeradas e só depois incubadas, o que o próprio autor reconheceu como procedimento prejudicial à análise, já que houve 10% de diferença entre a  $DBO_5$  obtida no

efluente original e a no efluente descongelado (ZANONI, 1965). Simon et al. (2011) reportaram que amostras frescas de esgoto sanitário bruto, analisadas em menos de 6 h após sua coleta apresentaram valor de  $DBO_7$  cerca de 60% maior do que no efluente bruto, armazenado a 4 °C, no escuro, por um período maior que um dia e menor que um mês, corroborando com a hipótese de degradação do material orgânico em armazenamentos por longos períodos de tempo, e ocasionando assim, subestimativa da DBO dos efluentes.

Young e Clark (1965a) também verificaram, em estudos com esgotos sanitários brutos, a não variação da  $DBO_u$  com a temperatura, nas análises sob temperaturas de 20 e 35 °C, o que ficou comprovado em experimentos em que utilizaram águas sintéticas (YOUNG; CLARK, 1965b)

Bewtra e Charan (1965), usando esgotos sanitários brutos, ajustaram uma equação linear relacionando  $DBO_u$ , obtida por incubação das amostras sob temperatura de 20 °C, com  $DBO_u$ , obtida a uma temperatura T qualquer. No entanto, os autores reconheceram, no trabalho, a possibilidade de erro devido à ocorrência da nitrificação.

$$DBO_u^T = DBO_u^{20} \cdot [0,979 + 0,00645 \cdot (T - 20)] \quad (3.16)$$

Avaliando três diferentes amostras de esgotos sanitários, uma com baixa concentração de material orgânico ( $DBO_5^{20} = 61,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), uma com média ( $DBO_5^{20} = 118,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e outra com alta ( $DBO_5^{20} = 198,2 \text{ mg L}^{-1}$ ), May (1971) verificou que, quanto maior a concentração de material orgânico, menores devem ser as preocupações com a nitrificação e melhores devem ser os ajuste dos modelos, tanto de primeira, como de segunda ordem. O autor verificou que as fases lag foram menores ou menos frequentes em efluentes mais concentrados e sob mais altas temperaturas de incubação das amostras. Para a água residuária de maior DBO, o modelo de segunda ordem apresentou menores erros de estimativa, o que pode ser considerado melhor ajuste. As Equações 3.17, 3.18 e 3.19 foram ajustadas, respectivamente, para amostras de esgoto sanitário com baixa), média e alta concentração de material orgânico:

$$DBO_U^T = DBO_U^{20} \cdot [1,0 - 0,00097 \cdot (T - 20)] \quad (3.17)$$

$$DBO_U^T = DBO_U^{20} \cdot [1,0 - 0,0103 \cdot (T - 20)] \quad (3.18)$$

$$DBO_U^T = DBO_U^{20} \cdot [1,0 - 0,00197 \cdot (T - 20)] \quad (3.19)$$

Assim, nas águas residuárias de baixa DBO, houve pequeno decréscimo de  $DBO_U$  com o aumento da temperatura, enquanto nas outras houve pequena tendência de aumento com a elevação da temperatura. Utilizando os dados de todas as amostras de águas residuárias estudadas, o autor ajustou nova equação:

$$DBO_U^T = DBO_U^{20} \cdot [1,0 + 0,003162 \cdot (T - 20)] \quad (3.20)$$

Para efeito comparativo, sendo o valor de  $DBO_U^{20}$  é de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , o de  $DBO_U^{35}$  será de  $103,16 \text{ mg L}^{-1}$ , variação menor que a reportada nos trabalhos de Theriault (1927), Moore (1941) e Zanoni (1967), mas que corroboraram os resultados obtidos por Gotaas (1948) e Young e Clark (1965a, 1965b).

A despeito do bom número de fontes de consulta clássicas, publicadas nas últimas décadas, ressalta-se que, em quase todas as situações, as amostras estudadas eram de esgoto sanitário. Poucos foram os trabalhos consultados que reportaram estudo com águas residuárias agroindustriais, como as de laticínios e de suinocultura, por exemplo, sabidamente são mais ricas em matéria orgânica e nitrogênio. Dessa forma, a temperatura pode ter maior efeito na progressão de DBO nessas águas residuárias. Assim, é de suma importância ter ciência das implicações do lançamento desses efluentes e estimativa das eficiências de remoção de material orgânico dessas águas em condições de temperatura superiores a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **3.8. Incubação em tempos diferentes de cinco dias**

Outra alternativa para reduzir o tempo gasto, em laboratório, na análise da  $DBO_5^{20}$ , seria a incubação da amostra por tempos inferiores ao de 5 dias. Para isso, torna-se necessário a obtenção de fatores de correção relacionando  $DBO_t^{20}$  e  $DBO_U^{20}$ . Isso possibilitaria, também, maior flexibilização no tempo de

análise, podendo ser medida no sexto dia, na impossibilidade da realização da quantificação no dia convencionado. Também permitiria, por exemplo, comparação entre a DBO no quinto dia, com a feita no sétimo dia, como no trabalho de Roppola et al. (2007).

Poucos são os estudos relatados na literatura a respeito dos resultados de análises de DBO em dias diferentes de 5 dias. As citações disponíveis restringem-se à norma indiana (HYDROLOGY PROJECT, 1999), e à parâmetros de conversão da  $DBO_5^{20}$  em demanda bioquímica última ( $DBO_u$ ). Na Tabela 3.5 estão indicadas as faixas típicas do fator de conversão de  $DBO_5$  para  $DBO_u$  de águas residuárias domésticas submetidas a diferentes graus de tratamento. Tal conversão é importante em estudos de autodepuração e em vários processos de tratamento de águas residuárias, que são dimensionados tomando-se como base  $DBO_u$ .

**Tabela 3.5.** Relação entre  $DBO_u/DBO_5^{20}$ , em águas residuárias de origem sanitária

Origem	$DBO_u/DBO_5^{20}$
Esgoto concentrado	1,1-1,5
Esgoto de baixa concentração	1,2-1,6
Efluente do tratamento primário	1,2-1,6
Efluente do tratamento secundário	1,5-3,0

Fonte: von Sperling (2005)

Na literatura, encontram-se apresentados alguns valores para a conversão da DBO de outros dias na  $DBO_5^{20}$ . COPASA (1997), apud Matos (2012), apresentou, para esgoto doméstico, fatores de conversão diferentes, os quais estão apresentados na Tabela 3.6.

**Tabela 3.6.** Fator de correção para DBO de esgoto sanitário obtido em 3, 4, 6 e 7 dias de incubação da amostra

Tempo de incubação (t) em dias	Fator ( $DBO_t/DBO_5$ )
3°	0,74
4°	0,88
6°	1,10
7°	1,18

Fonte: COPASA (1997), adaptado por Matos (2012).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi conduzida no Laboratório de Qualidade da Água (LQA) do Departamento de Engenharia Agrícola (DEA) da Universidade Federal de Viçosa (UFV), e consistiu basicamente de dois experimentos, a saber:

- I) Obtenção do coeficiente de temperatura, partindo-se do valor padrão ( $\theta = 1,047$ ); e
- II) Obtenção do coeficiente de temperatura a partir do coeficiente de desoxigenação obtido sob temperaturas diferentes.

### 4.1. Análises químicas

#### 4.1.1. Análise da demanda bioquímica de oxigênio

Os frascos utilizados nas análises da DBO (frascos de Winkler) foram lavados com solução sulfocrômica, com o intuito de impedir que materiais orgânicos possivelmente presentes viessem a interferir nos resultados.

A solução nutriente utilizada na diluição das amostras foi preparada seguindo-se a proporção de, para cada litro de água destilada utilizada, 1 mL das soluções tampão de fosfatos, de sulfato de magnésio, de cloreto de cálcio e de cloreto férrico. Essa solução foi saturada de oxigênio, por meio de borbulhamento, com uso do compressor de ar por algumas horas, sendo o tempo definido em função do volume (cerca de 1 h para 1 L de água). Toda essa sequência foi realizada e a solução preparada no dia da incubação das amostras, garantindo, assim, maior concentração de oxigênio dissolvido na solução de diluição.

Em APHA et al. (2005) preconiza-se que, para análise de amostras em até 2 horas após sua coleta, o armazenamento com refrigeração seja dispensável. Caso as análises sejam feitas no período de 6 horas, é fortemente indicado o armazenamento sob temperatura de 4 °C, não sendo aconselhável o armazenamento por mais de um dia. Essas preocupações visam à diminuição na degradação do material orgânico da amostra antes de sua incubação, o que ocasionaria subestimativa nas análises, conforme verificaram Zanoni (1965) e Simon et al. (2011). A fim de se evitarem os problemas já relatados, as amostras foram coletadas e armazenadas em geladeira, a 4 °C, até serem

feitas as análises, o que ocorreu num período inferior a 6 horas (cerca de 2 horas após a coleta).

A diluição das amostras de águas residuárias com a solução nutritiva nos frascos de DBO foi feita de tal forma a garantir que houvesse, após decorrido o período de tempo de incubação, no mínimo  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de OD residual e que sua depleção fosse de, pelo menos,  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , por ocasião da sua quantificação na mistura (APHA et al., 2005).

Para auxílio na determinação das diluições mais apropriadas, em cada caso, foram feitas análises prévias da DQO, quantificada utilizando-se o método do refluxo aberto (APHA et al., 2005), nas amostras de águas residuárias. Como, na fase carbonácea, o valor da DBO é crescente ao longo do tempo, estabilizando ao se aproximar da demanda bioquímica de oxigênio última ( $\text{DBO}_u$ ), os volumes de amostra misturados à solução nutriente usados foram decrescentes com o tempo de incubação das amostras. Para cada dia de quantificação da DBO foi preparado um frasco de DBO como “branco” (contendo apenas solução nutriente), que teve o consumo de OD medido para ser descontado do valor obtido no frasco em que foi adicionada água residuária.

Em algumas amostras foi utilizado o inibidor de nitrificação 2-cloro-6-triclorometilpiridina (TCMP), adicionado na quantidade de  $3,0 \text{ mg}$  para cada frasco de Winkler (que possuem volume entre  $270$  e  $310 \text{ mL}$ ). A adição e mistura do TCMP foi feita depois que o frasco recebeu, aproximadamente, a metade da solução nutriente. Posteriormente, foi adicionado o volume de amostra determinado para cada dia de quantificação do OD e completado totalmente o volume do frasco com solução nutriente.

Os frascos de Winkler, com selo de água e cobertos com papel alumínio, foram levados às câmaras de incubação, onde permaneceram incubados sob as temperaturas de  $20$ ,  $30$  ou  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , pelo período de tempo previamente estabelecido (discriminado nos itens posteriores). Essa cobertura com selo d'água é importante para impedir a entrada de oxigênio do ambiente externo para os frascos, o que poderia ocasionar oxigenação das amostras. A fim de manter essa proteção por mais tempo, papel alumínio foi usado para diminuir a evaporação da água.

No dia da incubação, ou dia 0, foi quantificada a concentração de OD no “branco 0” (Br<sub>0</sub>) e, nos dias determinados para obtenção da DBO, foram quantificadas as concentrações nos frascos que continham a mistura de solução nutriente mais água residuária e no “branco” referente ao tempo de incubação planejado, utilizando-se o método de Winkler (iodométrico), conforme estabelecido no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA et al., 2005).

A concentração de oxigênio dissolvido foi calculada utilizando-se a Equação 4.1:

$$OD = V_G \cdot N_{TS} \cdot F \cdot 8.000 / V_A \quad (4.1)$$

em que,

OD = Concentração de oxigênio dissolvido (mg L<sup>-1</sup>);

V<sub>G</sub> = Volume de tiosulfato de sódio (titulante) gasto (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (mL);

N<sub>TS</sub> = Normalidade do Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol<sub>c</sub> L<sup>-1</sup>);

F = Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio;

V<sub>A</sub> = Volume de amostra utilizada na titulação (mL).

O valor 8.000 é usado para conversão para unidade de mg L<sup>-1</sup>. Um mol de oxigênio tem 16 g e, assim, 16.000 mg. Como a valência do oxigênio é -2, um mol<sub>c</sub> tem 8000 mg.

A sequência de passos para a determinação do oxigênio dissolvido em cada amostra foi a seguinte: adicionou-se 1 mL de sulfato manganoso e 1 mL de solução de iodeto-azida sódica aos frascos. Os recipientes foram, então, agitados e deixados em repouso para o que precipitado de MnO(OH)<sub>2</sub> formado decantasse. Se a solução ao invés de amarelada, ficasse esbranquiçada, concluiu-se que formou pouco ou nenhum precipitado no frasco, consequência do consumo de todo o oxigênio dissolvido pelos micro-organismos e a perda da amostra. Na adição dos reagentes e em todos os outros passos, tomou-se o cuidado de não proporcionar borbulhamento das amostras.

Após esperar a decantação da amostra por um período de 3 minutos, adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico concentrado, para solubilização do precipitado. Novamente, o frasco foi agitado para que ocorresse a total

dissolução do  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  e, posteriormente, retirou-se 50 mL da solução, que foi colocada em um balão de Erlenmeyer, para ser titulada.

O indicador da presença de iodo, disponibilizado pelo iodeto-azida sódica, é o amido, adicionado com 5 a 7 gotas. Quanto mais iodo contiver na amostra, mais roxa ficará a solução. A titulação com o tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )  $0,00625 \text{ mol}_c \text{ L}^{-1}$  faz com que o sódio reaja com o iodo ( $\text{I}_2$ ), formando o sal  $\text{NaI}$ , alterando a cor da solução de roxa para incolor, ponto no qual cessasse a titulação, sendo, então, anotado o volume gasto de tiosulfato.

A DBO é calculada pela diferença entre os valores de OD no branco e na amostra lida em outro dia. Como as amostras são diluídas, os valores entram no cálculo pela divisão entre o volume do frasco de Winkler ( $V_F$ ) pelo volume de amostra (água residuária) inoculada ( $V_{AM}$ ):

$$\text{DBO}_t = (\text{Br}_0 - \text{OD}_t) \cdot \frac{V_F}{V_{AM}} \quad (4.2)$$

em que,

$\text{DBO}_t$  = Demanda bioquímica de oxigênio exercida após incubação da amostra por "t" dias ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$\text{Br}_0$  = Oxigênio dissolvido na amostra "branco", antes de sua incubação, ou seja, oxigênio dissolvido presente no dia 0 ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$\text{OD}_t$  = Oxigênio dissolvido após incubação da amostra por um tempo de "t" dias ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$V_F$  = Volume do total de água (amostra + solução nutritiva) no frasco, ou seja, sua capacidade (mL);

$V_{AM}$  = Volume de amostra inoculada no frasco especial de DBO (mL);

Na Equação 4.2 existem simplificações, nem sempre adequadas, tais como o desprezo do consumo de oxigênio dissolvido na própria solução nutriente de diluição. Por essa razão, uma equação mais completa para o cálculo da DBO foi proposta por Matos (2012), que inclui a quantificação da demanda de oxigênio na amostra "branco" nos dias de leitura da demanda exercida:

$$DBO_t = \left\{ \frac{[(OD_{Br0} - OD_t) - (OD_{Br0} - OD_{Brt})] \times \left( \frac{V_f - V_{am}}{V_f B_{rt}} \right)}{\frac{V_{am}}{V_f}} \right\} \quad (4.3)$$

em que,

$OD_{Brt}$  = Oxigênio dissolvido no branco no dia "t" ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$V_{fBrt}$  = Volume do frasco do branco no dia "t" (mL).

