

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**PRESERVAÇÃO DE EFLUENTES PARA ANÁLISE DE
CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO**

Divanildes da Silva Galvão

Campinas

2003

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**PRESERVAÇÃO DE EFLUENTES PARA ANÁLISE DE
CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO**

Divanildes da Silva Galrão

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

Campinas, SP

2003

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

G139p Galrão, Divanildes da Silva
Preservação de efluentes para análise de carbono orgânico dissolvido / Divanildes da Silva Galrão.-- Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: José Roberto Guimarães
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

1. Carbono - Preservação. 2. Águas residuais. 3. Esgotos. 4. Água – Poluição. 5. Água – Estações de tratamento. I. Guimarães, José Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**PRESERVAÇÃO DE EFLUENTES PARA ANÁLISE DE
CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO**

Divanildes da Silva Galvão

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:

Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Presidente e Orientador - Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP

Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini

Faculdade de Química – PUC/Campinas
FEC/UNICAMP

Prof^a. Dr^a. Roberta Lourenço Ziolli

Departamento de Química PUC - RJ

Campinas, 28 de fevereiro de 2003.

Dedicatória

Aos meus pais, Manoel e Damiana e irmãos por serem os meus referenciais para todas as conquistas da minha vida...

Ao meu marido Anderson, pelo incentivo, companheirismo e amor...

À minha filha Carolina por me proporcionar tantos momentos de felicidade, amor e harmonia...

Agradecimentos

Em especial, ao prof^o. Dr. José Roberto Guimarães pela oportunidade, orientação, amizade e confiança no desenvolvimento do trabalho.

Ao prof^o. Dr. Pedro Fadini, prof^o. Dr. Edson Nour e a Dr^a. Ângela pelas sugestões na qualificação e no decorrer do trabalho.

Aos professores Marco Aurélio Z. Arruda (IQ/UNICAMP), Caetano Tourinho Machado e Mauro Korn (Universidade do Estado da Bahia), pelo incentivo ao caminho da pesquisa.

À Companhia de Saneamento Jundiáí, por conceder dados da sua ETE e aos funcionários pelo auxílio na coleta das amostras, informações e atenção concedida.

Aos meus pais Manoel e Damiana e aos meus irmãos Helianildes, Helenice, Diva, Josué, Cristina, Ailton e Jailton por todo suporte em minha vida, por tudo que aprendi e pelo exemplo de pessoas determinadas...

Às minhas grandes amigas Cristina, Gleide, Patrícia, Zélia, e Ana por tanta confiança, incentivo e por serem pessoas tão especiais em minha vida...

Às pessoas pela agradável convivência nesse período, as quais tanto contribuíram para o meu crescimento profissional como pessoal: Tatiana O., Reni, Rosa, Márcia C., Márcia A., Giane, Karen, Sérgio, Henrique, Cláudia, Rodrigo, Archimedes, Renata, Fábio, Amílcar, Leonardo, Carolina Farah, Tito, Patrícia Mazzante, Marta, Álvaro, Edmar, Mara, José, Mahon, Cidinha, Magu e aos colegas de trabalho do SESI, UIRAPURU e aos meus alunos por tanto carinho recebido.

Ao corpo docente e aos funcionários da FEC-UNICAMP pelos subsídios disponíveis para o desenvolvimento do trabalho.

Em especial, aos meus sobrinhos e à todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

*“Deus é o que me cinge de força
e aperfeiçoa o caminho.”*

(SALMOS 18:32)

Sumário

Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas.....	xiv
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	xvii
Resumo.....	xx
Abstract.....	xxi
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	4
2.1 - Objetivo Geral.....	4
2.2 - Objetivos Específicos.....	4
3. Revisão Bibliográfica.....	5
3.1 - A origem da matéria orgânica em ambientes aquáticos.....	5
3.1.1 - Ciclo do Carbono.....	7
3.2 - Poluição das Águas.....	11
3.2.1 - Poluição por compostos orgânicos recalcitrantes.....	13
3.2.2 - Relação entre os parâmetros: DBO, DQO e TOC.....	18
3.3 - Processos de Tratamento de Águas Residuárias.....	20
3.3.1 - Constituintes das Águas Residuárias.....	21
3.4 - Preservação de Amostras.....	27
3.4.1 - Alterações que podem ocorrer nas amostras.....	29

3.4.2 - Técnicas de Amostragem.....	33
3.4.3 - Técnicas de preservação.....	34
3.4.4 - Ação da Temperatura.....	36
3.4.5 - Ação da variação do pH nas amostras.....	36
3.4.6 - Ação das substâncias químicas nas amostras.....	37
3.4.7 - Escolha dos recipientes de coleta de amostras.....	39
3.4.8 - Validade das amostras.....	40
4. - Metodologia.....	41
4.1 - Reagentes.....	41
4.2 - Materiais e Equipamentos.....	42
4.2.1 - Materiais.....	42
4.2.2 - Equipamentos.....	42
4.3 - Coleta e transporte das amostras.....	43
4.3.1 - Monitoramento das concentrações de COD nas amostras sob preservação.....	43
4.3.2 - Remoção de carga.....	44
4.3.3 - Amostragem para os ensaios de preservação.....	45
4.3.4- Tratamento dado ao recipiente de preservação.....	46
4.4 - Tratamento e quantificação das amostras.....	47
4.4.1 - Tratamento da amostra para monitorar a remoção de carga.....	47
4.4.2 - Tratamento da amostra para a preservação.....	47
4.5 - Preparo das soluções padrões para as curvas de calibração do aparelho TOC.....	48
4.6 - Descrição da Estação de Tratamento de Esgotos de Jundiaí – CSJ.....	50
4.6.2- Localização e Tratamento dos Efluentes da CSJ.....	50
4.7 - Análise de Carbono Orgânico Total.....	55
4.7.1 - Descrição da Análise de Carbono Orgânico Total.....	57

5.	Resultados e Discussão.....	57
5.1 -	Monitoramento da eficiência de remoção de carga via TOC.....	57
5.2 -	Resultados e Discussões dos Ensaios de Preservação de Amostras....	59
5.2.1-	Amostra E-P1 - Amostra da Entrada da ETE acidificada.....	60
5.3.1-	Amostra E-P1' - Amostra Pontual da Entrada da ETE acidificada combinada com cloreto de mercúrio.....	66
5.3.3 -	Amostra E-P2- Amostra Composta da Entrada da ETE acidificada.....	72
5.3.4 -	Amostra C-P2' - Amostra Composta da Entrada da ETE, acidificada combinada com cloreto de mercúrio.	77
5.3.5 -	Amostra L-P3 - Amostra da Lagoa de Aeração da ETE acidificada.....	83
5.3.6 -	Amostra L-P3' - Amostra da Lagoa de Aeração da ETE, acidificada combinado com cloreto de mercúrio.....	88
5.3.7 -	Amostra SP4 - Amostra da Lagoa de Decantação da ETE acidificada..	95
5.3.8 -	Amostra SP4' - Amostra da Lagoa de Decantação da ETE Acidificada combinada com cloreto de mercúrio.....	100
5.4 -	Discussão comparativa sobre as formas de preservação de amostras..	108
5.5 -	Discussão sobre a escolha dos preservantes.....	109
6.	Conclusões.....	110
7.	Recomendações de Trabalhos Futuros.....	113
8-	Referências Bibliográficas.....	114

Lista de Figuras

Figura 3.1 –	Ciclo do carbono na natureza (MANAHAN, 2000)	34
Figura 4.1 -	Pontos de coleta das amostras, onde P1, P2, P3 e P4.	46
Figura 4.2 -	Fluxograma de Tratamento da Amostra para preservação	48
Figura 4.3 -	Vista aérea da Estação de Tratamento de Esgotos Jundiaí	49
Figura 4.4 -	Fluxograma do Tratamento de Efluentes da CSJ	53
Figura 4.5 -	Aparelho TOC Modelo TOC – 5000A SHIMADZU	56
Figura 5.1 -	Variação dos valores de TC da amostra E-P1 em função do tempo de preservação amostra.	64
Figura 5.1.1 -	Variação dos valores de IC da amostra E-P1 em função do tempo de preservação da amostra.	64
Figura 5.1.2 -	Variação dos valores de COD da amostra E-P1 em função do tempo de preservação da amostra.	65
Figura 5.1.3 -	Variação dos valores de TC, IC e COD da amostra E-P1, em função do tempo de preservação da amostra.	65
Figura 5.2-	Variação dos valores de TC da amostra E-P1' em função do tempo de preservação da amostra da amostra.	69
Figura 5.2.1 -	Variação dos valores de IC da amostra E-P'1, em função do tempo de preservação da amostra.	69