Com o uso dessa equação, elimina-se do resultado da DBO, a depleção de oxigênio ocorrida na água de diluição (solução nutritiva), o que possibilita que se quantifique apenas aquilo que for referente ao material orgânico da água residuária e não o consumo ocorrente na própria água de diluição (solução nutritiva).

Conforme já comentado, a análise da demanda química de oxigênio foi necessária na estimativa do volume de água residuária a ser adicionado ao frasco, para análise de DBO. Por isso, a seguir, foi transcrito o método utilizado.

#### 4.1.2. Análise da demanda química de oxigênio (DQO)

Segundo descrito por APHA et al. (2005) e por Matos (2010), o método de análise da DQO de refluxo aberto consiste em digestão da amostra, em solução fortemente ácida e com excesso de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), que é o agente oxidante da matéria orgânica. Assim, ao contrário do que ocorre na quantificação da DBO, o consumo de OD não é exercido pelas bactérias e sim por um agente químico.

Após a digestão, o remanescente de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  que não foi consumido é titulado com sulfato ferroso amoniacal, para a determinação, por diferença, da quantidade de dicromato que foi utilizada para a oxidação do material orgânico.

Num balão volumétrico (de fundo chato) de 500 mL, adicionou-se 20 mL de efluente mais água de diluição (destilada). Esse procedimento foi necessário para que nem todo o dicromato fosse consumido, possibilitando a quantificação da real da concentração de material orgânico. Caso não fosse feito, não se saberia o quanto agente oxidante ainda poderia ser utilizado. Posteriormente,

adicionou-se 0,4 g de  $\text{HgSO}_4$ , reagente para evitar a possível interferência de cloretos na reação de oxidação, 10,0 mL de dicromato de potássio ( $0,25 \text{ mol}_c \text{ L}^{-1}$ ) e 30 mL de solução de sulfato de prata mais ácido sulfúrico (13,33 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , para cada litro de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). As soluções foram misturadas de forma vagarosa, em capela com sistema de sucção-exaustão de gases. Para garantir melhor mistura entre os reagentes, utilizou-se de pérolas de vidro no balão volumétrico.

O balão de fundo chato foi encaixado no condensador, sendo aquecido em sistema de refluxo aberto, por 2 horas. Decorrido esse tempo, a amostra foi deixada em repouso, para resfriamento. Todos esses passos foram repetidos para amostras “branco”. Para facilitar a visualização da virada de cor, adicionou-se 50 mL de água destilada à solução, quando da realização da titulação da amostra.

Em caso de apresentação de coloração esverdeada na amostra durante o refluxo, ou seja, caso tivesse ocorrido total consumo do agente oxidante, a análise era paralisada, com descarte da amostra. Amostra com maior grau de diluição era, então, submetida ao processo, desde o seu início.

A quantificação do dicromato de potássio na amostra foi obtida com a adição de 5 gotas de ferroína nas amostras, o que deu à solução coloração avermelhada. A solução foi, então, titulada com sulfato ferroso amoniacal ( $0,25 \text{ mol}_c \text{ L}^{-1}$ ) que, reagindo com o excesso de dicromato, proporcionou a coloração amarelada à solução.

A expressão utilizada no cálculo da DQO foi a seguinte:

$$\text{DQO} = \frac{(V_{\text{GB}} - V_{\text{GA}}) \cdot N_{\text{SFA}} \cdot F \cdot 8.000}{V_{\text{AM}}} \quad (4.4)$$

em que,

DQO = Demanda química de oxigênio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$V_{\text{GB}}$  = Volume de sulfato ferroso amoniacal (SFA) gasto na titulação da amostra “branco” (mL);

$V_{\text{GA}}$  = Volume de SFA gasto na titulação da amostra (mL);

$N_{\text{SFA}}$  = Normalidade da solução de sulfato ferroso amoniacal ( $\text{mol}_c \text{ L}^{-1}$ );

F = Fator de correção para o SFA;

$V_{AM}$  = Volume da amostra utilizada (mL).

#### **4.1.3. Seleção e expurgo de dados discrepantes de DBO**

Considerando a possível obtenção de dados não coerentes de DBO, efetuou-se uma avaliação e seleção prévia dos mesmos. Como critério para seleção daqueles que poderiam ser usados nas análises, foi avaliada a relação entre as demandas bioquímicas e químicas (valores apresentados no Apêndice C). Os valores de DBO que proporcionaram quocientes fora do comum, foram descartados, tendo sido aproveitados dados de pelo menos 3 das 5 repetições.

Esse tipo de avaliação prévia da qualidade dos dados obtidos de DBO é rotina em laboratórios de análise de água e visa conferir maior confiabilidade a essas determinações, uma vez que, sendo a DQO uma medida da concentração de material orgânico na amostra sujeita à menor variabilidade e interferência de fatores não controláveis, pode ser utilizada como referencial.

Após a apresentação geral dos procedimentos para obtenção das demandas bioquímica e química de oxigênio, parte-se agora para as metodologias específicas dos experimentos.

## **4.2. Obtenção do coeficiente de temperatura, partindo-se do valor referência**

### **4.2.1. Tempo equivalente para obtenção da $DBO_5^{20}$**

Nesse experimento, fazendo-se a consideração de que o coeficiente de temperatura ( $\theta$ ) não muda com a temperatura, foi calculado o tempo, em dias, para que o valor da DBO, a ser obtida com a incubação das amostras sob as temperaturas de 30 e 35 °C, sejam iguais à obtida em 5 dias de incubação da amostra, sob temperatura de 20 °C ( $DBO_5^{20}$  padrão). Para cálculo dos tempos equivalentes, utilizou-se a Equação 3.7, sendo considerado o valor de  $\theta$  de 1,047, tal como proposto por Streeter e Phelps (1925).

Verifica-se que, aplicando para temperaturas de 30 e 35 °C, os coeficientes de desoxigenação são, aproximadamente, 1,58 e 2,00 vezes maiores, respectivamente, que os obtidos quando a temperatura da amostra é 20 °C. Dessa forma, estimando-se o tempo equivalente para quando a

incubação da amostra ocorre sob a temperatura de 35 °C, obtém-se 2,5 dias e, de maneira análoga, 3,16 dias é o tempo equivalente quando a amostra é incubada sob temperatura de 30 °C. As temperaturas de 30 e 35 °C foram as escolhidas por serem citadas por diversos autores como possíveis temperaturas ótimas para desenvolvimento dos micro-organismos proporcionando, conseqüentemente, mais rápida degradação do material orgânico presente na amostra.

Neste experimento foram utilizadas três águas residuárias diferentes (3 tratamentos), submetidas a três diferentes temperaturas, sendo as quantificações de DBO feitas com 5 repetições e um controle (branco) para cada dia de leitura (4 dias), montados no delineamento inteiramente casualizado (DIC). Os efluentes utilizados foram:

- efluente do tanque séptico (ESF) do sistema de tratamento de esgoto sanitário proveniente do Condomínio Bosque Acamari, localizado em Viçosa, coletado na Área Experimental de Tratamento de Resíduos do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa;

- água residuária bruta de laticínios (ARL), coletada em instalação localizada no bairro Barrinha, também na cidade de Viçosa, Minas Gerais.

- efluente bruto de suinocultura (ARS), coletado na Fazenda Água Limpa, localizada na Zona Rural de Viçosa.

Inoculadas as amostras, foram feitas quantificações das concentrações de OD antes de sua incubação, ou seja, no dia 0 (“branco 0”); após 2 dias e 12 horas (mistura amostra + solução nutriente, incubadas sob temperatura de 35 °C); após 3 dias e, aproximadamente, 4 horas (3 h e 50 min), para as misturas incubadas à 30 °C; e após 5 dias, para misturas incubadas à 20 °C. Além das 5 repetições, a cada dia de leitura, houve a quantificação da depleção de oxigênio no “branco”, incubado sob a mesma temperatura das misturas.

#### **4.2.2. Equação para obtenção do coeficiente de temperatura real**

Incorporando a Equação 3.7 na Equação 3.4, tem-se a seguinte equação:

$$DBO_t^T = DBO_u \cdot \left[ 1 - e^{-(k_{20} \cdot \theta^{(T-20)} \cdot t)} \right] \quad (4.5)$$

em que,

$DBO_t^T$  = Demanda bioquímica de oxigênio exercida no tempo "t" de incubação das amostras, na temperatura "T" ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$DBO_u$  = Demanda bioquímica de oxigênio última ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$k_{20}$  = Coeficiente de desoxigenação a 20 °C ( $\text{d}^{-1}$ );

T = Temperatura (°C);

t = Tempo (d);

$\theta$  = Coeficiente de temperatura.

Dividindo a Equação 4.5 por uma semelhante, para a temperatura padrão de análise da DBO (20 °C), considerando que a  $DBO_u$  não se altera com a temperatura, pode-se obter que:

$$\theta = \left[ \frac{\ln \left[ 1 - \left( \frac{DBO_{t_1}^T}{DBO_t^{20}} \right) \cdot (1 - e^{-k_{20} \cdot t}) \right]}{-k_{20} \cdot t_1} \right]^{\left( \frac{1}{T-20} \right)} \quad (4.6)$$

em que,

$DBO_{t_1}^T$  = Demanda bioquímica de oxigênio exercida no tempo " $t_1$ " de incubação da amostra, na temperatura "T" ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$DBO_t^{20}$  = Demanda bioquímica de oxigênio exercida no tempo "t" de incubação da amostra, na temperatura de 20 °C ( $\text{mg L}^{-1}$ );

t = Tempo de incubação da amostra sob a temperatura de 20 °C;

$t_1$  = Tempo de incubação da amostra sob uma temperatura T qualquer.

Para se efetuar esse cálculo, tornou-se necessária a obtenção, além da  $DBO_t^T$ , do valor de  $k_{20}$ .

#### **4.2.3. Obtenção do coeficiente de desoxigenação das águas residuárias**

Os mesmos efluentes foram novamente incubados, porém, em vários dias, a fim de se ter uma progressão da DBO exercida ao longo do tempo. As quantificações foram feitas com a incubação das amostras por 0, 1, 4, 5, 6, 8, 12, 15, 19 e 22 dias, com duas repetições para cada efluente e um “branco” para cada dia, utilizando-se a equação proposta por Matos (2012) para estimativa da DBO.

Feitas as leituras, os dados foram plotados num gráfico para obtenção de  $k_{20}$ , pelo método da Regressão não-linear, já que, segundo Oke e Akindahunsi (2005), é o mais preciso método de estimativa do coeficiente  $k$  e do valor de  $DBO_u$ , com maiores coeficientes de determinação e menores erros de estimativa. Para isso, foi usada como equação genérica a referente ao número 3.4, neste trabalho, utilizando o aplicativo Sigmaplot 10.0.

#### **4.2.4. Correção do valor do coeficiente de temperatura**

Após a obtenção do valor do  $k_{20}$  e  $DBO_5^{20}$ ,  $DBO_{3,16}^{30}$  e  $DBO_{2,5}^{35}$ , calculou-se os valores de  $\theta$ , utilizando-se a Equação 4.6.

Com a finalidade de verificar se os valores dos coeficientes de temperatura obtidos para cada temperatura diferiram do proposto por Streeter e Phelps (1925), que é de 1,047, e se variam com o tipo de água residuária, foi aplicado o teste  $t$ , com 5% de probabilidade. O mesmo teste foi utilizado para verificação se  $\theta$  varia com a temperatura. Para aferir se o valor de  $\theta$  variou com o tipo de água residuária, dentro de uma mesma temperatura de incubação das amostras, foi empregado o teste de Tukey ( $\alpha=0,05$ ).

#### **4.3. Obtenção do coeficiente de temperatura a partir do coeficiente de desoxigenação obtido em temperaturas diferentes de incubação da amostra**

Para obtenção de  $\theta$  para as temperaturas de incubação da amostra de 20 a 35 °C, foi necessária a obtenção, primeiramente, do coeficiente de desoxigenação para essas temperaturas.

#### **4.3.1. Obtenção do coeficiente de desoxigenação nas temperaturas de 20 e 35 °C.**

A progressão temporal do consumo de oxigênio nas amostras foi, novamente, acompanhada por um período de 31 dias, para se obter, utilizando o método da Regressão Não-Linear, o valor de  $k$ .

Para obtenção da curva de variação da DBO com o tempo nas amostras incubadas sob temperatura de 20 °C, a quantificação da DBO foi feita nos dias 0, 1, 3, 5, 7, 8, 10, 14, 19, 28 e 31 após a incubação. No vigésimo oitavo dia realizou-se repetições com uso do TCMP, a fim de se verificar a interferência da nitrificação na obtenção da demanda carbonácea.

Os frascos foram elaborados, em triplicata, com volumes decrescentes de amostra, de acordo com o tempo de incubação e soluções “branco” para todos os dias estabelecidos para quantificação de OD. Amostras “branco” especiais, preparadas com adição de TCMP, foram preparadas para quantificação do OD nos dias 0 e 28.

A curva de variação da DBO com o tempo, referente às amostras incubadas sob a temperatura de 35 °C, foi obtida com determinações efetuadas nos tempos de incubação das amostras por 0, 1, 2, 3, 5, 7, 8, 14 e 19 dias. A amostra relativa ao décimo quarto dia de incubação recebeu o inibidor de nitrificação. O restante do teste foi semelhante ao já apresentado, quando a incubação da amostra foi feita sob temperatura de 20 °C.

Considerando-se a expectativa de que a progressão da DBO na amostra submetida à temperatura de incubação de 35 °C seria duas vezes mais rápida do que à obtida na amostra incubada a 20 °C, o tempo estabelecido para a incubação da amostra à 35 °C (14 dias mais um dia extra) foi de metade do tempo à 20 °C (28 dias, mais um dia extra).

Neste experimento, o efluente utilizado foi apenas o esgoto sanitário coletado, afluente da fosse séptica modelo Embrapa modificada, coletado no distrito de Macena, pertencente ao município de Viçosa-MG.

#### **4.3.2. Obtenção do valor do coeficiente de temperatura**

Usando os valores de  $k$ , ajustados à Equação 3.4, utilizando o aplicativo Sigmaplot 10.0 (regressão não linear) e aplicando na Equação 3.7, obteve-se o valor do coeficiente de temperatura ( $\theta$ ). Posteriormente, o valor obtido para  $\theta$

foi comparado aos valores obtidos neste experimento, conforme descrito no item 4.1, utilizando o teste "t", em nível de 5% de probabilidade, e aos encontrados nos diversos trabalhos científicos e ao valor padrão de 1,047.

#### **4.3.3. Uso da equação de segunda ordem para obtenção dos coeficientes de temperatura**

O modelo de segunda ordem também foi ajustado aos dados obtidos neste experimento, a fim de verificar se proporciona bom ajuste. Para isso, foram usadas as Equações 3.5 e 3.6, para avaliação, primeiramente de qual melhor modelo para descrição do processo e se as proposições apresentadas no trabalho de Marske e Polkowski (1972) podem ser aplicadas.

Para avaliação do desempenho dos modelos, utilizou-se os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), o  $R^2$  ajustado (Adj Rsqr), a raiz quadrada dos erros quadráticos médios (RSME), e o critério para seleção de modelos, AIC, ou critério de informação de Aikake, além do peso do AIC (AIC weight). Para tais determinações foram utilizados os aplicativos Sigmaplot 10.0 e Origin 8.0.