Figura 5.2.2 -	Varição dos valores de COD da amostra E-P1', em função do tempo de preservação.	70
Figura 5.2.3 -	Varição dos valores de TC, IC e COD da amostra E-P1', em função do tempo de preservação da amostra.	70
Figura 5.2.4	Gráfico de comparação de valores entre os métodos de preservação da amostra acidificada e acidificada combinada com cloreto de mercúrio do ponto EP1/EP1'	71
Figura 5.3 -	Varição dos valores de TC da amostra C-P2, em função do tempo de preservação da amostra.	75
Figura 5.3.1-	Varição dos valores de IC da amostra CP2', em função do tempo de preservação da amostra.	75
Figura 5.3.2	Varição dos valores de COD da amostra CP2, em função do tempo de preservação da amostra.	76
Figura 5.3.3 -	Varição dos valores de TC, IC e COD da amostra CP2, em função do tempo de preservação da amostra.	76
Figura 5.4 –	Varição da concentração de TC com o tempo de armazenamento (Amostra CP2')	80
Figura 5.4.1–	Varição da concentração de IC com o tempo de armazenamento (Amostra CP2')	80
Figura 5.4.2 –	Varição da concentração de TOC com o tempo de armazenamento (Amostra CP2')	81
Figura 5.4.3 –	Varição da concentração de TC, IC e COD com o tempo de armazenamento (Amostra CP2')	81
Figura 5.4.4	Comparação dos valores das concentrações de COD entre os métodos de preservação da amostra CP2/CP2'	82

Figura 5.5 -	Dados resultante das médias dos valores de concentrações de TC, IC e COD do Ponto de Coleta L-P3	86
Figura 5.5.1 -	Variação da concentração de IC com o tempo de armazenamento (Amostra L-P3)	86
Figura 5.5.2 -	Gráfico de valores de COD da amostra L-P3	87
Figura 5.5.3 -	Variação da concentração de TC, IC e COD com o tempo de armazenamento (Amostra L-P3)	87
Figura 5.6 -	Variação da concentração de TC com o tempo de armazenamento (Amostra L-P3')	91
Figura 5.6.1 -	Variação da concentração de IC com o tempo de armazenamento (Amostra L-P3')	91
Figura 5.6.2 -	Variação da concentração de COD com o tempo de armazenamento (Amostra L-P3')	92
Figura 5.6.3 -	Variação da concentração de TC, IC e COD com o tempo de armazenamento (Amostra L-P3')	92
Figura 5.6.4 -	Variação da concentração de COD com o tempo de armazenamento da (Amostra LP3/LP3').	94
Figura 5.7 -	Variação da concentração de TC com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4)	98
Figura 5.7.1 -	Variação da concentração de IC e com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4)	98
Figura 5.7.2 -	Variação da concentração de COD com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4)	99
Figura 5.7.3 -	Variação da concentração de TC, IC e COD com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4)	99

Figura 5.8 -	Varição da concentração de TC com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4')	103
Figura 5.8.1 -	Varição da concentração de IC com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4')	103
Figura 5.8.2 -	Varição da concentração de COD com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4')	104
Figura 5.8.3 -	Varição da concentração de TC, IC e COD com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4')	104
Figura 5.8.4:	Comparação entre os valores de concentração de COD das formas de preservação das amostras com H^+ e H^+/Hg^{2+} em função do tempo de preservação.	105
Figura 5.8.5	Monitoramento da concentração de carbono orgânico em função do tempo em diferentes condições	107

Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Características físicas, químicas e biológicas das águas residuárias e suas fontes	24
Tabela 3.2	Principais contaminantes em tratamento de águas residuárias	25
Tabela 3.3 -	Parâmetros dos esgotos domésticos brutos	26
Tabela 3.4	Principais agentes utilizados na preservação de amostras	38
Tabela 3.5 –	Tempo de preservação das amostras para análise de COT sugerido por alguns autores.	64
Tabela 4.1 –	Reagentes Utilizados	41
Tabela 5.1 –	Variação dos valores da carga orgânica do Afluente e do Efluente	58
Tabela 5.2 -	Monitoramento dos valores de concentrações de TC, IC e COD, do ponto de coleta E-P1: Amostra Pontual da Entrada da ETE Acidificada	60
Tabela 5.2.1 -	Tabela de dados resultante das médias dos valores de TC, IC e COD do Ponto de Coleta E-P1	62

Tabela 5.3.	Monitoramento dos valores de concentrações de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta E-P1'	67
Tabela 5.3.1 -	Tabela de dados resultante das médias dos valores de TC, IC e COD do Ponto de Coleta E-P1'	68
Tabela 5.3.2:	Tabela de comparação dos valores de COD da amostra EP1/P1'.	71
Tabela 5.4 -	Monitoramento dos valores de concentrações de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta E-P2	73
Tabela 5.4.1-	Dados Resultante Das Médias dos valores de TC, IC e COD do Ponto de Coleta E-P2	74
Tabela 5.5. -	Dados resultante do monitoramento dos valores de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta C-P2'	78
Tabela 5.5.1 -	Dados Resultante Das Médias dos valores de TC, IC e COD do Ponto de Coleta C-P2' COD do Ponto de Coleta C-P2'	79
Tabela 5.5.2 -	Variação dos valores de concentração de COD da amostra P2 e da amostra P2'	82
Tabela 5.6 -	Dados resultante do monitoramento dos valores de concentrações de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta L-P3	84
Tabela 5.6.1	Dados resultante das médias dos valores de concentrações de TC, IC e COD do Ponto de Coleta L-P3	85
Tabela 5.7 -	Dados resultantes do monitoramento dos valores de concentração de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta L-P3'	89

Tabela 5.7.1	Dados resultantes das médias das concentrações de TC, IC e COD do Ponto de Coleta L-P3'	90
Tabela 5.7.2:	Dados resultantes da comparação dos valores de concentração de COD das amostras LP3/LP3'.	93
Tabela 5.8 - -	Dados resultantes do monitoramento dos valores de concentração de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta SP4	96
Tabela 5.8.1 -	Dados resultantes do monitoramento dos valores de concentrações médios de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta S-P4	97
Tabela 5.9 -	Dados resultantes do monitoramento dos valores de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta SP4'	101
Tabela 5.9.1 -	Dados resultantes do monitoramento dos valores de concentrações médios de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta S-P4'	102
Tabela 5.9.2	Dados resultantes da comparação dos valores de concentração de COD das amostras SP4/SP4'.	105

Lista de Abreviaturas e Símbolos

APHA-AWWA	American Public Health Association - American Water Works Association
°C	Grau centígrado
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glicose
CI	Carbono Inorgânico
CO ₂	Dióxido de carbono
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CSJ	Companhia de Saneamento Jundiaí
CT	Carbono Total
DBO	Demanda Bioquímica de oxigênio
DBO ₅ ²⁰	Demanda Bioquímica de oxigênio, com período de incubação de 5 dias a temperatura de 20° C.
DQO	Demanda Química de Oxigênio

eq.	Equação
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
ETEJ	Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí
fig.	Figura
g	Gramas
H ⁺	Íon hidrogênio
H	Horas
HCO ₃ ⁻	Íon bicarbonato
HgCl ₂	Cloreto de mercúrio
H ₂ O	Água
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
H ₂ S	Ácido sulfídrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HTCO	High temperature catalytic oxidation
km	quilômetro
kW	quilowatt
L	Litro
Lab	Laboratório
M	Molaridade (mol.L ⁻¹)
MA	miliampere
m ³	Metro cúbico
Mg	Miligrama
MgCO ₃	Carbonato de magnésio

Min	Minuto
ML	Mililitro
MO	Matéria Orgânica
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio
NaHCO ₃	Hydrogenocarbonato de sódio (bicarbonato de Sódio)
O ₂	Oxigênio
OD	Oxigênio Dissolvido
p.a	Para análise
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
ppm	Parte por milhão (mgL ⁻¹)
ppb	Parte por bilhão (µgL ⁻¹)
UV	Ultravioleta
µm	Micrômetro
%	Porcentagem
Θ	Tempo de detenção hidráulico - dia

Resumo

GALRÃO, Divanildes da Silva. **Preservação de Efluentes para análises de Carbono Orgânico Dissolvido**. Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2003. Dissertação de Mestrado.