Os coeficientes de determinação indica quanto da variação pode ser explicada pelo modelo, sendo que quanto maior o seu valor, melhor é a regressão obtida. Como a inclusão de muitas variáveis tende a explicar melhor os dados observados, porém com o inconveniente de ser um modelo mais complexo, tem-se a análise do Adj Rsqr, que penaliza o  $R^2$  pelo número de parâmetros associados. O RSME é a raiz quadrada do quociente entre o somatório dos quadrados da diferença entre os valores observados e os estimados divididos pela diferença do número de observações (N) pelo número de variáveis do modelo (P). Assim quanto menor o RSME ou os erros padrão de estimativa, melhor é o modelo.

Segundo Emiliano et al. (2009), o critério do AIC é dos mais adequados métodos para comparação entre modelos, utilizando pequena base de dados (pequenos valores de N). Para Burnham e Anderson (2002), melhor do que AIC, é o seu valor corrigido ( $AIC_c$ ), principalmente para análises com pequeno número de dados ou com grande número de parâmetros (P). O cálculo do  $AIC_c$  é feito segundo a Equação 4.7:

$$AIC_c = AIC + \frac{2 \cdot P \cdot (P+1)}{(N-P-1)} \quad (4.7)$$

Analisou-se apenas os modelos de primeira e segunda ordens, já que, por ser a DBO uma variável de alto coeficiente de variação, torna sem sentido a utilização de modelos mais complexos e detalhados.

#### **4.3.4. Obtenção do coeficiente de temperatura da demanda bioquímica última**

Verificou-se, por último, com base nos dados experimentais obtidos no experimento, se a  $DBO_u$  variou com as temperaturas avaliadas, considerando-se os dois modelos (reação de primeira e segunda ordem) e, em caso positivo, estipulou-se o valor do coeficiente  $\phi$  para utilização nas equações 3.14 e 3.15.

#### **4.4. Demanda bioquímica de oxigênio, obtida à temperatura de 20 °C e em diferentes tempos de incubação da amostra**

Aproveitando os resultados obtidos neste trabalho, utilizados para ajuste de equações e aquisição do valor de  $k$ , foi avaliada a possibilidade de uso de fatores de correção de DBO, para permitir maior flexibilidade do dia de análise dessa variável.

Para isso, os valores das demandas bioquímicas de oxigênio dos dias 4 e 6 da incubação do esgoto sanitário tratado pós fossa séptica (ESF), das águas residuárias de laticínios (ARL) e da suinocultura (ARS) foram comparados ao valor da  $DBO_5$ , obtendo um quociente entre esses. De maneira análoga, usando os valores dos dias 3 e 7 da análise à 20 °C, da incubação do esgoto sanitário bruto (ESB), obteve-se os fatores de correção, conforme apresentado na equação abaixo:

$$Q = \frac{DBO_t}{DBO_5} \quad (4.8)$$

em que,

$Q$  = Fator de correção das demandas bioquímicas de oxigênio, quando da incubação em dias diferentes;

$DBO_t$  = Demanda Bioquímica de Oxigênio, após "t" dias de incubação;

$DBO_5$  = Demanda Bioquímica de Oxigênio, após 5 dias de incubação.

Para a comparação entre os valores, deve-se atentar que as condições de incubação devem ser as mesmas, tais como a temperatura na qual as amostras foram submetidas. O uso dos fatores correção propicia a comparação de dias de análise diversos, dando a oportunidade de maior integração entre as diferentes maneiras de obtenção da DBO, além de tornar mais flexível o dia da leitura da depleção de oxigênio.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Obtenção do coeficiente de temperatura, partindo-se do valor referência

#### 5.1.1. $DBO_5^{20}$ , $DBO_{3,16}^{30}$ e $DBO_{2,5}^{35}$

Nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3, estão apresentados todos os valores obtidos, das 5 repetições para cada água residuária, submetidas às temperaturas de incubação de 20, 30 e 35 °C.

**Tabela 5.1.** Demandas bioquímicas de oxigênio médias em amostras de esgoto sanitário tratado em fossa séptica (ESF) submetidas a diferentes binômios tempo-temperatura. Em parênteses, as relações dos valores de DBO e de DQO

Repetição	DBO (ES) (mg L <sup>-1</sup> )		
	2,5 d (35 °C)	3,16 d (30 °C)	5 d (20 °C)
1 <sup>a</sup>	-	193,42 (0,34)	165,62 (0,29)
2 <sup>a</sup>	180,93 (0,32)	144,72 (0,27)	183,85 (0,33)
3 <sup>a</sup>	178,98 (0,32)	157,18 (0,28)	177,89 (0,32)
4 <sup>a</sup>	156,56 (0,28)	161,13 (0,29)	173,60 (0,31)
5 <sup>a</sup>	178,17 (0,32)	163,88 (0,29)	158,12 (0,28)

OBS.: A repetição 1 da amostra incubada a 35 °C, por 2,5 dias, foi perdida, havendo concentração de oxigênio menor do que a mínima preconizada.

**Tabela 5.2.** Demandas bioquímicas de oxigênio médias em amostras de águas residuárias de laticínio (ARL) submetidas a diferentes binômios tempo-temperatura. Em parênteses, as relações dos valores de DBO e de DQO

Repetição	DBO (ARL) (mg L <sup>-1</sup> )		
	2,5 d (35 °C)	3,16 d (30 °C)	5 d (20 °C)
1 <sup>a</sup>	<u>23.991,65 (0,97)</u>	11.856,37 (0,48)	<u>7.779,60 (0,32)</u>
2 <sup>a</sup>	11.028,35 (0,45)	14.765,21 (0,60)	<u>8.547,33 (0,35)</u>
3 <sup>a</sup>	13.901,87 (0,56)	14.906,60 (0,60)	13.644,57 (0,55)
4 <sup>a</sup>	<u>3.516,33 (0,14)</u>	13.681,35 (0,55)	12.499,98 (0,51)
5 <sup>a</sup>	10.527,17 (0,43)	<u>5.913,26 (0,24)</u>	10.095,87 (0,41)

Em destaque, os valores desconsiderados para as análises (discrepantes)

**Tabela 5.3.** Demandas bioquímicas de oxigênio médias em amostras de águas residuárias de suinocultura (ARS) submetidas a diferentes binômios tempo-temperatura. Em parênteses, as relações dos valores de DBO e de DQO

Repetição	DBO (ARS) (mg L <sup>-1</sup> )		
	2,5 d (35 °C)	3,16 d (30 °C)	5 d (20 °C)
1 <sup>a</sup>	<u>282,84 (0,07)</u>	2.076,04 (0,48)	2.219,18 (0,52)
2 <sup>a</sup>	1.776,93 (0,41)	2.327,05 (0,54)	2.071,72 (0,48)
3 <sup>a</sup>	2.160,09 (0,50)	2.429,87 (0,57)	2.407,06 (0,56)
4 <sup>a</sup>	<u>308,57 (0,07)</u>	1.661,82 (0,39)	2.707,50 (0,63)
5 <sup>a</sup>	1.248,87 (0,29)	1.842,49 (0,43)	2.593,31 (0,60)

Em destaque, os valores desconsiderados para as análises (discrepantes)

Para tornar a análise mais fidedigna, os valores muito discrepantes (em destaque nas tabelas apresentados anteriormente) foram desconsiderados para a obtenção dos valores médios, assim como fizeram diversos autores, tais como May (1971). Tal descarte é realizado rotineiramente nesse tipo de análise, uma vez que ocorrem erros de leitura; a normalidade de reagentes pode estar diferente do especificado; pode haver maior ou menor presença de micro-organismos, ou a atividade metabólica desses podem estar mais acelerada em algumas das repetições do que outras. Por isso, a análise da DQO, que não envolve a ação de micro-organismos, sendo mais precisa e com menor variabilidade, foi utilizado como critério para escolha dos dados utilizados e aqueles que foram descartados (relação DBO/DQO). Os valores médios de DBO nas amostras de águas residuárias estão apresentados na Tabela 5.4

**Tabela 5.4.** Demandas bioquímicas de oxigênio médias e desvio padrão em amostras de águas residuárias submetidas a diferentes binômios tempo-temperatura

Binômio tempo-temperatura	DBO (mg L <sup>-1</sup> )		
	ESF	ARL	ARS
2,5 d/35 °C	174±11	11.819±1.821	1.729±458
3,16 d/30 °C	164±18	13.802±1.408	2.067±322
5 d/20 °C	172±10	12.080±1.811	2.400±261

ESF esgoto sanitário tratado em fossa séptica,  
 ARL água residuária de laticínios,  
 ARS água residuária da suinocultura.

Os valores de DBO apresentaram relativamente alta variabilidade, mesmo com o descarte dos valores discrepantes. Usando todos os valores (sem exclusões), por exemplo, na análise da ARS, a  $DBO_{2,5}^{35}$  média seria de  $1.155 \text{ mg L}^{-1}$  e o desvio padrão de  $849 \text{ mg L}^{-1}$ , com coeficiente de variação (CV) de 73,47%. Retirando os valores discrepantes, a demanda bioquímica de oxigênio média passou a ser de  $1.729 \text{ mg L}^{-1}$ , com desvio padrão de  $458 \text{ mg L}^{-1}$  e coeficiente de variação de 26,47%. Como já citado, essa variabilidade nos resultados é inerente à análise, que depende da homogeneidade entre amostras, da população e espécie de micro-organismos dominantes, dentre outros fatores.

Comparando-se os valores obtidos para os binômios tempo-temperatura 2,5 d/35 °C e 3,16 d/30 °C com os obtidos no "padrão" 5 d/20 °C, verifica-se que os valores de DBO estão próximos (estatisticamente iguais, pelo teste "t", com  $\alpha=5\%$ ), corroborando a hipótese de ser possível a obter a  $DBO_5^{20}$  a partir de dados de  $DBO_{3,16}^{30}$  e  $DBO_{2,5}^{35}$ . Pode-se assim, usar os dois binômios tempo-temperatura no lugar do convencional para a análise da concentração de matéria orgânica presente em efluentes e corpos d'água.

A demanda química de oxigênio nas amostras de esgotos sanitários tratado em fossa séptica (ESF), água residuária de laticínios (ARL) e de suinocultura (ARS) foi, respectivamente, de 564; 24.653 e  $4.300 \text{ mg L}^{-1}$ .

A relação  $DBO_5^{20}/DQO$ , que também é uma medida importante para definir a melhor forma de tratamento para águas residuárias, foi de 0,30; 0,49 e 0,56, respectivamente para as amostras de ESF, ARL e ARS. O tratamento indicado para águas residuárias que apresentem quociente entre as demandas maior do que 0,50 é o biológico, no caso de relação entre 0,30 e 0,50, o biológico pode não se mostrar suficiente, e para valores menores que 0,30, o recomendado é usar princípios físicos e químicos de remoção (METCALF; EDDY, 2003; JARDIM; CANELA, 2004).

Segundo von Sperling (2005), a relação  $DBO/DQO$  varia em torno de 0,42 a 0,59 em esgotos sanitários brutos e tende a diminuir com o grau de tratamento a que ele foi submetido, podendo alcançar valores de 0,30, após o tratamento biológico, tal como observado no efluente analisado nesse trabalho (recolhido pós-tratamento na fossa séptica). Bower e Chaney (1974)

encontraram valores de literatura para efluentes de indústria de alimentos, com relação entre as demandas de 0,50 a 0,71. Ramos (2011) encontrou relação  $DBO_5^{20}/DQO$  de 0,41 no efluente de reator anaeróbio utilizado no tratamento de água residuária da suinocultura. Segundo Daniel (2008), a relação típica de  $DBO_5^{20}/DQO$  de efluentes brutos de agroindústrias de laticínios é de 0,50.

Com base nos resultados obtidos neste experimento, a ARS e a ARL utilizadas neste trabalho podem ser consideradas brutas, contendo grande concentração de matéria orgânica lábil (biodegradável). Já o ESF possui maior percentual da fração recalcitrante da matéria orgânica, uma vez que trata-se de efluente sistema de tratamento primário/secundário (degradação anaeróbia).

### 5.1.2. Coeficiente de desoxigenação (k)

Os mesmos efluentes citados anteriormente (ESF, ARL e ARS) foram utilizados para obtenção do k de primeira ordem, tendo as amostras sido incubadas sob temperatura de 20 °C, estando os valores médios das leituras de DBO apresentados na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5.** Valores médios de DBO obtidos na incubação à 20 °C, por diversos dias (ajuste I)

DIAS	DBO (mg L <sup>-1</sup> ) - Valores médios		
	ES	ARL	ARS
0	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
1	<b>27,94</b>	29,18	<b>650,37</b>
4	<b>57,25</b>	<b>566,00</b>	<b>1.553,36</b>
5	<b>70,35</b>	<b>747,57</b>	<b>2.321,19</b>
6	<b>70,36</b>	<b>761,29</b>	<b>2.552,40</b>
8	<b>83,57</b>	<b>768,22</b>	290,17
12	61,41	<b>1.140,27</b>	234,61
15	<b>130,06</b>	<b>1.775,87</b>	1.091,86
19	202,25	4.247,42	2.215,97
22	411,98	13.387,92	<b>5.669,04</b>

Em negrito, os valores plotados no gráfico para ajuste do valor de k.

Em negrito estão os valores que foram usados para obtenção de  $k_{20}$ . Escolheu-se aqueles que proporcionavam bom ajuste do modelo de primeira

ordem, verificado pelo coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,80$ ). Utilizando o aplicativo Sigmaplot 10.0, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6.** Coeficientes de desoxigenação ( $k_{20}$ , em  $d^{-1}$ ) obtidos nos ajustes do modelo de primeira ordem aos valores de DBO exercidas em amostras incubadas a 20 °C, além dos coeficientes de determinação e dos erros de estimativa para as amostras ( $mg L^{-1}$ )

$k_{20}$ ( $d^{-1}$ )		
ESF	ARL	ARS
0,1057	0,1340	0,0735
$R^2=0,9544$	$R^2=0,9634$	$R^2=0,9946$
S=7,18	S=80,24	S=162,87

ESF: esgoto sanitário tratado em fossa séptica,  
 ARL: água residuária de laticínios,  
 ARS: água residuária da suinocultura,  
 S - Erros de estimativa,  
 $R^2$  - Coeficiente de determinação.

Os valores obtidos estão abaixo dos típicos, apresentados na literatura, citados na Tabela 3.2. Algumas explicações para isso são o fato do ESF ser um efluente de fossa séptica e, portanto, com menor concentração de material orgânico lábil. Isso pode ter proporcionado diminuição na velocidade de degradação do material orgânico, deixando-o próximo ao limite inferior da faixa normal para efluente secundário. Porém, sabe-se que decanto-digestores (fossas sépticas) não são muito eficientes na remoção de DBO, com valores da ordem de 30~35% da DBO para esgotos sanitários (von SPERLING; CHERNICHARO, 2005).

No que se refere à ARS, poderia se suspeitar da ação de substâncias xenobióticas, presentes nas rações e medicamentos e eliminados nas excretas dos animais, podendo diminuir a taxa de degradação biológica do material orgânico. No entanto, considera-se que a razão mais plausível para o ocorrido com ambas as águas residuárias seja a inclusão de dados obtidos que já tenham efeito pronunciado da fase nitrogenada da progressão da DBO, que ocorreu pelo fato de não ter sido usado agentes anti-nitrificantes (TCMP) nessa análise. Isso deve ter concorrido para que os valores de  $k_{20}$  tenham ficado abaixo dos normais. Como se considera que a demanda de segunda ordem (nitrogenada) começa entre o quinto e o oitavo dia de incubação da amostra

(GREEN; WARD, 2011), apenas os dados obtidos de 0 a 8 dias foram utilizados no ajuste da equação de reação de primeira ordem para estimativa do  $k_{20}$  (Tabela 5.7).

**Tabela 5.7.** Valores médios de DBO obtidos na incubação à 20 °C, por diversos dias, com novo ajuste, com eliminação dos dados tardios, e possíveis resultados com presença da nitrificação (ajuste II).

DIAS	DBO (mg L <sup>-1</sup> ) - Valores médios		
	ESF	ARL	ARS
0	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
1	<b>27,94</b>	29,18	<b>650,37</b>
4	<b>57,25</b>	<b>566,00</b>	<b>1.553,36</b>
5	<b>70,35</b>	<b>747,57</b>	2.321,19
6	70,36	<b>761,29</b>	2.552,40
8	<b>83,57</b>	<b>768,22</b>	290,17
12	61,41	1.140,27	234,61
15	130,06	1.775,87	1.091,86
19	202,25	4.247,42	2.215,97
22	411,98	13.387,92	5.669,04

Em negrito, os valores plotados no gráfico para ajuste do valor de k.

Os novos valores de  $k_{20}$ , obtidos após o expurgo de dados tardios da progressão de DBO, estão apresentados na Tabela 5.8.

**Tabela 5.8.** Coeficientes de desoxigenação ( $k_{20}$ , em d<sup>-1</sup>) obtidos nos ajustes do modelo de primeira ordem aos valores de DBO exercidas em amostras incubadas a 20 °C, além dos coeficientes de determinação e dos valores de estimativa para as amostra (mg L<sup>-1</sup>).

$k_{20}$ (d <sup>-1</sup> )		
ESF	ARL	ARS
0,2846	0,3174	0,4133
R <sup>2</sup> =0,9879	R <sup>2</sup> =0,9812	R <sup>2</sup> =1,0000
S=4,29	S=52,01	S=0,00

ESF: esgoto sanitário tratado em fossa séptica,  
 ARL: água residuária de laticínios,  
 ARS: água residuária da suinocultura.

Dentre os ajustes feitos considerando-se os dados obtidos até o oitavo dia de incubação, verificou-se que o feito para a ARS foi o que apresentou

menor desempenho (valores de  $k_{20}$  e  $DBO_u$  fora da faixa comum), sendo necessário aproveitar os dados somente até o quinto dia. Tal fato é devido à elevada concentração de nitrogênio nas águas residuárias dessa atividade. Brandão et al. (2000), por exemplo, encontraram concentração de nitrogênio de  $936 \text{ mg L}^{-1}$  em ARS, enquanto a concentração típica em esgotos sanitários, segundo Jordão e Pessoa (2005), é de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ .

A comprovação do acerto no expurgo de dados tardios da progressão da DBO ficou evidente por terem sido obtidos maiores coeficientes de determinação e menores erros de estimativa para as equações ajustadas.

Em razão da diferença entre os valores de  $k_{20}$  obtidos em laboratório e entre esses e os típicos de literatura, apresentados na Tabela 3.2, procurou-se verificar se  $k_{20}$  influenciou o valor de  $\theta$ .

### **5.1.3. Coeficiente de temperatura ( $\theta$ )**

Para estimativa do valor de  $\theta$  de cada água residuária, foi utilizada a Equação 4.6, cujas variáveis são, além de  $k_{20}$ , a relação entre os valores de DBO encontrados para tempos de incubação da amostra de 2,5 e 3,16 dias pela obtida com 5 dias de incubação. Os valores médios de  $\theta$  estimado ( $\theta_{EST}$ ), usando os valores de  $k_{20}$  obtidos com o primeiro ajuste dos dados, apresentados na Tabela 5.6, considerando-se dados selecionados (expurgo dos tardios da progressão de DBO) (Tabela 5.8) e valores típicos reportados na literatura (Tabela 3.2), estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas 5.9, 5.10 e 5.11.

**Tabela 5.9.** Coeficientes de temperatura estimados ( $\theta_{EST}$ ) para as diferentes águas residuárias, de acordo com binômio tempo-temperatura utilizado na incubação das amostras e o valor de  $k_{20}$  obtido em laboratório (sem descarte dos valores tardios)

Binômio tempo-temperatura	Água Residuária		
	ESF	ARL	ARS
35 °C/2,5 d	1,048±0,008 a	1,046±0,019 a	1,020±0,020 b
30 °C/3,16 d	1,041±0,015 b	1,070±0,028 a	1,028±0,021 b

Médias seguidas pela mesma letra em cada linha, não diferem significativamente, pelo teste de Tukey em nível de 5% de significância.

ESF: esgoto sanitário tratado em fossa séptica,

ARL: água residuária de laticínios,

ARS: água residuária da suinocultura.

**Tabela 5.10.** Coeficientes de temperatura estimados ( $\theta_{EST}$ ) para as diferentes águas residuárias, de acordo com binômio tempo-temperatura utilizado na incubação das amostras e o valor de  $k_{20}$  obtido em laboratório (dados tardios expurgados).

Binômio tempo-temperatura	Água Residuária		
	ESF	ARL	ARS
35 °C/2,5 d	1,050±0,013 a	1,040±0,022 a	0,999±0,031 b
30 °C/3,16 d	1,039±0,027 a	1,071±0,034 a	1,011±0,042 b

Médias seguidas pela mesma letra em cada linha, não diferem significativamente, pelo teste de Tukey em nível de 5% de significância.

ESF: esgoto sanitário tratado em fossa séptica,

ARL: água residuária de laticínios,

ARS: água residuária da suinocultura.

**Tabela 5.11.** Coeficientes de temperatura estimados ( $\theta_{EST}$ ) para as diferentes águas residuárias, de acordo com binômio tempo-temperatura utilizados na incubação das amostras e os valores de  $k_{20}$  típicos apresentados na literatura

Binômio tempo-temperatura	Água Residuária		
	ESF	ARL	ARS
35 °C/2,5 d	1,050±0,014 a	1,047±0,023 a	1,010±0,025 b
30 °C/3,16 d	1,039±0,029 b	1,076±0,036 a	1,022±0,031 b

\*Obs.: O  $k$  usado para o ESF foi de 0,30 d<sup>-1</sup>.

\*\* Médias seguidas pela mesma letra em cada linha, não diferem significativamente, pelo teste de Tukey, em nível de 5% de significância.

Pelo teste Tukey, em nível de 5% de probabilidade, com o experimento montado no delineamento inteiramente casualizado (DIC), verifica-se que o valor do coeficiente  $\theta$  variou com o tipo de água residuária, considerando-se a mesma temperatura de incubação das amostras. Sob temperatura de 35 °C, os coeficientes de temperatura da ARL e ESF não diferiram significativamente,

embora ambos tenham diferido do  $\theta$  estimado para ARS usando os vários valores de  $k_{20}$  citados neste trabalho. Tal tendência também foi verificada com a incubação das amostras sob temperatura de 30 °C, usando  $k_{20}$  obtidos após o expurgo dos dados tardios da progressão da DBO. Usando  $k_{20}$  obtido com utilização da maior parte dos dados (sem exclusão dos dados tardios) e usando o coeficiente de desoxigenação típicos de literatura, o valor de  $\theta$  para ARL diferiu dos obtidos para outras águas residuárias.

Pelo teste "t", usado para comparação entre os valores médios apresentados, verifica-se não haver diferença significativa ( $\alpha=0,05$ ) entre os valores de  $\theta$  estimados usando os valores de  $k_{20}$  obtidos em laboratório (sem expurgo dos dados tardios) e os estimados quando foram utilizados valores típicos apresentados na literatura. Chegou-se à mesma conclusão quando se comparou os valores de  $\theta_{EST}$  obtidos com aplicação de  $k_{20}$ , após novo ajuste (eliminação dos dados tardios) na Equação 4.6, e utilizando os valores de coeficientes de desoxigenação citados por diversos autores (Tabela 3.2).

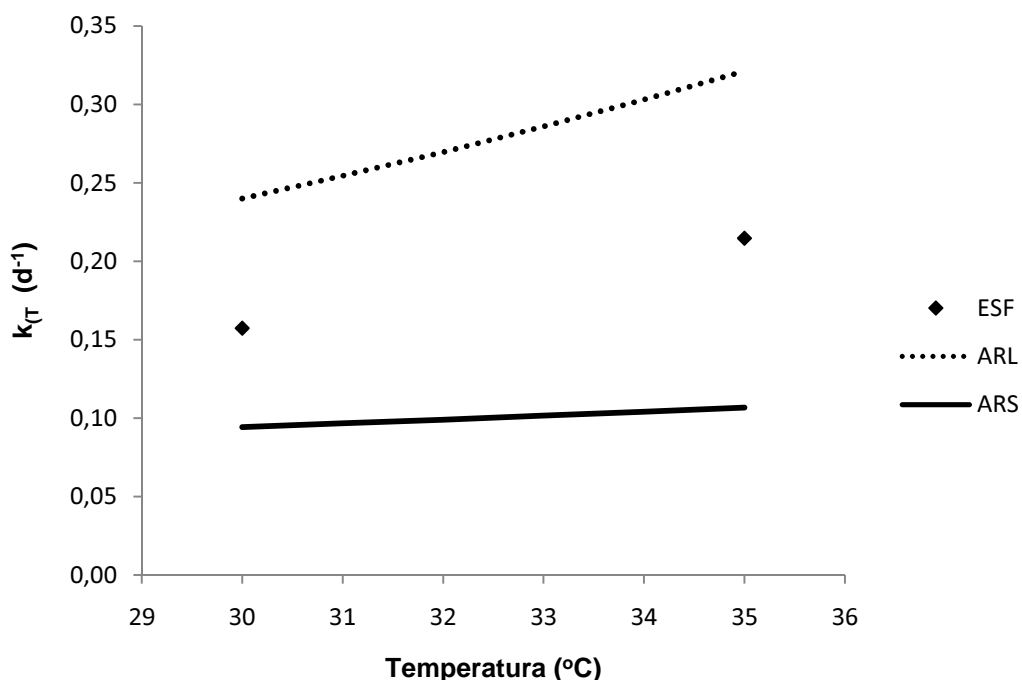
Também não foram encontradas diferenças significativas ( $\alpha=0,05$ ) entre os valores de  $\theta_{EST}$  usando os diferentes valores de  $k_{20}$  ajustados com uso da equação de primeira ordem (os dois obtidos em laboratório, Tabelas 5.6 e 5.8). Isso confere confiabilidade aos resultados obtidos neste trabalho, indicando que erros na obtenção de  $k_{20}$  não proporcionaram maiores problemas na análise do coeficiente de temperatura e no efeito da temperatura sobre  $k_{20}$  e, por consequência, na DBO.

Utilizando o mesmo teste de médias (teste "t"), verificou-se que os valores de  $\theta$  obtidos para as amostras de ESF e ARL incubadas sob a temperatura de 35 °C não diferiram significativamente ( $\alpha=0,05$ ) do valor 1,047, obtido por Streeter e Phelps (1925), nos ajustes com e sem os dados descartados, e usando  $k_{20}$  típicos. Sob a temperatura de 30 °C, os coeficientes de temperatura obtidos para amostras da água residuária de laticínios, usando dados do segundo ajuste, e de esgoto sanitário tratado em tanque séptico, usando todos os valores  $k_{20}$  citados nesse trabalho (típicos e obtidos em laboratório), não diferiram do valor encontrado no trabalho clássico dos autores. Como o valor 1,047 foi encontrado justamente para essas últimas amostras (esgotos sanitários de baixa concentração orgânica), o emprego desse não implica em erros significativos na estimativa do coeficiente k.

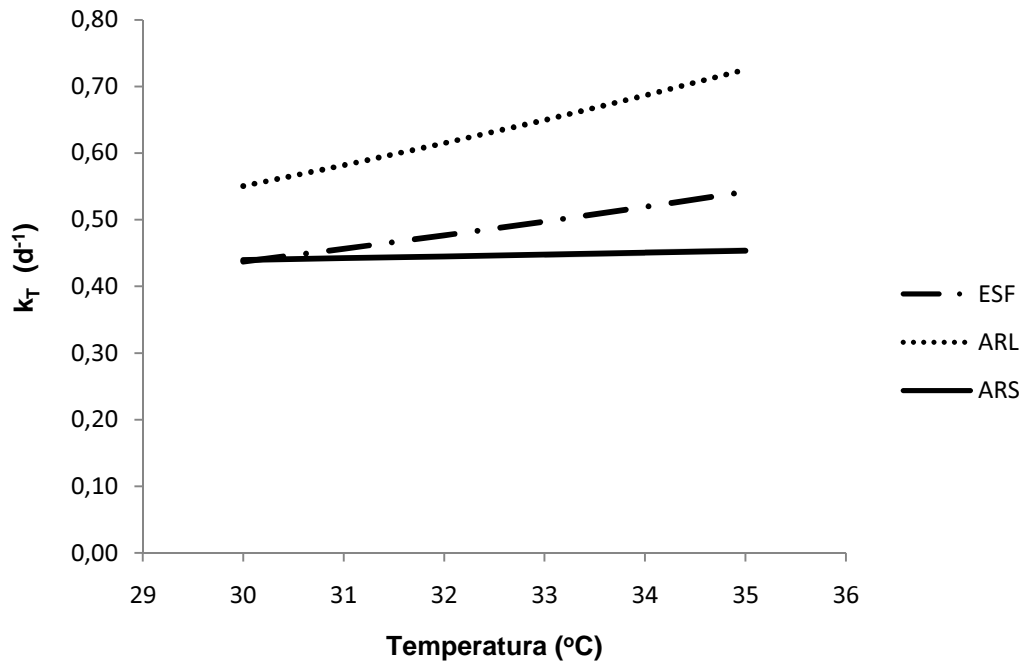
Avaliando o efeito da temperatura sobre  $\theta$ , observou-se efeito significativo apenas para amostra de ESF (teste t,  $\alpha = 5\%$ ), quando se usou valores de  $k_{20}$  apresentados na Tabela 5.2.

Contudo, caso o  $k_{20}$  considerado seja o obtido com expurgo dos dados em que houve interferência da nitrificação, verifica-se que não houve efeito da temperatura sobre o valor de  $\theta$ . Infere-se, portanto, que ambas as temperaturas favorecem, com a mesma magnitude, o tratamento desses efluentes, valorando a degradação biológica do material orgânico de maneira semelhante. Gotaas (1948), Schropfer et al. (1964) e Zanoni (1967) fizeram observação semelhante, de que em certas faixas de temperatura o valor de  $\theta$  se mantém praticamente constante.

Nas Figuras 5.1 e 5.2 está apresentado o comportamento do coeficiente de desoxigenação em relação à temperatura, utilizando-se o valor médio de  $\theta$ , nas duas temperaturas avaliadas, nos casos em que o coeficiente é estatisticamente semelhante, para estimar o coeficiente  $k$  na faixa de temperatura considerada. No caso em que isso não foi verdadeiro (ESF, ajuste I, sem exclusão dos dados tardios), apenas os pontos de 30 e 35 °C (observados em laboratório) foram representados.



**Figura 5.1.** Relação de  $k$  (estimado) com a temperatura nas águas residuárias utilizadas (sem exclusão dos dados tardios).



**Figura 5.2.** Relação de  $k$  (estimado) com a temperatura nas águas residuárias utilizadas (Com expurgo dos dados tardios).

Com base no que está apresentado nos gráficos, verifica-se tendência de aumento da taxa de degradação com a temperatura de incubação da amostra, sendo mais pronunciado para a água residuária de laticínios e menos para a proveniente de suinoculturas. Uma explicação plausível está nas espécies de micro-organismos presentes em cada um dos efluentes, sendo que as bactérias heterotróficas presentes na ARS tem desenvolvimento e metabolismo menor do que a ARL na faixa considerada, tendo temperatura ótima inferior a 30 °C.