Pelas limitações de se realizar análises “in situ”, este trabalho foi direcionado para o monitoramento da variação dos valores de carbono orgânico dissolvido, sob preservação, em amostras de esgotos provenientes das etapas do tratamento de efluentes da Companhia de Saneamento Jundiaí. A metodologia adotada incluiu filtração em lã de vidro e membrana de fibra de vidro GF/C Whatman. A preservação das amostras foi feita por meio de adição de ácido fosfórico H_3PO_4 , até $pH < 2$, para uma fração da amostra e para a outra fração foi feita a combinação do ácido com cloreto de mercúrio ($HgCl_2$) a 10 mgL^{-1} , todas colocadas sob refrigeração à 4° C . Cada amostra foi analisada em triplicatas, medindo a concentração de carbono orgânico dissolvido, em analisador TOC, equipamento comercial marca Shimadzu, modelo 5000A. Para análise dos dados, considerou-se o valor da concentração de carbono orgânico dissolvido do 1^o dia, como sendo do o valor de referência, e aplicou-se o teste t de comparação de populações com médias, com nível de significância de $\rho=0,05$. O período de preservação das amostras variou entre 4 e 6 dias de estocagem, dependendo do ponto de coleta das amostras. Pode-se concluir que a melhor forma de preservação seria apenas acidificação combinada à refrigeração à 4° C , pois não haveria necessidade de tratar o resíduo.

Palavras-chave: Carbono orgânico dissolvido; preservação; esgoto.

Abstract

GALRÃO, Divanildes da Silva. **Wastewater's Preservation for analysis of Dissolved Organic Carbon**. Campinas, Civil Engineering College, State University of Campinas, 2003. Master's Degree Dissertation.

The present work was made to manager the strenght of value from dissolved organic carbon under preservation in samples of wastewater, came from the stages of wastewater's treatment station of Jundiaí. The methodology adopted for the sample's treatment included filtration in glass' wool and GF/C glass' membrane whatman. The sample preservation was made through the adition of fosforic acid until $\text{pH} < 2$, for a sample's fraction and to the other fraction a combination was made from the acid with 10 mgL^{-1} of mercury cloret , all samples were put under refrigeration at 4°C . Each one was analised in a third copy, by measuring the concentration from dissolved organic carbon in a analyser TOC equipment mark shimadzu. For the data's avaliation, it was considered the value of dissolved organic carbon concentration from the first day, as being the reference value, and it was applied the t test of comparation from populations with means values in which point the inclusion from new values of DOC concentration in stabs samples, would give group of observations significantly diferent from the observation to the first day, as a signficancy level of $\rho=0,05$. To some collect points, the period of sample preservation changed between four and six days of stab. It is concluded the best way of preservation would be the combination of acidification and refrigeration up to 4°C , because there would be no need to treat the mercury's wastes.

Key words: Dissolved organic carbon, preservation, wastewater.

1 – Introdução

O cenário atual é caracterizado como a “era do meio ambiente”, pois reflete a preocupação tanto da população quanto das indústrias para com o gerenciamento adequado dos resíduos em busca de tecnologias limpas. Isto se deve ao fato de que o meio ambiente está sofrendo os impactos da poluição, face ao desenvolvimento urbano desenfreado e devido à geração de muitas fontes poluidoras que estão comprometendo a qualidade da vida humana.

No Brasil, estima-se que 60% das internações hospitalares estejam relacionadas às deficiências do saneamento básico, que geram outras conseqüências de impacto extremamente negativo para a qualidade e a expectativa de vida da população. Estudos indicam que cerca de 90% dessas doenças se devem à ausência de água em quantidade satisfatória ou à sua qualidade imprópria para consumo (DI BERNARDO et alli, 2002).

A produção de resíduos domésticos e industriais têm aumentado bastante, comprometendo principalmente os recursos hídricos, o que se caracteriza em um problema ambiental. Normalmente esses resíduos poluidores encontram-se com rios, lagos e mares, que são os corpos receptores dessas substâncias tóxicas. A qualidade desses corpos aquáticos é alterada tanto pela presença de substâncias tóxicas, quanto pela matéria orgânica presente interferindo no equilíbrio biogeoquímico.

O monitoramento adequado das variáveis do tratamento dos efluentes gerados tanto pela indústria quanto de origem domiciliar, face a escassez de água potável, é de

grande importância. A água residuária tratada pode ser reutilizada de forma planejada para vários fins, ultimamente tem havido interesse crescente em relação a esta reutilização. Para este monitoramento é necessária a utilização de técnicas analíticas confiáveis juntamente com uma metodologia de coleta, preservação e análise, pois nem sempre é possível se fazer a análise dos constituintes desejados de imediato ou “in situ”, daí surge a necessidade de se preservar as amostras de forma a manter a máxima integridade possível de sua constituição.

Poucos são os estudos dirigidos à preservação de amostras aquosas para a realização de análises do teor de carbono orgânico total, carbono orgânico dissolvido, carbono total e carbono inorgânico. Essa preservação se torna muito importante em trabalhos cujo objetivo seja a avaliação da eficiência de remoção de matéria orgânica por um sistema biológico ou físico-químico.

Para o controle de poluição, a quantificação do carbono orgânico é uma maneira de monitorar o grau de poluição num ecossistema, o acúmulo de material orgânico não biodegradável, fornece informações importantes a respeito do ciclo do carbono e produtividade em corpos aquáticos naturais. A análise de TOC fornece informações de grande importância no monitoramento do tratamento de efluentes, além de ser um indicador de remoção de carga em um curto intervalo de tempo comparado à DQO e DBO, o que facilita a tomada de decisões em Estações de Tratamento de Efluentes.

A importância de um trabalho de monitoração da variação de carbono orgânico dissolvido, sob preservação, com adição de substâncias químicas e refrigeração se faz necessário, devido ao pouco estudo de preservação de amostras de efluentes e às limitações existentes de se fazer uma análise imediata dos constituintes desejados, seja por limitação técnica ou instrumental. A preservação de amostras consiste basicamente em: retardar a ação biológica, as reações químicas e reduzir a volatilidade dos constituintes da amostra.

As técnicas de preservação de amostras são utilizadas para minimizar as alterações sofridas entre a coleta e a análise. A falta de diretrizes consistentes para técnicas de preservação e validade das amostras, tem resultado em incertezas para quem coleta e analisa o material. Uma amostra, por definição, representa a síntese do comportamento do universo estudado e, assim, a sua coleta exige conhecimento científico o que, por sua vez, pode influenciar em um resultado que não seja representativo em relação ao sistema em estudo (AGUDO et alii, 1987).

Os recursos hídricos são de grande importância para a manutenção das espécies na Terra, portanto faz-se necessário avaliar todo e qualquer impacto sofrido pelas alterações dos corpos d'água, pois sendo de quantidade inalterada no planeta e sofrendo alterações constantes em sua composição por meio do ciclo hidrológico, é importante fazer um monitoramento da variação da carga orgânica existente em águas geradas pela indústria e de origem domiciliar.

Devido ao pouco estudo referente à preservação de amostras de efluentes para o parâmetro TOC que têm se tornado um aliado em monitoramento de ETE, juntamente com a DQO e DBO, o trabalho de monitoramento da variação dos valores de carbono orgânico dissolvido, sob preservação em amostras de efluentes, provenientes das etapas de tratamento de efluentes da Companhia de Saneamento Jundiaí, pode vir a contribuir para as ciências ambientais de controle dos valores de carbono orgânico dissolvido.

2 - Objetivo

Neste capítulo serão apresentados os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

2.1 - Objetivo Geral

O objetivo principal foi aplicar diferentes metodologias de preservação de amostras de efluentes, utilizando substâncias químicas e refrigeração para evitar alterações nas análises de carbono orgânico dissolvido (COD).

2.2 - Objetivos Específicos

- Monitorar a variação do teor de carbono orgânico dissolvido em amostras coletadas de vários pontos da Estação de Tratamento de Esgotos de Jundiá (CSJ), preservadas com ácido fosfórico e cloreto de mercúrio, sob refrigeração à 4°C, durante 44 dias;
- Comparar a melhor forma de preservação de amostras estocadas provenientes de vários pontos da ETE Jundiá; visto que o COD é um importante parâmetro no monitoramento de Estações de Tratamento de Efluentes indicando eficiência de remoção de carga.
- Obter a eficiência de remoção de carga média do efluente tratado na CSJ, via análise de carbono orgânico dissolvido por um período de 30 dias.