Substituindo na Equação 3.7 os novos valores de  $\theta$  obtidos neste trabalho, para obtenção dos valores de  $k_{30}$  e  $k_{35}$ , foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 5.12.

**Tabela 5.12.** Valores calculados de coeficientes de desoxigenação  $k_{30}$  e  $k_{35}$  utilizando-se  $\theta_{EST}$  e  $k_{20}$  obtidos em laboratório

Binômio tempo-temperatura	Água residuária		
	ESF	ARL	ARS
30 °C/2,5 d (Ajuste I)	0,1574	0,2645	0,0973
35 °C/2,5 d (Ajuste I)	0,2147	0,2638	0,0987
30 °C/3,16 d (Ajuste II)	0,4173	0,6327	0,4591
35 °C/3,16 d (Ajuste II)	0,5917	0,5716	0,4086

Ajuste I: utilização dos dados, sem haver eliminação dos dados tardios na progressão da DBO,

Ajuste II: utilização de dados após expurgados os tardios da progressão da DBO.

ESF: esgoto sanitário tratado em fossa séptica,

ARL: água residuária de laticínios,

ARS: água residuária da suinocultura.

Verificou-se aumento na taxa de degradação do material orgânico com o aumento na temperatura de incubação das amostras (em relação à temperatura de 20 °C), porém isso ocorreu de forma diferente entre as águas residuárias e nos ajustes (considerando dados totais ou apenas aqueles das fases iniciais da progressão da DBO) para obtenção de  $k$ . No ajuste obtido para a amostra ESF, considerando o não expurgo dos dados tardios, a temperatura ótima de incubação da amostra é de 35 °C, uma vez que o valor de  $\theta$ , para essa temperatura, é estatisticamente superior ao valor obtido quando a incubação da amostra ocorreu sob temperatura de 30 °C. Verifica-se que, para ESF (ajuste II), novamente há a tendência da temperatura de 35 °C ser a que proporciona maior velocidade de degradação do material orgânico (em comparação com a temperatura de 30 °C). Nas outras amostras (e ajustes), aparentemente a temperatura de 30 °C favorece, em maior magnitude, o metabolismo dos micro-organismos heterotróficos. Porém, como os coeficientes de temperatura desses não variam dentro dessa faixa de temperatura, caso se utilize o valor médio entre  $\theta_{30}$  e  $\theta_{35}$ , como foi feito na construção dos gráficos contidos nas Figuras 5.1 e 5.2, percebe-se que a maior temperatura foi a ótima, nesse experimento.

Considerando-se o esgoto sanitário tratado em fossa séptica (ESF), quando é substituída a temperatura de 35 °C nas equações obtidas por Gotaas (1948) e Zanoni (1967), verifica-se a obtenção de razões  $k_{35}/k_{20}$ , de 0,38 e 1,54, respectivamente. Neste trabalho, as razões foram 2,02 e 2,08, aproximando mais daquela obtida utilizando-se o valor de  $\theta$  recomendado por Streeter e Phelps (1,047), que é de 1,99. Avaliando a temperatura de 30 °C, os

autores obtiveram, nessa ordem, 1,54 e 1,60, enquanto foram obtidos 1,47 e 1,49 quando utilizou-se os ajustes descritos neste estudo. Nesse caso, os trabalhos, citados e o presente estudo, ficaram próximos do valor calculado usando  $\theta$  igual a 1,047 ( $k_{30}/k_{20} = 1,58$ ).

Tais valores foram comparados, usando apenas os valores das amostras de ESF, já que foi o objeto de estudo de Streeter e Phelps (1925), Gotaas (1948) e Zanoni (1967). Tal como foi observado neste trabalho, os valores de  $\theta$  podem variar de acordo com o tipo de água residuária, não sendo correto fazer comparações entre os valores obtidos para as diferentes águas residuárias.

Embora no trabalho de Streeter e Phelps (1925)  $\theta$  tenha sido obtido quando se utilizaram amostras de esgoto sanitário e de água de cursos de água, sabidamente com DBO inferior à das águas residuárias analisadas neste trabalho, os valores obtidos neste estudo se aproximaram aos obtidos pelos citados autores, indicando que concentração de material orgânico não foi fator preponderante na magnitude de  $\theta$ , o que contradiz parte do que diz Zanoni (1967), que afirmou que os valores de  $\theta$  obtidos para esgotos sanitários brutos não é adequado para aplicações em efluentes tratados biologicamente e águas de rios. Outra conclusão do autor é que, aparentemente,  $\theta$  não é uma constante, variando dentro de certas faixas de temperatura, e difere de água residuária para água residuária, o que foi confirmado neste trabalho.

## **5.2. Obtenção do coeficiente de temperatura a partir do coeficiente de desoxigenação ( $k_T$ ) obtido em temperaturas diferentes de incubação das amostras**

### **5.2.1. Obtenção do valor do coeficiente de desoxigenação nas temperaturas de 20 e 35 °C, usando o modelo matemático de reação de primeira ordem**

Os valores de DQO, utilizados para estimativa da  $DBO_5$ , obtidos em amostra filtrada e não filtrada (bruta) de esgoto sanitário, estão apresentados na Tabela 5.13.

**Tabela 5.13.** Demanda química de oxigênio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de esgoto sanitário (amostra filtrada e não filtrada)

Amostra	DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )			Média $\pm$ Desvio
	1ª repetição	2ª repetição	3ª repetição	
Filtrada	342	570	361	424 $\pm$ 127
Não filtrada	836	848	772	819 $\pm$ 41

Verifica-se que a amostra utilizada nesse novo experimento pode ser caracterizada como de esgoto sanitário mais concentrado (bruto), em razão da diferença em relação à DQO do ensaio anterior ( $564 \text{ mg L}^{-1}$ ), que é próxima do valor da filtrada.

O coeficiente de variação da DQO nesse teste foi de 5,0% para o esgoto sanitário (ES) não filtrado e de 29,8% para o ES filtrado. Tais resultados são decorrentes desse tipo de análise ser caracterizada pela menor variabilidade entre as repetições, havendo apenas possíveis erros causados por heterogeneidade das amostras e, ou, imperícia na titulação das mesmas. Ainda assim, verificou-se a menor variabilidade em relação à análise de DBO que depende de fatores biológicos (degradação microbiana e consumo de OD) para estimativa da matéria orgânica presente.

Da mesma forma que no experimento anterior, alguns valores de DBO foram descartados em vista dos ajustes pobres (ou inexistentes) dos modelos de primeira e segunda ordem, em virtude da ocorrência de picos inesperados na progressão da DBO (Tabela 5.14). Embora não tenha sido realizado o monitoramento de nitritos e nitratos ao longo do tempo, baseando-se na forma como os dados se dispuseram na curva de progressão da DBO, verifica-se que a nitrificação ocorreu de forma perceptível, entre o nono e o décimo quarto dia, nas amostras submetidas à temperatura de  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , e entre o sexto e o sétimo dia, quando foi incubada sob temperatura de  $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Verificou-se, então, que o aumento na temperatura de incubação da amostra favoreceu o início mais rápido da nitrificação.

**Tabela 5.14.** Valor médio de DBO em cada dia de incubação, nas temperaturas de 20 e 35 °C.

Dias	DBO (mg L <sup>-1</sup> )	
	Temperatura	
	20 °C	35 °C
<b>0</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
<b>1</b>	<b>99,51</b>	<b>172,44</b>
<b>2</b>		<b>242,03</b>
<b>3</b>	<b>240,43</b>	<b>288,81</b>
<b>5</b>	<b>282,94</b>	<b>461,96</b>
<b>7</b>	<b>385,53</b>	858,74
<b>8</b>	<b>432,36</b>	3.762,68
<b>14</b>	1.023,68	11.216,12
<b>14 (TCMP)</b>		2.642,39*
<b>19</b>	15.700,41	15.679,78
<b>28</b>	15.969,61	
<b>28 (TCMP)</b>	3962,95*	
<b>31</b>	2601,84	

Em negrito, os valores utilizados para obtenção do k (20 °C) e k (35 °C).

TCMP=Inibidor de nitrificação, 2-cloro-6-triclorometilpiridina.

Plotando os valores de DBO exercida no gráfico, e usando a regressão não-linear, para ajuste da equação de primeira ordem (Equação 3.4), foram obtidos os valores de k e DBO<sub>u</sub> apresentados na Tabela 5.15.

**Tabela 5.15.** Coeficientes de desoxigenação (k<sub>T</sub>) e demandas últimas de oxigênio (DBO<sub>u</sub>) nas temperaturas de 20 e 35 °C, ajustados na equação de reação de primeira ordem

Temperatura (°C)	k <sub>T</sub> (d <sup>-1</sup> )	DBO <sub>u</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20	0,1593	578,50	0,9848
35	0,2262	660,79	0,9731

Verifica-se que houve aumento na velocidade de degradação do material orgânico com a elevação da temperatura, que pode ser verificado pelo aumento no valor do coeficiente k. Utilizando a Equação 3.7, foi obtido o valor de θ igual a 1,024, que difere do valor de Streeter e Phelps (1925). Pelo teste

"t", com  $\alpha = 0,05$ , esse valor também diferiu significativamente dos obtidos neste trabalho, no experimento anterior (item 5.1).

Os valores de k não estão dentro da faixa de valores típicos em esgotos concentrados, mas estão na faixa geral de esgoto sanitários (0,05 a 0,30 d<sup>-1</sup>), citada por Jordão e Pessoa (2005).

### 5.2.2. Uso da equação de reação de segunda ordem para obtenção dos coeficientes k

Para verificar se o modelo de segunda ordem descreve melhor a progressão de DBO do que a equação primeira ordem, tal como afirmado por Adrian e Sanders (1998), o modelo da Equação 3.5 foi ajustado aos dados obtidos experimentalmente, estando os valores apresentados na Tabela 5.16.

**Tabela 5.16.** Coeficientes de desoxigenação de primeira (k') e segunda ordens (k''), demandas últimas de oxigênio (DBO<sub>u</sub>), obtidos com a incubação de amostras sob temperaturas de 20 e 35 °C, ajustados na equação de segunda ordem

Temperatura	k'' (L d <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>-4</sup>	DBO <sub>u</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	k' (d <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20 °C	1,2864	877,87	0,1129	0,9866
35 °C	1,5803	1.006,34	0,1590	0,9757

Obs: k' = k''. DBO<sub>u</sub>

Tal como reportado por Adrian e Sanders (1998), a DBO<sub>u</sub> encontrada é maior no modelo de segunda ordem que quando obtida utilizando o modelo de primeira ordem. Entretanto, valores de k ajustados já não se aproximam tão bem das faixas de valores típicos de literatura, obtidas utilizando-se o modelo de reação de primeira ordem.

O valor de  $\theta$  estimado para o esgoto sanitário utilizado neste experimento e utilizando os parâmetros obtidos após o ajuste da equação de reação de segunda ordem foi de 1,057, maior que o obtido quando os parâmetros foram obtidos após o ajuste do modelo de primeira ordem.

Os dois modelos, de primeira e segunda ordens, apresentaram alto coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), sendo de 0,9848 e 0,9731, respectivamente para as temperatura de 20 e 35 °C com ajuste o modelo de primeira ordem; e

0,9866 e 0,9757, ajustando o modelo de segunda ordem. Avaliando o  $R^2$  ajustado, que penaliza os modelos de acordo com o número de variáveis presentes, também foi verificado ligeiro melhor ajuste do modelo de segunda ordem (Adj Rsqr=0,9833) em relação ao de primeira ordem (Adj Rsqr=0,9810).

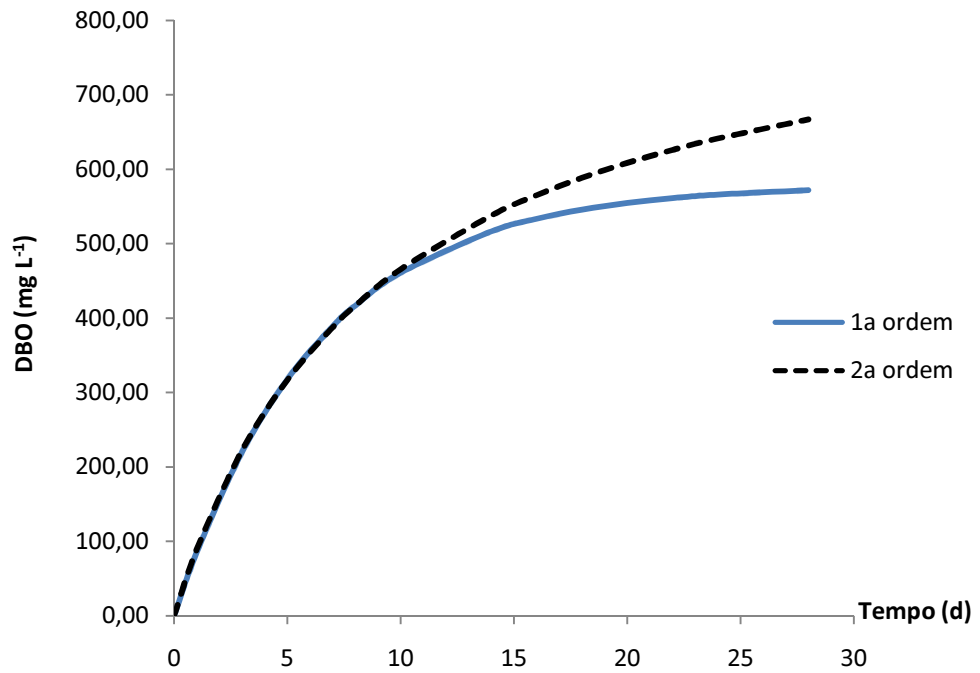
Avaliando-se os erros padrão de estimativa, ou o RMSE, utilizando o aplicativo Sigmaplot, foram obtidos os dados apresentados na Tabela 5.17. Na mesma tabela, também estão apresentados os valores de AIC para cada modelo, estimados usando o aplicativo Origin.

**Tabela 5.17.** Erros padrão de estimativa (RSME), e do AIC dos dados estimados usando modelos de primeira e segunda ordens (20 e 35 °C)

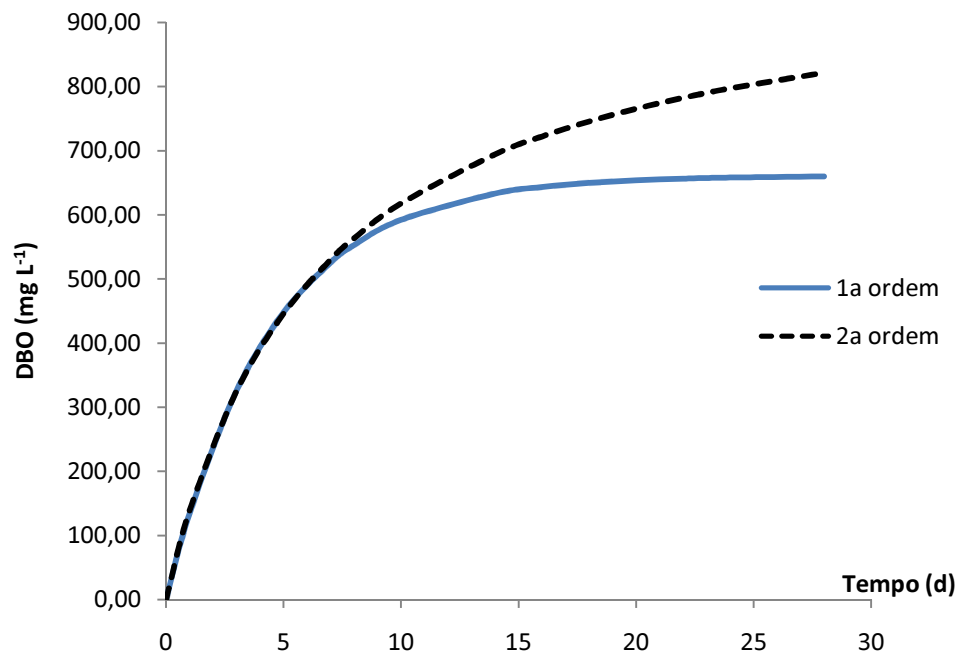
Parâmetros	20 °C		35 °C	
	1ª Ordem	2ª Ordem	1ª Ordem	2ª Ordem
RSME	22,86	21,45	31,91	30,31
AIC	53,12	52,36	62,08	61,56

Pelo critério dos menores erros estimados, verifica-se que o ajuste do modelo de segunda ordem foi ligeiramente melhor (menores erros padrão de estimativa), sendo que a mesma tendência foi verificada comparando os valores de AIC.