3 - Revisão Bibliográfica

O estudo bibliográfico feito visa ressaltar a importância do tratamento de efluentes para o controle da poluição, com ênfase no estudo da matéria orgânica e na importância da preservação de amostras para obtenção de resultados representativos de um sistema em estudo.

3.1 - A origem da matéria orgânica em ambientes aquáticos.

A principal fonte de matéria orgânica nas águas naturais são os efluentes sanitários. No Brasil, a grande maioria dos municípios não possui sistema de tratamento de esgotos, isto faz com que a matéria orgânica presente nos efluentes seja lançada sem tratamento adequado, chegando aos corpos d'água como fontes de poluição pontual, existem também as chamadas fontes difusas de constituintes orgânicos, que ocorrem, principalmente devido ao efeito das águas pluviais em contato com a superfície do solo, que chegam aos cursos d'água.

Existem muitos produtos orgânicos que são descartados diariamente, provenientes de esgotos domésticos, efluentes industriais, atividades agropecuárias,

produtos farmacêuticos, descartes de laboratórios, curtumes, refinarias de petróleo, etc., que são contaminantes dos corpos aquáticos (CONNELL & MILLER, 1984).

O descarte de compostos orgânicos em corpos receptores pode causar sérias conseqüências, comprometendo sua qualidade. Pode haver crescimento de bactérias oxidativas sob o aumento da concentração de matéria orgânica biodegradável, com conseqüente aumento do consumo de oxigênio. Um curso d'água desprovido de oxigênio dissolvido ocasiona a destruição dos organismos aeróbios e praticamente impossibilita o uso de suas águas (MONTEIRO, 1975).

Em um esgoto predominantemente doméstico, 75% dos sólidos estão em suspensão e 25% dos sólidos dissolvidos são de natureza orgânica (TCHOBANOGLIOUS & SHRÖEDER, 1985). Estes compostos são constituídos principalmente de carbono, hidrogênio e oxigênio, além de outros elementos como nitrogênio, fósforo, enxofre, ferro, etc. Traços de pesticidas e outros produtos químicos agrícolas, que são tóxicos à maioria das formas de vida, podem ser encontrados nos esgotos, embora sejam mais típicos de águas provenientes de áreas agrícolas.

Além dos esgotos sanitários, os efluentes industriais são também predominantemente orgânicos, como as indústrias de alimentos e bebidas, papel, químicas e petroquímicas, usinas de açúcar e álcool, dentre outras.

A origem da matéria orgânica em um determinado sistema, tem uma relação com a capacidade que as formas orgânica e inorgânica do carbono possuem de se movimentar pelos diferentes compartimentos da natureza, em que ocorrem nos estados líquido, sólido e gasoso, com extensa mobilidade de uma forma a outra (FADINI, 1995).

3.1.1 - Ciclo do Carbono

O carbono é elemento essencial na composição da matéria orgânica e a sua recirculação na natureza é fundamental. Está disponível no ar, na forma de gás carbônico (BRANCO, 1987).

Os organismos vivos são compostos principalmente por água e vários compostos de carbono, portanto o ciclo do carbono é de grande importância para manutenção da vida. O ciclo de um elemento não ocorre isoladamente dos ciclos de outros elementos. O carbono é encontrado nas rochas na forma de CO_3^{2-} usualmente na forma de CaCO_3 , ou como carbono orgânico disperso em rochas sedimentares (O'NEILL, 1993).

Utilizando-se da reação de fotossíntese o carbono é fixado na forma orgânica e depois devolvido ao ambiente por meio da respiração, restabelecendo dessa forma a concentração de CO_2 no meio. Com a morte, os seres vivos restituem também à atmosfera, o carbono de que são formados, pelo processo de decomposição, isto é, da respiração dos microorganismos que utilizam os restos animais e vegetais como fonte de alimento. O maior reservatório atual de carbono é constituído, entretanto, pelos carbonatos existentes nas águas e no solo (BRANCO, 1987).

A concentração de carbono orgânico é um dado de grande importância, uma vez que este elemento apresenta a capacidade de interagir com o ciclo biogeoquímico de outros elementos, dada a influência que possui sobre o potencial redox dos sistemas, exercida de forma indireta através dos processos respiratórios.

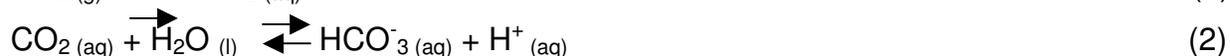
O carbono inorgânico está dissolvido nas águas superficiais na forma de HCO_3^- ou na forma molecular $\text{CO}_{2(aq)}$, boa parte se encontra na forma de carbonato de

cálcio e magnésio. Na fotossíntese ocorre a fixação do carbono inorgânico como carbono orgânico, representado como CH_2O , que é um constituinte de todas as moléculas, esta transformação sofre influência da radiação solar, visto que a fotossíntese se processa na presença de luz. Outra fração do carbono é fixada como petróleo e gás natural, representado como C_xH_{2x} (MANAHAN, 2002).

O carbono orgânico (CH_2O), reage com o oxigênio para regenerar o dióxido de carbono e produzir energia. Podendo ocorrer bioquimicamente por meio de respiração aeróbica, ou na combustão da madeira ou combustíveis fósseis.

Os microorganismos estão envolvidos fortemente no ciclo do carbono, mediante reações bioquímicas realizadas pelos mesmos no processo de degradação da matéria. As algas fotossintéticas por fixarem o CO_2 , fazem com que o pH no ambiente aquático diminua favorecendo a precipitação de carbonatos e pode ser afetado por diversos fatores tais como temperatura e condições da atmosfera.

Este equilíbrio pode ser representado, pelas seguintes equações (1) e (2):



Por meio do processo biogeoquímico, o carbono orgânico fixado pelos microorganismos pode ser transformado em petróleo, dentre outras substâncias e outros microorganismos agem sobre estes transformando-os em CO_2 atmosférico. (MANAHAN, 2002).

Na Figura 3.1 está ilustrado o ciclo do carbono na natureza.