Calculando o  $AIC_c$ , verificou que as conclusões não variam, com a mesma tendência da progressão de segunda ordem sendo ligeiramente mais adequada para descrever os dados observados. Porém, dada a pequena diferença entre os modelos, (Figuras 5.3 e 5.4), a simplicidade e o maior conhecimento da equação de primeira ordem, pode-se recomendar sem restrições o uso desta.



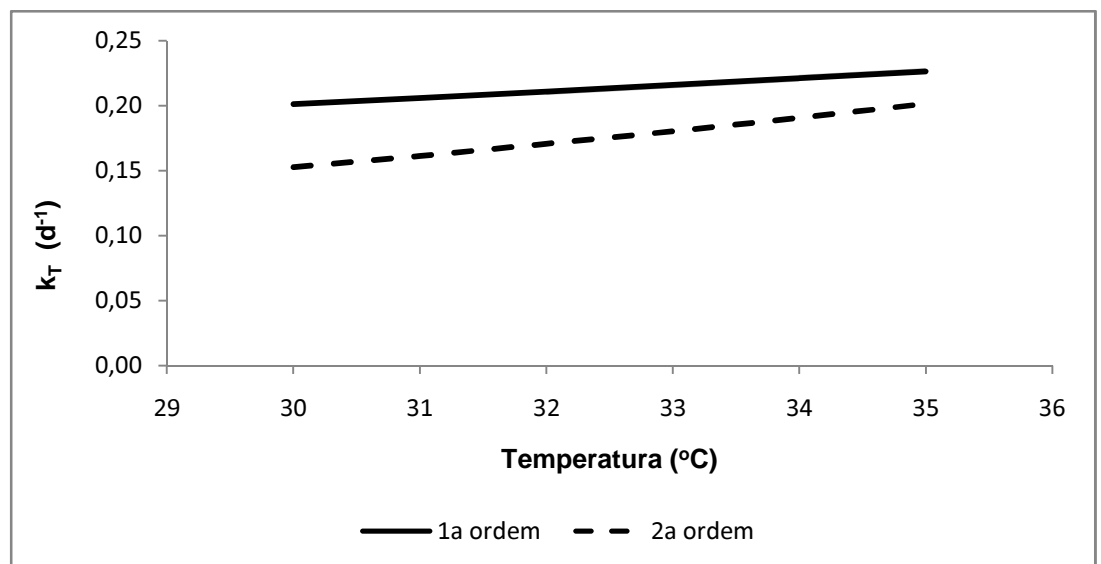
**Figura 5.3.** Comparação das progressões de DBO obtidas pelos modelos de primeira e segunda ordens à 20 °C.



**Figura 5.4.** Comparação das progressões de DBO obtidas pelos modelos de primeira e segunda ordens à 35 °C.

Os resultados destas análises entre os modelos não corroboraram o que encontraram Marske e Polkowski (1972), que afirmaram que progressões associadas a  $k$  menores que  $0,34 \text{ d}^{-1}$  têm melhor descrição quando utilizados modelos de primeira ordem, entretanto demonstraram que o modelo de primeira ordem pode ser usado sem implicar em estimativas menos precisas nos valores de DBO.

Considerando que, assim como foi encontrado nos testes de obtenção do coeficiente de temperatura nas amostras de ESF, ARL e ARS, e que  $\theta$  não varia na faixa entre  $30$  e  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , como foi verificado no teste anterior, construiu-se um gráfico com o efeito da temperatura sobre o  $k$ , com os coeficientes obtidos nos modelos de primeira e segunda ordens (Figura 5.5).



**Figura 5.5.** Relação de  $k$  com a temperatura, obtida usando amostras de esgoto sanitário bruto e ajustando dados aos modelos de primeira e segunda ordens.

Novamente, verifica-se tendência de aumento de  $k_T$  com a temperatura, sendo maior no modelo de segunda ordem, que tem coeficiente de desoxigenação menor e, assim, majorado em maior magnitude pela temperatura.

### 5.2.3. Obtenção do coeficiente da demanda bioquímica última ( $\phi$ )

Substituindo nas Equações 3.14 e 3.15, os valores de  $DBO_u$  obtidos quando as amostras foram incubadas sob temperaturas de 20 e 35 °C, usando os dois modelos de ajuste da progressão da DBO, foram obtidos valores  $\phi$  que estão apresentados na Tabela 5.18.

**Tabela 5.18.** Coeficiente de temperatura da demanda última ( $\phi$ ) obtido após o ajuste dos modelos de primeira e segunda ordens

Modelos	$DBO_u^{20}$	$DBO_u^{35}$	$\phi$ (Eq. 3.14)	$\phi$ (Eq. 3.15)
Primeira Ordem	578,50	660,79	0,009484	1,008906
Segunda Ordem	877,87	1.006,34	0,009760	1,009146

Os coeficientes obtidos foram maiores do que os obtidos nos trabalhos de Gotaas (1948) e May (1971), mas foram bem inferiores aos obtidos por Theriault (1927) e Zanoni (1967), se aproximando aos obtidos por Moore (1941), quando trabalhou com águas contendo baixa concentração de nitrogênio. Como neste experimento houve expurgo de dados tardios na progressão da DBO, para se eliminar a influência da nitrificação no processo, pode-se considerar, então, que se trata de efluentes equivalentes.

Considerando um efluente hipotético com  $DBO_u^{20}$  igual a 100 mg L<sup>-1</sup>, o valor da demanda última obtido para amostras incubadas sob temperatura de 30 °C,  $DBO_u^{30}$ , usando  $\phi$  obtidos após ajuste do modelo de primeira e segunda ordens, a partir de dados gerados neste trabalho, seriam, respectivamente, de 109,84 e 109,76 mg L<sup>-1</sup>, o que indicou baixa variação de  $DBO_u$ . Apesar dos esforços para se eliminar os efeitos da nitrificação nas amostras, ainda assim percebeu-se interferência nos resultados. Aparentemente, houve maior consumo de OD para oxidação do nitrogênio reduzido em amostras incubadas sob temperatura de 35 °C.

A diferença entre os valores de  $DBO_u^{20}$  e  $DBO_u^{35}$ , obtidos no ajuste da equação de primeira ordem, foi de 12,45% e de 12,77%, quando o ajuste foi da equação de segunda ordem. Torna-se importante ressaltar que essas diferenças podem ser consideradas baixas, já que estão dentro da faixa de variação normal nos valores de DBO e que também podem estar associadas à

ocorrência do processo de nitrificação. Com base no que foi discutido, não se pode atribuir à temperatura influência significativa em  $DBO_u$ .

Os resultados obtidos neste trabalho confirmam May (1971) que, como a própria definição conceitual do termo diz,  $DBO_u$  é a demanda definitiva, final e, por isso, imutável.

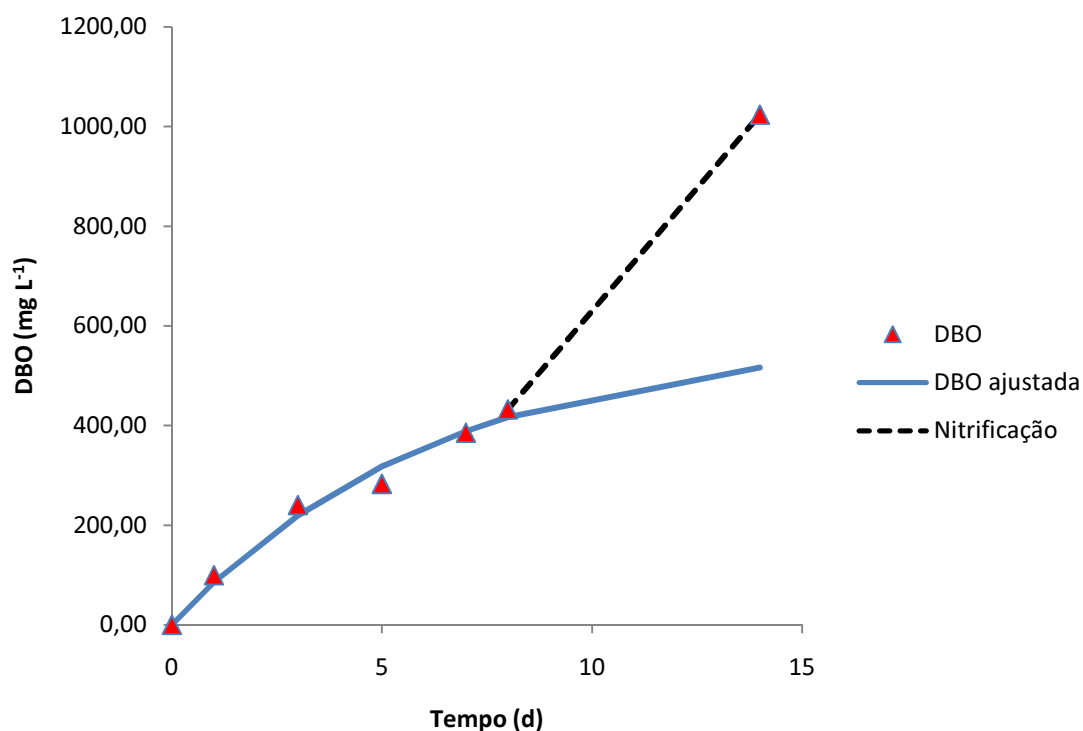
Quanto ao coeficiente  $\phi$ , obtido utilizando-se a equação do trabalho de Carpenter et al. (1968), verificou-se ser seu valor muito baixo, proporcionando  $DBO_u^{30}$  de 109,27 e 109,53  $mg L^{-1}$ , respectivamente, usando modelos de primeira e segunda ordens. Esses valores aproximaram-se bastante dos obtidos quando utilizado os valores de  $\phi$  da Equação 3.14.

Caso fosse considerado que  $DBO_u$  se alteraria com a temperatura, a Equação 4.6 deveria ser reescrita, inserindo-se o coeficiente  $\phi$  na equação, tal como apresentado na Equação 5.1:

$$\theta = \left[ \frac{\ln \left[ 1 - \left( \frac{DBO_{t_1}^T}{DBO_t^{20}} \right) \cdot [1 + \phi \cdot (T - 20)] \cdot (1 - e^{-k_{20} \cdot t}) \right]}{-k_{20} \cdot t_1} \right]^{\left( \frac{1}{T - 20} \right)} \quad (5.1)$$

#### 5.2.4. Efeito da nitrificação

Na Figura 5.6, pode-se verificar que a progressão da DBO até o oitavo dia deve-se, exclusivamente, ao material carbonáceo, a partir daí passa a ocorrer nitrificação nas amostras incubadas sob temperatura de 20 °C. Nesse caso, a equação de primeira ordem apresenta ótimo ajuste aos dados.



**Figura 5.6.** Curva de progressão da DBO carbonácea e quando afetada pela nitrificação na amostra.

Outra forma de observar a ação dos micro-organismos autotróficos nitrificantes é a comparação entre os valores obtidos nas análises, os valores estimados utilizando-se a equação ajustada, e os valores encontrados quando se adicionou o inibidor TCMP às amostras (Tabela 5.19). Nas análises efetuadas neste experimento, foram usadas as progressões de DBO obtidas quando se ajustou o modelo de primeira ordem, por ser o de melhor ajuste aos dados gerados.

**Tabela 5.19.** Valores de DBO observados, com e sem adição de TCMP às amostras, e estimados a partir da equação de primeira ordem ajustada.

Temperatura	DBO observada (mg L <sup>-1</sup> )	DBO ajustada (mg L <sup>-1</sup> )	DBO observada com TCMP (mg L <sup>-1</sup> )
20 °C (dia 28)	15.697	572	3.963
35 °C (dia 14)	11.216	633	2.642

Conforme pode ser verificado, embora a adição do anti-nitrificante tenha minimizado o consumo de OD e diminuído o valor da DBO, aparentemente não foi suficiente na quantidade recomendada em APHA et al. (2005), já que a DBO

da água residuária que recebeu o anti-nitrificante foi muito maior que a estimada utilizando-se a equação de primeira ordem ajustada aos dados. A introdução de maior quantidade de TCMP nos frascos de Winkler pode proporcionar maior inibição ao consumo de OD pelos micro-organismos autotróficos nitrificantes. Porém, como citam APHA et al. (2005) e Muirhead et al. (2006), em altas concentrações, tal anti-nitrificante pode ser prejudicial na quantificação da fração carbonácea, já que são substratos passíveis de serem oxidados, demandando oxigênio dissolvido da amostra de água.

Dessa forma, essa que é a técnica mais simples de atenuação da oxidação de formas reduzidas de nitrogênio deve ser mais estudada, principalmente em águas residuárias ricas em N, tais como as agroindustriais, com destaque para as provenientes de suinoculturas. Isso permitiria maior cuidado em análises de demanda bioquímica de oxigênio, proporcionando maior precisão em modelagens, na estimativa de eficiências de remoção e dimensionamento de estações de tratamento, com melhor controle dos impactos que os efluentes podem ocasionar.

### 5.3. Demanda bioquímica de oxigênio, obtida à temperatura de 20 °C e em diferentes tempos de incubação da amostra

Nessa etapa do estudo foram usados os valores que neste trabalho serviram para obtenção do valor k. Assim, alcançaram-se os valores das relações dos dias 4 e 5, e 5 e 6 de incubação do esgoto sanitário tratado (pós fossa séptica, ESF) e das águas residuárias de laticínios (ARL) e da suinocultura (ARS); e dos dias 3 e 5, e 7 e 5 de incubação do esgoto sanitário bruto (ESB). Os resultados estão apresentados na Tabela 5.20.

**Tabela 5.20.** Fator de correção para DBO de esgoto sanitário obtido entre os dias "t" e o quinto dia

Tempo de incubação (t) em dias	Fator $DBO_t/DBO_5$			
	ESF	ARL	ARS	ESB
3°	-	-	-	0,85
4°	0,81	0,76	0,67	-
6°	1,00	1,02	1,10	-
7°	-	-	-	1,36

O fator de correção obtido pela razão de  $DBO_3^{20}/DBO_5^{20}$  do ESB se aproximou mais de 1,0 do que o obtido na razão  $DBO_4^{20}/DBO_5^{20}$  do ESF, indicando que a taxa de degradação é mais rápida nos primeiros dias, devido à maior concentração de material orgânico mais lábil no primeiro efluente, o que pode ser verificado pela razão  $DBO_5/DQO$ . Isso se reflete, também, após o quinto dia, quando o fator de correção se afasta de 1,00 do que na amostra de efluente tratado. As amostras de ARL e ARS, que tem maior fração de material biodegradável em relação à matéria orgânica total, não seguiram, entretanto, a tendência esperada, o que indicou que fatores identificados não podem ser generalizados para os diversos efluentes.