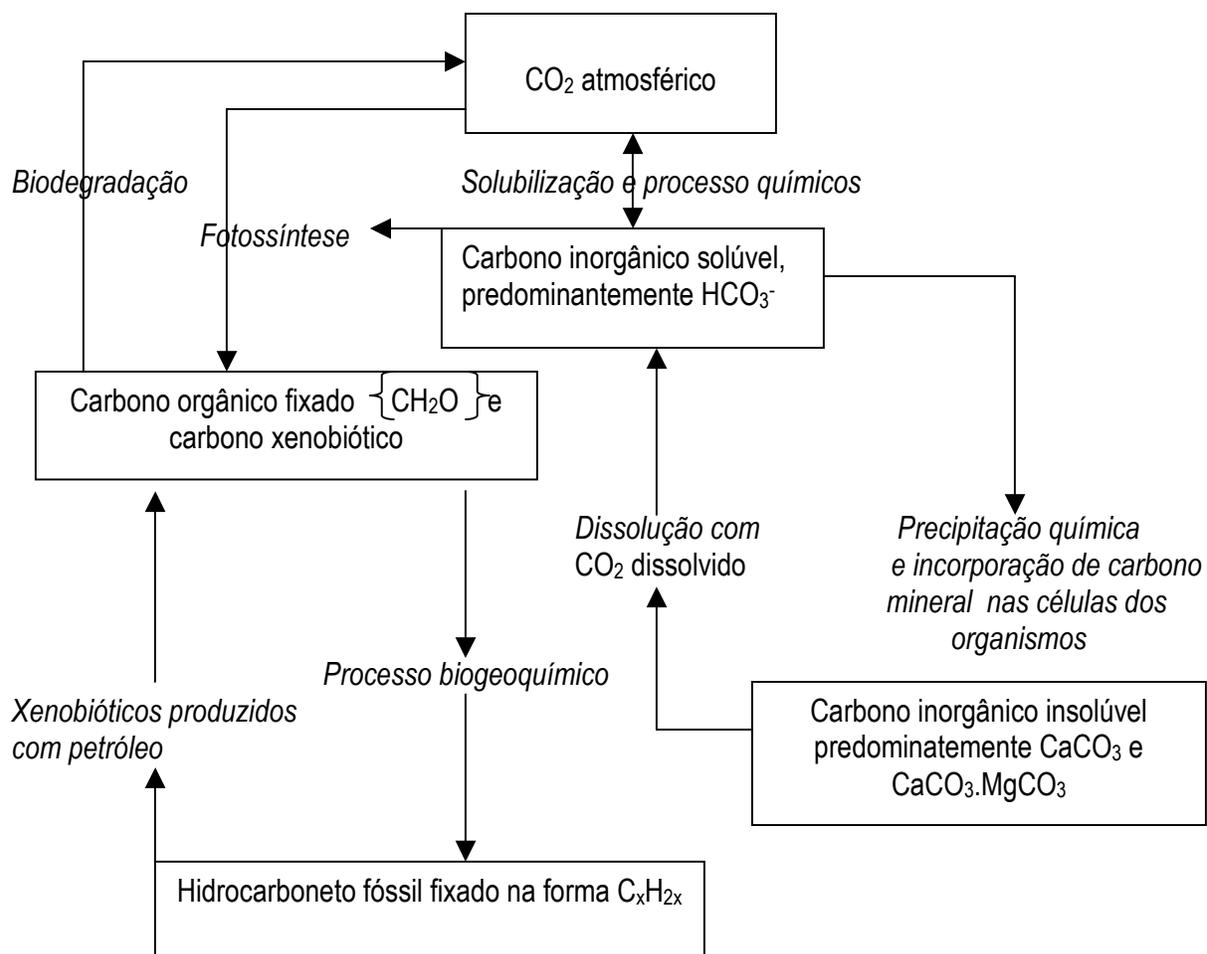


Figura 3.1 – Ciclo do carbono na natureza (MANAHAN, 2000)

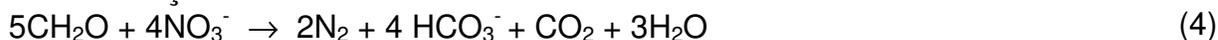
A matéria orgânica é decomposta por meio de processos bióticos, onde diferentes receptores de elétrons são utilizados, em função da disponibilidade e vantagem energética propiciada por cada um, conforme ilustram as reações de decomposição da matéria orgânica por processos bióticos relacionadas nas equações (3), (4), (5), (6) e (7):

- **Reações:**

Respiração Aeróbica



Desnitrificação



Redução de Ferro



Redução de Sulfato

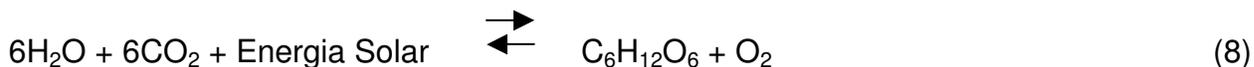


Metanogênese



- **Fotossíntese**

É o processo de síntese orgânica a partir do qual os vegetais transformam a energia luminosa em energia química e a armazenam em compostos orgânicos denominados alimentos. No processo da fotossíntese, ocorre a absorção de gás carbônico e liberação de oxigênio. O processo químico da fotossíntese pode ser observado na equação (8):



- **Respiração**

Neste processo fisiológico ocorre a liberação da energia anteriormente fixada, pela devolução do dióxido de carbono e água. Por meio da respiração dos animais e

vegetais, que compõem os ecossistemas, ocorre um grande consumo de oxigênio e liberação de CO₂, como pode ser visto na equação (9):



Um estado de equilíbrio entre fotossíntese e respiração é necessário para a manutenção de uma composição química constante e para uma estrutura relativamente estável da população de organismos de um sistema aquático. Este equilíbrio é perturbado se um lançamento excessivo de material orgânico ou nutrientes é afetado em um corpo receptor (FADINI 1995).

3.2- Poluição das Águas

Segundo BRANCO (1986), poluição das águas é a adição de substâncias que direta ou indiretamente, alterem a natureza do corpo d'água de forma a prejudicar os legítimos usos que dele são feitos.

As águas de esgotos sanitários são constituídas de água e materiais sólidos na proporção de 99,9% de água e 0,1% de sólidos (LEME, 1984). São classificados em orgânicos e inorgânicos, em suspensão e dissolvidos, bem como microorganismos, daí a necessidade de se tratar os esgotos (VON SPERLING, 1996).

A poluição orgânica ocorre nos ecossistemas aquáticos, em sua grande parte por meio de despejo de resíduos e efluentes líquidos, ricos em derivados de carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre. Estes compostos são comumente denominados de matéria orgânica, ou nutrientes orgânicos. Os esgotos são a principal fonte de poluição orgânica, pois despejam águas com elevada concentração destas substâncias nos corpos aquáticos.

É necessário o estudo adequado da contaminação dos corpos d'água visto que cerca de 30% dos óbitos na América Latina, decorrem da água contaminada e da falta de saneamento, índice seis vezes maior do que o das nações mais desenvolvidas. Segundo dados do BNDES (1998), 65% das internações hospitalares de crianças menores de 10 anos, no Brasil, estão associadas à falta de saneamento básico.

O excesso de nutrientes provenientes de esgotos sanitários, industriais e outras fontes em corpos receptores, pode levar ao processo de eutrofização, especialmente com relação ao nitrogênio e fósforo (OGERA, 1995), além da proliferação descontrolada de microorganismos, principalmente microalgas (fitoplâncton), bactérias e fungos na água. Como esses organismos são aeróbios, consomem oxigênio para viver, e fazem com que a concentração do oxigênio da água decline drasticamente, muitas vezes chegando a níveis incompatíveis para a vida de outros organismos do sistema aquático, modificando a qualidade das águas, tornando-as poluída.

O processo de enriquecimento orgânico da água, associado à presença de microorganismos resultam na diminuição da concentração de oxigênio, causando condições anaeróbias, gerando odor desagradável, turbidez (devido ao "bloom" (floração) de algas e bactérias) e eutrofização dentre outros problemas causados pela poluição orgânica.

Existem alguns microorganismos citados por ASSALIN (2001) que são indicadores de poluição nas águas e efluentes e pertencem aos principais grupos:

- *Coliformes totais e fecais*
- *Streptococos faecalis*
- *Clostridium perfringes*

3.2.1 - Poluição por compostos orgânicos recalcitrantes

De acordo com FEWSON (1988) recalcitrância seria a capacidade de uma substância permanecer em um meio particular em uma forma inalterável. Além das condições inadequadas dos processos de tratamento de efluentes industriais (pH inadequado, temperatura etc.), dois importantes fatores para a existência de recalcitrância são:

- ▶ A inexistência de enzimas disponíveis para o tratamento biológico de degradação de compostos orgânicos
- ▶ Os compostos orgânicos podem geralmente ser degradados, mas os efluentes contêm substâncias orgânicas e inorgânicas que inibem o tratamento biológico ou são tóxicos para os microorganismos.

Segundo BRANCO (1987), dentre os vários poluentes que podem atingir a água, merecem destaque àqueles originados em certos processamentos industriais ou utilizados na agricultura como resultantes da tecnologia química e particularmente conhecidos como “biologicamente resistentes”, “não biodegradáveis”, “recalcitrantes” ou “resistentes à biodegradação”. Os compostos orgânicos são degradados por ação enzimática de microorganismos presentes na massa de água, por meio de processos bioquímicos que fundamentalmente consistem no deslocamento de elétrons da molécula a ser oxidada. Portanto, a velocidade dessas reações oxidativas biológicas é dependente da estrutura química dos compostos que chegam aos corpos hídricos.

Após o tratamento biológico dos efluentes que tenham resíduos industriais, sempre contém pequenas quantidades de compostos orgânicos recalcitrantes e essa fração está presente como compostos de alta massa molecular, freqüentemente como substâncias húmicas. São formados por microorganismos iguais aos que agem nos compostos orgânicos biodegradáveis (HEJLAR & CHUDOBA 1986) esses compostos inibem freqüentemente os processos biológicos (CHUDOBA 1985).

Em uma estação de tratamento de esgotos os fenômenos de tratamento ocorrem com a introdução de tecnologia. Essa tecnologia tem como objetivo fazer com que o processo de *depuração* se desenvolva em condições controladas (controle da eficiência) e em velocidades mais elevadas (solução mais compacta), promovendo a estabilização biológica da matéria orgânica contida nos despejos lançados por meio da respiração celular das bactérias que oxidam os compostos orgânicos.

Os processos biológicos atuam na decomposição de materiais orgânicos, por meio do metabolismo celular dos microorganismos. Estes processos, que são os mais importantes no tratamento dos esgotos sanitários e despejos industriais biodegradáveis, fundamentam-se no aproveitamento do trabalho natural de biodegradação dos organismos para a estabilização da matéria orgânica dos esgotos.

Em rios poluídos, há uma deficiência de oxigênio, causando a destruição da vida aquática e impossibilitando o uso direto ou indireto dessas águas. Assim, é importante se fazer o tratamento de qualquer tipo de esgoto antes que seja lançado em corpos receptores.

Muitos dos problemas associados com o controle de qualidade da água são devido à presença de matéria orgânica proveniente das descargas de efluentes. Esta matéria orgânica é normalmente estabilizada biologicamente e os microorganismos

envolvidos utilizam tanto os sistemas aeróbios quanto os anaeróbios (TEBBUTT, 1977). Os principais microorganismos envolvidos no processo de decomposição da matéria orgânica são: as bactérias, os protozoários, os fungos, as algas e organismos pluricelulares. Sendo as bactérias os mais importantes na estabilização da matéria orgânica.

Os efluentes são muito heterogêneos em relação à sua composição, contendo moléculas de vários valores de massas moleculares desde compostos simples como o ácido acético até polímeros complexos (HENZE 1992). Mas ainda assim permanece bastante desconhecida a composição da matéria orgânica presente em efluentes e águas tratadas (NIELSEN et alii, 1992).

De acordo com METCALF & EDDY (1991), a matéria orgânica pode ser quantificada e identificada de acordo com o método utilizado na análise por faixas maiores do que 1 mgL^{-1} e também traços de concentrações, de 10^{-12} à $10^{-13} \text{ mgL}^{-1}$.

Os métodos comumente usados em laboratório para avaliar quantidades de matéria orgânica acima de 1 mgL^{-1} em efluentes são:

- ▶ DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
- ▶ DQO – Demanda Química de Oxigênio
- ▶ COT – Carbono Orgânico Total

Faixas de concentrações de 10^{-12} a $10^{-13} \text{ mgL}^{-1}$ são determinadas usando métodos experimentais incluindo cromatografia a gás e espectroscopia de massa. Já se pode medir a matéria orgânica com faixa de 10^{-9} mgL^{-1} (VON SPERLING, 1996).

A determinação da concentração de carbono orgânico total na água, é uma medida genérica de todas as formas de carbono orgânico, incluindo hidrocarbonetos derivados do petróleo e matéria orgânica natural (SCHREIR et alii, 1999).

A quantificação de Carbono Orgânico Total é uma medida direta do carbono orgânico, e não indiretamente pela medida de consumo de oxigênio como na DBO e DQO (VON SPERLING, 1996). Esta análise tem mostrado resultados satisfatórios em amostras que apresentam reduzidas quantidades de matéria orgânica (TCHOBANOGLOUS & SCHROEDER, 1985).

A concentração de carbono orgânico total pode ser utilizada como método quantitativo de análise para um determinado composto orgânico presente em uma solução como única espécie, em casos que não existe ou é de difícil execução uma técnica analítica específica para tal composto.

Em alguns aspectos, a determinação da concentração de carbono orgânico total está para a matéria orgânica assim como a determinação da condutividade está para o teor de constituintes inorgânicos, ou seja, prevê poucas informações a respeito das espécies individuais, mas propicia um resultado que se relaciona com a concentração total das espécies (MATTHEWS, 1990).

De acordo com ECKENFELDER (1989), as formas inorgânicas do carbono como: CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} etc, devem ser removidas antes da análise. A amostra deve ser previamente acidificada o que elimina essa interferência, tendo a quantificação do carbono orgânico e carbono inorgânico separadamente (APHA, 1995).

De acordo com THOMAS et alii (1999), o carbono orgânico total (COT) é um parâmetro importante para a determinação global da poluição orgânica em águas e efluentes, foi proposto na década de 70 como recurso automático de análise devido às limitações da DBO e DQO. Atualmente o carbono orgânico é usado para o

conhecimento da poluição orgânica, porém fornece apenas uma resposta global em relação ao carbono.

Em trabalhos de controle de poluição, a quantificação do carbono orgânico é uma maneira rápida e simples de executar o monitoramento do grau de poluição, bem como o acúmulo de material orgânico refratário e/ou não biodegradável. Do ponto de vista ambiental, medições das concentrações de carbono orgânico e carbono inorgânico fornecem importantes informações a respeito do ciclo do carbono e produtividade de corpos aquáticos naturais. No campo da Engenharia Ambiental, medições da concentração de carbono total provém uma medida não específica da potencialidade tóxica de materiais orgânicos em águas naturais (MAIER & McCONNEL, 1974).

De acordo com FADINI et alii (2002), a quantificação das concentrações das várias formas de carbono (orgânico e inorgânico) fornecem informações importantes a respeito do ciclo desses elementos. A quantificação do carbono orgânico juntamente com as análises rotineiras da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), fornece informações a respeito dos corpos aquáticos, além de servir de parâmetros sobre o seu próprio ciclo do carbono, revela grande importância no monitoramento do tratamento de efluentes o que nos indica a eficiência de remoção de carga orgânica em ETE.

As análises de carbono orgânico são importantes por serem parâmetros de acompanhamento das reações de degradação de compostos tratados por vários tipos de monitoramento. Um novo conceito, que combina COT com DQO e é denominado MOC (“Mean Oxidation Number of Carbon”) está surgindo como outra possível ferramenta de medição (VOGEL et alii, 2000).

Para medidas do carbono orgânico no geral chama-se de COT, mas muitas vezes ao quantificar o carbono que passa por uma membrana GF/C temos o carbono orgânico dissolvido (COD) (DIGNAC et alii, 2000). É importante mencionar que o termo “dissolvido” é baseado no tratamento que a amostra recebeu antes da análise,

freqüentemente, as determinações são realizadas em amostras filtradas, o que por convenção chama-se sólidos dissolvidos as partículas de menores dimensões que passam por uma membrana porosa (GUIMARÃES, 1995).

A fração que passa por uma membrana de 0,45 μ m é uma mistura heterogênea de compostos com diferentes massas moleculares, de fragmentos de polissacarídeos e colóides de alta massa molecular derivados de substâncias húmicas (BUFLLE & LEPPARD, 1995). Pela grande variedade de compostos presentes nos efluentes não se têm dado muita importância em se caracterizar cada substância contida nos mesmos.

A poluição orgânica em efluentes está presente na forma de matéria solúvel e coloidal, sendo convertida pelos microorganismos da biomassa em dióxido de carbono, água e subprodutos orgânicos e inorgânicos. Para se estudar o destino da matéria orgânica residual dos efluentes tratados por lodos ativados (DIGNAC et alii, 2000), após o tratamento biológico de um efluente municipal, mediu via análise cromatográfica as substâncias resultantes e os compostos identificados foram: proteínas, açúcares, lipídios e compostos polifenólicos.

3.2.2 - Relação entre os parâmetros: DBO, DQO e TOC

De acordo com BRAILE & CAVALCANTI (1979), pode-se ter alguma relação de biodegradabilidade dos despejos e do processo de tratamento a ser aplicado:

- Relação DQO/DBO₅ baixa: <3
 - a fração biodegradável é elevada
 - provável indicação para tratamento biológico

- Relação DQO/DBO₅ elevada: >3
 - a fração inerte (não biodegradável) é elevada
 - se a fração não biodegradável não for importante em termos de poluição do corpo receptor: possível indicação para o tratamento biológico
 - se a fração não biodegradável for importante em termos de poluição do corpo receptor: provável indicação para o tratamento físico-químico
- Para esgotos domésticos brutos, essa relação varia em torno de 1,7 a 2,4, já para as indústrias variam amplamente devido à grande variedade de processamentos existentes.