As razões obtidas neste trabalho para esgoto sanitário bruto diferiram das apresentadas pela COPASA (1997), apud Matos (2012), sugerindo que essas razões variam de uma água residuária para outra; dependem da concentração de material orgânico, do grau de estabilização desse material e da relação  $DBO/DQO$ . Para as amostras de ES, pode-se concluir que, quanto maior a concentração de material orgânico, maior a fração biodegradável e maior o afastamento da  $DBO_t^{20}$  da  $DBO_5^{20}$  para  $t > 5$ , e maior a aproximação para  $t < 5$ . Dessa maneira, é necessário a obtenção de fatores de correção específicos para cada efluente e, após isso, começar a proceder às análises tempos diferentes ao de 5 dias, o que é pouco exequível.

A razão entre a  $DBO_u$ , estimada utilizando-se a equação de primeira ordem, e a  $DBO_5^{20}$  obtida na amostra ESB foi de 2,04, não se enquadrando, segundo von Sperling (2005) (Tabela 3.5), na faixa sugerida para esgoto concentrado (bruto). Porém, dada à grande variabilidade nos dados de  $DBO$ , mesmo entre esgotos sanitários, os resultados não podem ser considerados incomuns.

## 6. CONCLUSÕES

- O coeficiente de temperatura ( $\theta$ ) variou com o tipo de água residuária analisada;
- O uso de  $\theta$  igual a 1,047 não implicou em erros significativos na estimativa de  $k$ , sobretudo para esgoto sanitários de baixa concentração de matéria orgânica, e as temperaturas de 30 e 35 °C têm valores de  $\theta$  semelhantes;
- Verificou-se a possibilidade de redução do tempo de incubação das amostras, para análise da DBO, com a elevação da temperatura;
- A obtenção de fatores de correção de DBO para a possibilidade de análise da variável em tempos de incubação da amostra diferentes de 5 dias, porém mantendo a temperatura de 20 °C, deve ser feita caso a caso, não podendo generalizar os valores;
- Na dose adicionada às amostras, o TCMP atenuou, mas não anulou a demanda nitrogenada de oxigênio;
- Ambos os modelos (primeira e segunda ordem) descreveram satisfatoriamente a progressão de DBO;
- Verificou-se pequena influência da temperatura na demanda última ( $DBO_u$ ), entretanto isso pode ser creditado mais à variabilidade comum em análise de DBO e à nitrificação do que propriamente à referida influência.

## 7. REFERÊNCIAS

- ABBOTT, W. E. The Bacteriostatic Effect of Methylene Blue on the B.O.D. Test. *Water and Sewage Works*. London, England, 1948a. v.95, p.424-425.
- ABBOTT, W. E. Suppression of Nitrification and Denitrification During the Determination of B.O.D. part. I. *J. Soc. Chem. Ind.* London, England, 1948b. v.67, p.373-374.
- ADRIAN, D. D.; SANDERS, T. G. Oxygen sag equation for second-order BOD decay. *Water Research*, 1998. v.32, n.3; p.840-848.
- ALBERTSON, O. E. Is CBOD<sub>5</sub> Test viable for raw and settled wastewater? *Journal of Environmental Engineering*, 1995. p.515-520.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. ed. Washington: APHA/AWWA/WEF, 2005. snp.
- BEWTRA, J. K.; CHARAN, B. C. Effect of temperature on BOD. *Environmental Health*, 1965. v. 11, n. 1, 143p.
- BRANDÃO, V. S; MATOS, A. T; MARTINEZ, M. A.; FONTES, M. P. P. Tratamento de águas residuárias da suinocultura utilizando-se filtros orgânicos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, 2000. v. 4, n. 3, p.327-333.
- BORSUK, M. E.; STOW, C. A. Bayesian Parameter Estimation in a mixed-order model of BOD decay. *Water Research*, 2000. v.34, n.6; p.1830-1836.
- BOWER, H.; CHANEY, R. L. Land treatment of wastewater. *Adv. Agron.*, 1974. v.26, p.133-76.
- BURNHAM, K. P. ANDERSON, D. R. *Model selection and multimodel inference: A practical information-theoretic approach*. Springer, 2<sup>a</sup> Ed Berlin, 2002. 488p.
- BUSCH, A. W. BOD Progression in Soluble Substrates. *Sewage Works J.*, 1958. v.30, n.11, 1337p.
- BUSCH, A. W. Conceptions and Misconceptions in Biological Oxidation. In *Advances in Water Quality Improvement*. In: *E. F. Gloyna and W. W. Eckenfelder, Jr. [Eds.]*, Univ. of Texas Press, Austin, 1968.

- BUSCH, A. W., *Aerobic Biological Treatment of Wastewaters*. Oligodynamics Press, Houston, Tex. 5. s.d.
- BUSWELL, A. M. The BOD Test and Total Load. *Sewage Works J.*, 1955. v.27, n.11, 1297p.
- BUSWELL, A. M.; MUELLER, H. F.; van METER I. Bacteriological explanation of rate of oxygen consumption in BOD test. *Sewage and Ind. Wastes*, 1954. n. 26, p.276-285
- BUSWELL, A. M.; van METER, I.; GERKE, J. R. Study of the Nitrification Phase of the B.O.D. Test. *Sewage and Industrial Wastes*, 1950. v. 22, n. 4, p.508-513.
- CAMP, T. R.; MESERVE, R. L. *Water and Its Impurities*. Second Edition. Dowden, Hutchinson and Ross, Inc, 1974. Stroudsburg, PA. 384 p.
- CARPENTER, W. L.; VAMVAKIAS, J. G.; GELLMAN, I. Temperature Relationships in Aerobic Treatment and Disposal of Pulp and Paper Wastes. *Water Pollution Control Federation Journal*, 1968. v.40, n.5, Parte I; p.733-740.
- CAVALCANTI, P. F. F.; van HAANDEL, A.; KATO, M. T.; von SPERLING, M.; LUDUVICE, M. L.; MONTEGGIA, L. O. *Pós-tratamento de efluentes anaeróbios por lagoas de polimento*. In: C. A. L. Chernicharo (coord.), *Pós-tratamento de efluentes de reatores UASB*. 1ed. Segrac Editora e Gráfica. Belo Horizonte, 2001. v.1, p.105-170.
- COURCHAINE, R. J. Significance of Nitrification in Stream Analysis-Effects on the Oxygen Balance. *J. Water Poll. Control Fed.*, 1968. v.40, n.5, 835p.
- DAGUE, R. E. Inhibition of Nitrogenous BOD and Treatment Plant Performance Evaluation. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1981. v. 53, n. 12, p. 1738-1741.
- DANIEL, D. D. *Avaliação de processos biológicos utilizados no tratamento de efluentes de laticínios*. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental). Universidade de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, SP, 2008. 62 p.
- EMILIANO, P. C.; VIVANCO, M. J.; MENEZES, F. S.; AVELAR, F. G. Foundations and comparison of information criteria: Akaike and Bayesian. *Revista de Matemática e Estatística*, 2009. v.27, p.394-411.
- FIA, F. R. L. *Modelos de remoção de matéria orgânica e nutrientes de águas residuárias da suinocultura em sistemas alagados construídos*. Tese

- (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2009. 160p.
- FIA, R.; MATOS, A. T.; FUKUNAGA, D. C. Cinética de degradação da matéria orgânica de águas residuárias de origem animal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 33, 2004, São Pedro, SP. *Anais...*, São Pedro, SP, CD ROM.
- FLEGAL, T. M.; SCHROEDER, E. D. Temperature Effects on BOD Stoichiometry and Oxygen Uptake Rate. *Water Pollution Control Federation Journal*, 1976. v.48, n.12; p.2700-2707.
- FUJIMOTO, Y. Use of First-Stage BOD Equation. *Water Pollution Control Federation Journal*, 1964. v.36, n.1. p.69-71.
- GOTAAS, H. B. Effect of Temperature on Biochemical Oxidation of Sewage. *Sewage Works Journal*, 1948. v.20, n.3; p.441-477.
- GREEN, B.; WARD, G. H. Ultimate biochemical oxygen demand in semi-intensively managed shrimp pond waters. *Aquaculture*, 2011. n.319, p.253-261.
- GREENFIELD, R. E.; ELDER, A. L. Effect of temperature on rate of deoxygenation of diluted sewage. *Indust. Engng Chem.*, 1926. n.18; p.291-294.
- HOOVER, S. R.; JASEWICZ L.; PORGES, N. An interpretation of the BOD test in terms of endogenous respiration of bacteria. *Sewage ind. Wastes*, 1953. v.25, p.1163-1173.
- HOWINGTON, J. P.; MCFETERS, G. A.; JONES, W. L.; SMITH, J.J. The effect of low temperature on bod in Antarctic Seawater. *Water Research*. Elsevier Science, 1994. v.28. n.12; p.2585-2587.
- HULL, C. H. J. Oxygen balance of an estuary. *Trans. Amer. Soc. Civil Engr.*, 1961. n.1926, p.587-616.
- HURWITZ, E.; BARNETT, G. R.; BEAUDOIN, R. E.; KRAMER, H. P.; Nitrification and B.O.D. *Sewage Works Journal*, 1947. v.19, n.6, p.995.
- HYDROLOGY PROJECT. *Standard Analytical Procedures for Water Analysis*. New Dehli, India, 1999. p.80.
- JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. *Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos*. Caderno Temático.

- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004. Campinas, SP. v.1. 10p.
- JI, Y.; WANG, Y.; SUN, J.; YAN, T.; LI, J.; ZHAO, T., YIN, X.; SUN, C. Enhancement of biological treatment of wastewater by magnetic field. *Bioresource Technology*, 2010. v. 101, p.8535-8540.
- JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. *Tratamento de Esgotos Domésticos*. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária. Rio de Janeiro – RJ, 4ª ed., 2005, 932p.
- MARAIS, G. V. R; EKAMA, G. A. The activated sludge process. Part I - Steady state behaviour. *Water S. A.*, Oct. 1976. v.2, n.4, , p.164-200.
- MARSKE, D. M.; POLKOWSKI, L. B. Evaluation of methods for estimating biochemical oxygen demand parameters. *J. Wat. Pollut. Control Fed*, 1972. n.44, p.1987-1999.
- MASON, I. G.; MCLACHLAN, R. I.; GÉRARD, D. T. A double exponential model for biochemical oxygen demand. *Bioresource Technology*, 2006. n.97. p.273-282.
- MATOS, A. T. *Poluição Ambiental: Impactos no Meio Físico*. UFV. Viçosa, MG, 2010. 260p.
- MATOS, A. T. *Qualidade do meio físico – Práticas de laboratório*. Viçosa: Imprensa Universitária, UFV, 2012. 150p.
- MATOS, A. T.; GOMES FILHO, R. R. Cinética de degradação do material orgânico de águas residuárias da lavagem e despolpa de frutos do cafeeiro. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 1, 2000, Poços de Caldas, MG. *Anais...* Poços de Caldas, MG, 2000. v.2, p.992-995.
- MAY, T. G. *The effect of temperature on the ultimate BOD of sewage*. Master of Science Thesis in Civil Engineering. Northwestern University. Evanston, Illinois, 1971. 67p.
- METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment Disposal and Reuse*. 4ª ed. New York: McGraw-Hill, 2003, 1818p.
- MOORE, E. W. Long-Time Biochemical Oxygen Demands at Low Temperatures. *Sewage Works J.*, 1941. v.13, n. 13; 561p.
- MUIRHEAD, W. M.; FARMER, G.; WALKER, S.; ROBB, L.; ELMENDORF, H.; MATTHEWS, R.; BUTLER, R.; MELCER, H. Study of Raw Wastewater

- BOD<sub>5</sub> and cBOD<sub>5</sub> Relationship Yields Surprising Results. *WEFTEC*, 2006. p.840-853.
- OLIVEIRA, E. C. A.; ARAÚJO, G. M.; ARAÚJO, A. L. C.; BEDA, J. N.; INGUNZA, M. P. D. Caracterização e verificação das variações das taxas de degradação de matéria orgânica em diferentes temperaturas de incubação na ETE Ponta Negra/RN. In Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, 23. *Anais...*, 2005, Campo Grande, MS. 10p.
- OKE, I. A.; AKINDAHUNSI, A. A. *A Statistical Evaluation of Methods of Determining BOD Rate*. *Journal of Applied Sciences Research*, 2005. v.1, n.2. p.223-227.
- ORFORD H. E.; INGRAM W. T. Deoxygenation of sewage - I. Critical review of the monomolecular formula; II. The logarithmic formula as applied to sewage. *Sewage ind. Wastes*, 1953. n.25, p.419-434.
- PATZA, E. *Aplicação de modelos matemáticos para definição de parâmetros hidráulicos e cinéticos de tanques sépticos*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2006. 199p.
- PLEISSNER M. *Über die Abhängigkeit der Sauerstoffzehrung natürlicher Wasser von der Versuchsdauer und der Versuchstemperatur*. *Arb. K. Gesundh Amt.*, 1910. n.36, p.230-246
- QUEIROZ, F. M. *Avaliação de Gramíneas Forrageiras para o Tratamento de Águas Residuárias da Suinocultura*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2000. 91p.
- RAMOS, N. F. S. *Tratamento de águas residuárias de suinocultura em sistemas alagados construídos: desempenho e modelagem hidráulica-cinética*. Dissertação de mestrado em Engenharia Agrícola. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2011. 98p.
- ROBERTS, K. J. *Lecture and Laboratory Notes*. Chpt.3. *Biotech*. Prince George's College. Disponível em: <http://academic.pgcc.edu/~kroberts/biotech/chapt3/ecoli.htm>. Acesso em Maio, 2012.
- RODRIGUEZ, M. G. Calculus of the biochemical oxygen demand of effluents with xenobiotics. In: *Journal of Environmental Science and Health, Part A*:

- Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 1999. v.4, n.34; p.879-897.
- ROPPOLA, K.; KUOKKANEN, T.; RAMO, J.; PROKKOLA, H.; HEISKA, E. Comparison Study of Different BOD Tests in the Determination of BOD<sub>7</sub> Evaluted in a Model Domestic Sewage. *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*, 2007. Hindawi Publishing Corporation. v.2007, 4p.
- RUCHHOFT, C. C.; PLACAK, O. R.; ETTINGER, M. B. Correction of B.O.D. Velocity Constants for Nitrification. *Sewage Works Journal*, 1948. v.20, n.5, p.832-840
- SANTOS, J. R. *Desempenho de Sistema de Irrigação por Faixas Cultivadas em Milho (Zea mays L.) para Silagem, Operando com Águas Residuárias de Suinocultura*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2001. 81p
- SAWYER, C. N.; BRADNEY, L. Modernization of the BOD Test for Determining the Efficacy of Sewage Treatment Process. *Sewage Works Journal*, 1946. v.18, n.6, p.1113-1120.
- SCHROEPFER, G. J.; ROSINS M. L.; SUSAG, R. H. The research program on the Mississippi River in the vicinity of Minneapolis and St. Paul. *Air and Wat. Pollut. Int. J.*, 1964. v.7, p.373-391.
- SCHROEPFER, G. J.; ROSINS, M. L.; SUSAG, R. H. A reappraisal of deoxygenation rates of raw sewage, effluents, and receiving waters. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 1960. v.32, p.1212-1231.
- SIMON, F. X.; PENRU, Y.; GUASTALLI, A. R.; LLORENS, J.; BAIG, S. Improvement of the analysis of the biochemical oxygen demand (BOD) of Mediterranean seawater by seeding control. *Talanta*, 2011. n. 85, p.527-532.
- SIWIEC, T.; KIEDRYNSKA, L. ABRAMOWICZ, K.; REWICKA, A; NOWAK, P. *Ann. Warsaw Univ. of Life Sci. - SGGW, Land Reclam*, 2011. v.2, n.43. p.143-153.
- STREETER, H. W., PHELPS, E. B. A study of the natural purification of the Ohio River. U.S. *Public Health Bulletin* 146: U.S. Public Health Service, Washington DC, 1925.