Algumas considerações de acordo com BRANCO (1990):

- Águas cristalinas têm teor de COT entre 1 e 3 mgL⁻¹.
- Amostras filtradas de efluentes de lagoas de estabilização, tratando esgotos domésticos, têm teores médios de 5 mgL⁻¹ de COT
- Águas de chuva contêm, em zonas rurais, de 4 à 7 mgL⁻¹ resultando em cargas anuais de 60 à 100 kg de COT/ha/ano para uma precipitação média de 1600 mm.
- A relação DQO/DBO para esgotos tem que ser menor que 5 à 7 para considerá-lo biodegradável. Em águas naturais esta relação pode variar entre 7 e 20 dependendo do teor de óleos e graxas, detergentes, resíduos fenólicos, ácidos húmicos naturais, etc.
- Relações de COT/DBO variando entre 3 a 10 mostram que a matéria orgânica existente num determinado corpo d'água é muito pouco biodegradável.

3.3- Processos de Tratamento de Águas Residuárias

Os sistemas de tratamento têm como objetivo controlar a poluição e a contaminação produzidas nos corpos receptores dos resíduos líquidos provenientes das comunidades, os quais abrangem esgotos sanitários, águas pluviais e despejos industriais (LEME, 1984).

Para haver um sistema eficiente de tratamento de esgotos, segundo (BRANCO, 1991) deve-se atender os principais motivos:

1. Proteção da saúde pública, por meio da redução de transmissão de doenças por veiculação hídrica via organismos patogênicos e
2. Controle da poluição das águas.

De acordo com CAMPOS et alii. (1999) a água residuária tratada pode ser reutilizada de uma maneira planejada, para diversas finalidades. O reuso de efluentes tratados não é prática nova, porém ultimamente tem havido interesse crescente em relação a esta reutilização. Para BRAILE & CAVALCANTE (1979) os efluentes após tratamento adequado, podem ter reusos intencionais. No entanto, as aplicações para alguns usos e finalidades podem ser feitas sem que essa água residuária tenha sofrido algum tipo de tratamento. Para isto é necessária a caracterização dessas águas a fim de verificar se os resíduos nelas existentes não poluem o meio. Isto permite a preservação do ambiente e da saúde pública de forma definida e objetiva.

A escolha dos processos a serem utilizados no tratamento de águas residuárias, de acordo com (ECKENFELDER, 1989), depende dos seguintes itens:

- a) **características das águas residuárias:** deve-se considerar a forma do poluente (em suspensão, coloidais ou dissolvidos), a biodegradabilidade e a toxicidade dos componentes orgânicos e inorgânicos;
- b) **qualidade necessária do afluente:** deve-se considerar os limites impostos pela legislação quanto aos padrões de emissão do afluente tratado e
- c) **custos e a disponibilidade da área :** a análise detalhada do custo – benefício deve ser feita antes da seleção do projeto final.

Para reduzir o potencial poluidor dos efluentes, em geral, utiliza-se de diversos tipos de tratamento de efluentes de acordo com os níveis de tratamento segundo METCALF & EDDY (1991), incluem:

- Tratamento preliminar e primário referem-se a operações de unidades físicas
- Tratamento secundário refere-se a processo de unidade química e biológica
- Tratamento terciário ou avançado refere-se a combinação dos três.

3.3.1 - Constituintes das Águas Residuárias

De acordo com METCALF & EDDY (1991) e VON SPERLING (1996) os efluentes são caracterizados em termos de composição física, química e biológica, variando em sua composição dependendo da origem. Estas características podem ser traduzidas na forma de parâmetros de qualidade da água. As principais características da água podem ser destacadas de uma maneira simplificada como:

- **Características físicas.** As impurezas enfocadas do ponto de vista físico estão associadas, em sua maior parte, aos sólidos presentes na água. Estes sólidos podem estar em suspensão, na forma coloidal ou dissolvidos, dependendo do seu tamanho.
- **Características químicas.** As características químicas de uma água podem ser interpretadas por meio de uma das duas classificações: matéria orgânica ou inorgânica. Os constituintes químicos presentes nas Águas Residuárias são:
 - orgânicos (carboidratos, gorduras, proteínas, orgânicos voláteis, etc.);
 - inorgânicos (cloretos, metais pesados, nitrogênio, pH, enxofre, etc.);
 - gases (ácido sulfídrico, metano e oxigênio);
- **Características biológicas.** Os seres presentes na água podem ser vivos ou mortos.
 - constituintes biológicos como: plantas, animais e microorganismos (bactérias, protozoários e vírus).

De acordo com METCALF & EDDY (1991), PESSOA & JORDÃO (1982) e (TCHOBANOGLOUS & SCHROEDER, 1985), as substâncias orgânicas presentes nos efluentes apresentam as seguintes porcentagens médias:

- Proteínas (40 a 60%)
- Carboidratos (25 a 50%)
- Gorduras e óleos (10%)
- Uréia

Além dos compostos citados, as águas residuárias contém pequenas quantidades de uma grande variedade de moléculas orgânicas sintéticas de estruturas complexas, tais como: surfactantes, poluentes orgânicos prioritários, compostos orgânicos voláteis e pesticidas agrícolas. A presença dessas substâncias tem

complicado ultimamente o tratamento de efluentes devido à sua biodegradabilidade ser muito lenta.

Devido a multiplicidade de formas e compostos que as águas residuárias podem apresentar essas formas não são muito caracterizadas, devido a dificuldade de quantificação.

De acordo com TCHOBANOGLIOUS & SCHROEDER (1985), a presença de matéria orgânica na água, gera problemas como:

- Formação de cor
- Existência de odor e sabor
- Diminuição da concentração de oxigênio dissolvido
- Interferência com o processo de tratamento
- Formação de compostos halogenados, quando adiciona-se cloro ou íons hipoclorito à água para promover a sua desinfecção.

Para atender a legislação, as fontes poluidoras devem dispor de sistemas de tratamento de efluentes e a forma de tratamento será de acordo com as características dos efluentes. METCALF & EDDY (1991) citam as principais características físicas, químicas e biológicas das águas residuárias, bem como suas fontes (Tabela 3.1) e os principais contaminantes em tratamento de águas residuárias (Tabela 3.2).

Tabela 3.1 - Características físicas, químicas e biológicas das águas residuárias e suas fontes

CARACTERÍSTICAS PROPRIEDADES FÍSICAS	FONTE
• Cor	Resíduos domésticos e industriais, degradação natural de materiais orgânicos
• Odor	Águas residuárias em decomposição e resíduos industriais
• Sólidos	Abastecimento de água potável, resíduos domésticos e industriais, erosão de solos, infiltração
• Temperatura	Resíduos domésticos e industriais
CONSTITUINTES QUÍMICOS	
• Orgânicos	
Carboidratos	Resíduos domésticos, comerciais e industriais
Gorduras, óleos e graxas	Resíduos domésticos, comerciais e industriais
Pesticidas	Resíduos agrícolas
Fenóis	Resíduos industriais
Proteínas	Resíduos domésticos, comerciais e industriais
Poluentes perigosos	Resíduos domésticos, comerciais e industriais
Surfactantes	Resíduos domésticos, comerciais e industriais
Compostos orgânicos voláteis	Resíduos domésticos, comerciais e industriais
Outros	Degradação natural de matérias orgânicos
• Inorgânicos	
Alcalinidade	Resíduos domésticos, abastecimento de água potável, infiltração de água subterrânea
Cloretos	Resíduos domésticos, abastecimento de água potável, infiltração de água subterrânea
Metais pesados	Resíduos industriais
Nitrogênio	Resíduos domésticos e agrícolas
pH	Resíduos domésticos, comerciais e industriais
Fósforo	Resíduos domésticos, comerciais e industriais, drenagem natural de água
Poluentes perigosos	Resíduos domésticos, comerciais e industriais
Enxofre	Abastecimento de água potável, resíduos domésticos, comerciais e industriais
• Gases	
Gás sulfídrico	Decomposição de resíduos domésticos
Metano	Decomposição de resíduos domésticos
Oxigênio	Abastecimento de água potável, infiltração com a superfície da água
CONSTITUINTES BIOLÓGICOS	
• Animais	Cursos d'água abertos e plantas de tratamento de efluentes
• Plantas	Cursos d'água abertos e plantas de tratamento de efluentes
• Protistas	
Eubactéria	Resíduos domésticos, infiltração com a superfície da água e plantas de tratamento de efluentes
Arquebactérias	Resíduos domésticos infiltração com a superfície da água e plantas de tratamento de efluentes
Vírus	Resíduos domésticos

Fonte: METCALF & EDDY (1991)