- SWAMEE, P. K.; OJHA, C. S. P. Modelling of BOD exertion curve. Technical note: *Water Research*, 1991. v.25, n.7; p.901-902.
- THERIAULT, E. J. The Oxygen Demand of Polluted Waters. *Public Health Bulletin*, 1927. n.173. p.174-175.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; SCHOEDER, E. D. *Water Quality Characteristics: Modeling & Modification*, Reading, MA: Addison-Wesley Publishing Co, 1985. 768p.
- TSIVOGLU, E. C. Stream data applied to waste treatment plant design. *Oxygen Relationships in Streams*, USPHS Technical Report, 1958. W58-2, p.151-155.
- UDEIGWE, T. K; WANG, J. J. Biochemical Oxygen Demand Relationships in Typical Agricultural Effluents. *Water Air Soil Pollut*, 2010. v.213. p.237-249.
- von SPERLING, M. *Estudo e modelagem da qualidade da água de rios. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. 1<sup>a</sup> ed, v.7, Belo Horizonte: UFMG, 2007. 588p.
- von SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. 3<sup>a</sup>, Belo Horizonte: UFMG, 2005. 452p.
- von SPERLING, M; CHERNICHARO, C. A. L. *Biological wastewater treatment in warm climate regions*. IWA Publishing. Londres, ENG, 2005. v.2, 1496p.
- WILD, E. H.; SAWYER, C. M.; MCMAHON, T. C. Factors Affecting Nitrification Kinetics. *Jour. Water Poll. Control Fed.*, 1971. v.43, n.9, p.1845-1854.
- WUHRMANN, K. Factors Affecting Efficiency and Solids Production in the Activated Sludge Processes. *Biological Treatment of Sewage and a Industrial Waster*, Reinhold, New York, USA, 1955. p.49.
- YOUNG, J. C.; CLARK, J. W. High-Temperature BODs by Electrolysis. *Water and Sewage Works*. London, England. 1965a. v. 112, n.1, 341p.
- YOUNG, J. C.; CLARK, J. W. Second Order Equation for BOD. *J. ASCE*, 1965b. v. 91 (SA1). 43p.
- ZANONI, A. E. Use for frozen waste water as a test substrate. *Public Works*, 1965. n.96, p.72-74.
- ZANONI, A. E. Waste Water Deoxygenation at different temperatures. *Water Research*. Pergamon Press , 1967. v. 1; p.543-566.

## APÊNDICE

### APÊNDICE A. Obtenção dos dias equivalentes aos da obtenção da $DBO_5^{20}$

#### 35 °C

Aplicando a Equação 3.7, para a temperatura de 35 °C, e considerando o valor de  $\theta$  constante, e igual a 1,047.

$$k = k_{20} \cdot \theta^{(T-20)}$$

$$k_{35} = k_{20} \cdot 1,047^{(35-20)}$$

$$k_{35} = k_{20} \cdot 1,99$$

Assim, o coeficiente de temperatura à 35 °C é cerca de duas vezes maior do que à temperatura padrão (20 °C), como consequência, o valor de DBO referente ao quinto dia pode ser obtida em metade do tempo (2,5 d).

#### 30 °C

$$k_{30} = k_{20} \cdot 1,047^{(30-20)}$$

$$k_{30} = k_{20} \cdot 1,58$$

Dessa forma, 5 dias poderia ser reduzido para 3,16 dias (1,58 vezes menor).

### APÊNDICE B. Dedução da equação de obtenção do coeficiente de temperatura (Equação 4.6)

$$DBO_t = DBO_u \cdot (1 - e^{-k_T \cdot t}) \quad (1.4)$$

$$k_T = k_{20} \cdot \theta^{(T-20)} \quad (1.5)$$

Usando 3.7. em 3.4:

$$DBO_t^T = DBO_u \cdot \left[ 1 - e^{-(k_{20} \cdot \theta^{(T-20)} \cdot t)} \right] \quad (4.5)$$

Dividindo demandas exercidas no tempo  $t_1$  e sob a temperatura  $T$ , pela DBO sob temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , incubada por  $t$  dias.

$$\frac{DBO_{t_1}^T}{DBO_t^{20}} = \frac{DBO_u^T \cdot \left[ 1 - e^{-(k_{20} \cdot \theta^{(T-20)} \cdot t_1)} \right]}{DBO_u^{20} \cdot \left[ 1 - e^{-(k_{20} \cdot \theta^{(20-20)} \cdot t)} \right]}$$

Considerando que  $DBO_u$  não muda com a temperatura:

$$\frac{DBO_{t_1}^T}{DBO_t^{20}} = \frac{DBO_u^T \cdot \left[ 1 - e^{-(k_{20} \cdot \theta^{(T-20)} \cdot t_1)} \right]}{DBO_u^{20} \cdot \left[ 1 - e^{-(k_{20} \cdot \theta^{(20-20)} \cdot t)} \right]}$$

$$\frac{DBO_{t_1}^T}{DBO_t^{20}} = \frac{1 - \left[ e^{-(k_{20} \cdot \theta^{(T-20)} \cdot t_1)} \right]}{1 - \left[ e^{-(k_{20} \cdot t)} \right]}$$

A equação é do tipo:  $x = \frac{1-a}{1-b}$

$$x = \frac{1-a}{1-b}$$

$$(1-b)x = 1-a$$

$$x - bx = 1 - a$$

$$a = 1 - x + bx$$

$$a = 1 - x + bx$$

Aplicando ln em ambos os lados:

$$\ln a = \ln (1 - x + bx)$$

$$\text{Como } a = e^{(-k_{20} \cdot \theta^{(T-20)} \cdot t_1)}:$$

$$-k_{20} \cdot \theta^{(T-20)} \cdot t_1 = \ln (1 - x + bx)$$

$$\theta^{(T-20)} = \frac{\ln (1 - x + bx)}{-k_{20} \cdot t_1}$$

$$\theta = \left[ \frac{\ln (1 - x + bx)}{-k_{20} \cdot t_1} \right]^{\frac{1}{(T-20)}}$$

$$\theta = \left[ \frac{\ln [1 - x \cdot (1 - b)]}{-k_{20} \cdot t_1} \right]^{\frac{1}{(T-20)}}$$

Substituindo os valores de x e b:

$$\theta = \left[ \frac{\ln \left[ 1 - \left( \frac{DBO_{t_1}^T}{DBO_t^{20}} \right) \cdot (1 - e^{-k_{20} \cdot t}) \right]}{-k_{20} \cdot t_1} \right]^{\frac{1}{(T-20)}} \quad (4.6)$$

**APÊNDICE C. Equações de primeira ordem obtidas na incubação à 20 °C das águas residuária para obtenção do k.**

ESF (ajuste I)

$$DBO_t = 159,58 \cdot (1 - e^{-0,1057 \cdot t})$$

$R^2 = 0,9544$ ,  $k_{20} = 0,1057 \text{ d}^{-1}$ ;  $\text{DBO}_u = 159,58 \text{ mg L}^{-1}$ , S (erro padrão de estimativa) = 7,18.

ARL (ajuste I)

$$\text{DBO}_t = 1363,41 \cdot (1 - e^{-0,1340 \cdot t})$$

$R^2 = 0,9634$ ,  $k_{20} = 0,1340 \text{ d}^{-1}$ ;  $\text{DBO}_u = 1363,41 \text{ mg L}^{-1}$ , S (erro padrão de estimativa) = 80,24  $\text{mg L}^{-1}$ .

ARS (ajuste I)

$$\text{DBO}_t = 7077,59 \cdot (1 - e^{-0,0735 \cdot t})$$

$R^2 = 0,9946$ ,  $k_{20} = 0,0735 \text{ d}^{-1}$ ;  $\text{DBO}_u = 7077,59 \text{ mg L}^{-1}$ , S (erro padrão de estimativa) = 162,87  $\text{mg L}^{-1}$ .

ESF (ajuste II)

$$\text{DBO}_t = 91,47 \cdot (1 - e^{-0,2846 \cdot t})$$

$R^2 = 0,9879$ ,  $k_{20} = 0,2846 \text{ d}^{-1}$ ;  $\text{DBO}_u = 91,47 \text{ mg L}^{-1}$ , S (erro padrão de estimativa) = 4,29.

ARL (ajuste II)

$$\text{DBO}_t = 865,84 \cdot (1 - e^{-0,3174 \cdot t})$$

$R^2 = 0,9812$ ,  $k_{20} = 0,3174 \text{ d}^{-1}$ ;  $\text{DBO}_u = 865,84 \text{ mg L}^{-1}$ , S (erro padrão de estimativa) = 52,01  $\text{mg L}^{-1}$ .

## ARS (ajuste II)

$$DBO_t = 1921,15 \cdot (1 - e^{-0,4133 \cdot t})$$

$R^2=1,0000$ ,  $k_{20}=0,4133 \text{ d}^{-1}$ ;  $DBO_u=1921,15 \text{ mg L}^{-1}$ , S (erro padrão de estimativa) =  $0,00 \text{ mg L}^{-1}$ .

## APÊNDICE D. Testes Estatísticos dos coeficientes de temperatura

### Teste Tukey

$\theta$  ( $k_{20}$  ajuste I) 30 °C

#### ANOVA (DIC)

F.V.	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	2	0,014	0,007127	16,83*
Resíduo	59	0,025	0,000423	
Total	61	0,039	0,000643	

$$F_{\text{tab}(\alpha=0,05, \text{glr}=59)}=3,15$$

Onde, GL=grau de liberdade; SQ=soma de quadrados; QM=quadrado médio (SQ/GL); F=QMTratamento/QMResíduo.

	Média	Teste Tukey ( $\alpha=5\%$ )
m-ARL (n=12)	1,070	A
m-ESF (n=25)	1,041	B
m-ARS (n=25)	1,028	B

$\theta$  ( $k_{20}$  ajuste I) 35 °C

#### ANOVA (DIC)

F.V.	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	2	0,008	0,003857	16,84*
Resíduo	41	0,009	0,000229	
Total	43	0,017	0,000398	

$$F_{\text{tab}(\alpha=0,05, \text{glr}=41)}=3,23$$

	Média	Teste Tukey ( $\alpha=5\%$ )
m-ESF (n=20)	1,048	A
m-ARL (n=9)	1,046	A
m-ARS (n=15)	1,020	B

$\theta$  ( $k_{20}$  ajuste II) 30 °C

**ANOVA (DIC)**

F.V.	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	2	0,026	0,013121	10,43*
Resíduo	55	0,069	0,001258	
Total	57	0,095	0,001675	

$$F_{\text{tab}(\alpha=0,05, \text{glr}=55)}=3,15$$

	Média	Teste Tukey ( $\alpha=5\%$ )
m-ARL (n=9)	1,071	A
m-ESF (n=25)	1,039	A
m-ARS (n=24)	1,011	B

$\theta$  ( $k_{20}$  ajuste II) 35 °C

**ANOVA (DIC)**

F.V.	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	2	0,023	0,011542	23,10*
Resíduo	40	0,020	0,0005	
Total	42	0,043	0,001026	

$$F_{\text{tab}(\alpha=0,05, \text{glr}=40)}=3,23$$

	Média	Teste Tukey ( $\alpha=5\%$ )
m-ESF (n=20)	1,050	A
m-ARL (n=8)	1,040	A
m-ARS (n=15)	0,999	B

$\theta$  ( $k_{20}$  típicos) 30 °C

**ANOVA (DIC)**

F.V.	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	2	0,024	0,012207	12,73*
Resíduo	59	0,057	0,0000959	
Total	61	0,081	0,001328	

$$F_{\text{tab}(\alpha=0,05, \text{glr}=59)}=3,15$$

	Média	Teste Tukey ( $\alpha=5\%$ )
m-ARL (n=12)	1,076	A
m-ESF (n=25)	1,039	B
m-ARS (n=25)	1,022	B

$\theta$  ( $k_{20}$  típicos) 35 °C

**ANOVA (DIC)**

F.V.	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	2	0,015	0,007504	18,75*
Resíduo	41	0,016	0,0004	
Total	43	0,031	0,000731	

$$F_{\text{tab}(\alpha=0,05, \text{glr}=41)}=3,23$$

	Média	Teste Tukey ( $\alpha=5\%$ )
m-ESF (n=20)	1,050	A
m-ARL (n=9)	1,047	B
m-ARS (n=15)	1,010	B

**APÊNDICE E. Equações de primeira e segunda ordens obtidas na incubação à 20 e 35 °C da amostra de ESB**

Equação de primeira ordem, ajustada à 20 °C:

$$DBO_t = 578,50 \cdot (1 - e^{-0,1593 \cdot t})$$

$$R^2=0,9848$$

Equação de primeira ordem, ajustada à 35 °C:

$$DBO_t = 660,79 \cdot (1 - e^{-0,2262 \cdot t})$$

$$R^2=0,9731$$

Equação de segunda ordem, ajustada à 20 °C:

$$DBO_t = \frac{1,2864 \cdot 10^{-4} \cdot (877,87)^2 \cdot t}{1 + 1,2864 \cdot 10^{-4} \cdot 877,87 \cdot t}$$

$$R^2=0,9866$$

Equação de segunda ordem, ajustada à 35 °C:

$$DBO_t = \frac{1,5803 \cdot 10^{-4} \cdot (1006,34)^2 \cdot t}{1 + 1,5803 \cdot 10^{-4} \cdot 1006,34 \cdot t}$$

$$R^2 = 0,9757$$

**APÊNDICE F. Correção do valor de  $\theta$ , usando o valor de  $\varphi$**

Se a DBO variar com a temperatura, a relação entre elas será chamada de  $f_c$ , o fator de correção da  $DBO_u$ :

$$f_c = \frac{DBO_u^T}{DBO_u^{20}}$$

em que  $f_c$ , é o fator de correção:

Como,

$$DBO_u^T = DBO_u^{20} \cdot [1 + \varphi \cdot (T - 20)]:$$

Assim,

$$f_c = \frac{DBO_u^{20} \cdot [1 + \varphi \cdot (T - 20)]}{DBO_u^{20}}$$

$$f_c = \frac{DBO_u^{20} \cdot [1 + \varphi \cdot (T - 20)]}{DBO_u^{20}}$$

$$f_c = [1 + \varphi \cdot (T - 20)]$$

Aplicando na fórmula de estimativa do coeficiente de temperatura:

$$\theta = \left[ \frac{\ln \left[ 1 - \left( \frac{DBO_{t_1}^T}{DBO_t^{20}} \right) \cdot [1 + \varphi \cdot (T - 20)] \cdot (1 - e^{-k_{20} \cdot t}) \right]}{-k_{20} \cdot t_1} \right]^{\left( \frac{1}{T - 20} \right)} \quad (5.1)$$