Tabela 3.2 - Principais contaminantes em tratamento de águas residuárias

Contaminantes	Importância
Sólidos em suspensão	Sólidos em suspensão podem levar ao desenvolvimento de depósitos de lodo e condições anaeróbias quando o efluente líquido não tratado é lançado no ambiente aquático.
Orgânicos biodegradáveis	Compostos principalmente por proteínas, carboidratos e gorduras, os orgânicos biodegradáveis são quantificados basicamente em termos de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio). Se lançado sem tratamento ao ambiente, sua estabilização biológica pode levar à queda da reserva de oxigênio natural e ao desenvolvimento de condições sépticas.
Patogênicos	Algumas doenças podem ser transmitidas por organismos patogênicos em águas residuárias.
Nutrientes	Tanto nitrogênio quanto fósforo, juntos ao carbono, são nutrientes essenciais para o crescimento. Quando lançados no ambiente aquático, estes nutrientes podem levar ao crescimento de uma vida aquática não desejável. Quando lançados em excessivas quantidades sobre a terra, também podem poluir águas subterrâneas.
Poluentes perigosos	Compostos orgânicos e inorgânicos selecionados com base no conhecimento de apresentarem carcinogenicidade, mutagenicidade, teratogenicidade ou toxicidade. Muitos destes compostos são encontrados em águas residuárias.
Orgânicos refratários	Estes orgânicos tendem a resistir a métodos convencionais de tratamento de efluentes líquidos. Exemplos típicos incluem surfactantes, fenóis e pesticidas agrícolas.
Metais pesados	Metais pesados são geralmente adicionados às águas residuárias de atividades comerciais e industriais e devem ser removidos se o efluente for reutilizado.
Inorgânicos dissolvidos	Constituintes inorgânicos como cálcio, sódio e sulfato são adicionados à água de abastecimento doméstico e devem ser removidos se o efluente for reutilizado.

Fonte: METCALF & EDDY (1991)

As características dos resíduos variam de acordo com a origem:

- **Características de Efluentes Domésticos**

Efluentes domésticos contém matéria orgânica e inorgânica em suspensão, coloidal e como sólidos dissolvidos. Suas concentrações no efluente dependem das concentrações originais de acordo com o uso da água. O clima e a saúde dos habitantes também têm efeitos marcantes nas características dos efluentes. A presença de resíduos industriais nos esgotos públicos podem substancialmente alterar a natureza do efluente.

Algumas características dos efluentes domésticos são mostradas na Tabela 3.3. Os valores apresentados são típicos de efluentes de municípios com caráter predominantemente doméstico.

Tabela 3.3 – Parâmetros dos esgotos domésticos brutos

Parâmetro	Contribuição per capita (g/hab.dia)		Concentração (mg/L)	
	Faixa	Típico	Faixa	Típico
DBO ₅ ²⁰	40-60	50	200-500	350
DQO	80-130	100	400-800	700
COT	30-60	45	170-350	250

Fontes: Arceivala (1981), Pessoa & Jordão (1982), Qasim (1985), Metcalf & Eddy (1991)

- **Características de efluentes industriais**

As características de efluentes industriais variam largamente de indústria para indústria, e ainda na mesma indústria dependendo dos materiais usados, processos empregados e vários outros fatores. É difícil generalizar, mas existem alguns valores típicos de DBO a depender da indústria.

As descargas de efluentes de indústrias têxteis são caracterizadas por ter alta demanda química de oxigênio em relação à demanda bioquímica de oxigênio e possuir cor intensa. Sendo o maior problema da poluição da indústria têxtil, o controle da cor e da DQO, que são resistentes aos tratamentos convencionais (XIJUN HU & LECHENG, L, 2001).

3.4 - Preservação de Amostras

As águas naturais são misturas de diversas substâncias químicas, podendo conter espécies biológicas em equilíbrio. O simples fato de fazer uma amostragem faz com que a alíquota retirada entre em contato com as paredes do recipiente e fique sujeita a mudanças físicas de temperatura e pressão, rompendo esse equilíbrio, além do tempo que existe entre a coleta e a quantificação podem ocorrer perda e contaminação dos constituintes a serem analisados (AGUDO et alii, 1987).

As técnicas de preservação de amostras são utilizadas para minimizar as mudanças que podem ocorrer no período decorrido entre a coleta e a análise. Estas mudanças podem ser físicas, tais como, volatilização, adsorção, difusão e precipitação; ou ainda químicas e biológicas (PAAR et alii, 1988).

Para se evitar essas alterações, o ideal seria analisar a amostra imediatamente após a coleta, pois quanto mais rápido se fizer a análise mais próximo este resultado estará do real, tem-se uma maior exatidão, pois esses fatores podem influenciar na quantificação final dos constituintes.

Outro fator a ser considerado para uma correta quantificação é a amostragem, esta é a fase mais importante de qualquer análise, pois é daí que se terá uma representatividade do sistema em estudo (TEBBUTT, 1992).

Quando não é possível realizar a análise imediata dos constituintes da amostra, devido às limitações, sejam elas técnicas ou instrumentais para fazer a quantificação analítica, faz-se necessário aplicar técnicas de preservação das amostras com o objetivo de manter a integridade da amostra e minimizar as alterações que podem ocorrer entre a coleta e a análise.

Existem diversas alterações que podem ocorrer na amostra no período entre a amostragem e a sua quantificação, como:

- absorção;
- adsorção;
- alteração biológica;
- difusão;
- mudanças fotoquímicas;
- mudanças químicas;
- precipitação e
- volatilização dos constituintes da amostra

3.4.1- Alterações que podem ocorrer nas amostras

- **Absorção**

As amostras podem absorver gases da atmosfera, como oxigênio, gás carbônico, assim como compostos orgânicos voláteis em fase de vapor. A absorção de componentes do ar, pode ter um impacto significativo na amostra, por influência da oxidação (ex. sulfeto a sulfato), mudanças químicas, ou no caso de CO₂, por mudança na condutividade e pH (APHA,1995).

- **Adsorção**

Certos cátions estão sujeitos a perdas por adsorção pela superfície dos frascos de coleta. Os metais podem ser adsorvidos irreversivelmente sobre a superfície do vidro, por isso deve-se tomar cuidado com a coleta em recipientes apropriados para cada quantificação (AGUDO et alii, 1987).

Para evitar problemas com a adsorção de metais o usual é fazer a coleta em recipientes de polietileno, para eliminar o contato com o vidro e também utilizar ácido nítrico para acidificar a amostra à pH menor que 2 (KEITH, 1991).

Os óleos apresentam um problema, são adsorvidos em recipientes plásticos, portanto, para determinação de parâmetros orgânicos em amostras que contenham óleos o recipiente adequado para evitar adsorção deve ser de vidro (APHA,1995).

- **Alteração biológica.**

As amostras podem conter microorganismos que provocam a degradação de compostos orgânicos, as ações biológicas podem mudar o estado de oxidação de

alguns constituintes, é possível aos constituintes solúveis converterem-se em matéria orgânica ligada à estrutura celular e a ruptura de células libertar constituintes na solução. Os ciclos do nitrogênio e do fósforo são exemplos dessa influência biológica na composição da amostra (AGUDO, 1987).

A atividade microbiológica pode ser responsável por mudanças no estado de oxidação dos constituintes da amostra, por exemplo, no conteúdo nitrato-nitrito-amônia, por redução de sulfato a sulfeto, cloro residual é reduzido a cloreto. Os ciclos do nitrogênio e fósforo são exemplos de influências biológicas na composição da amostra.

Para o desenvolvimento dos microorganismos nas amostras, as mesmas devem permanecer a uma temperatura em torno de 4°C, como também deve-se colocar a amostra no escuro, em recipientes de vidro âmbar (APHA, 1995).

Substâncias orgânicas podem ser oxidadas biologicamente se estiverem em condições apropriadas para as bactérias (TCHOBANOGLOUS, 1985).

A degradação biológica é minimizada geralmente por controle de pH e temperatura ou por adição de uma substância química. Condições extremas de pH (baixo ou alto) e baixas temperaturas são eficazes para minimizar a degradação, já que inibem a atividade bacteriológica. A adição de compostos químicos tóxicos na amostra (ex. cloreto de mercúrio e pentaclorofenol) pode matar os microorganismos e preservar a amostra efetivamente, no entanto esses preservativos têm que ser controlados, devido ao inerente perigo ambiental (PAAR et alii, 1988).

O conteúdo de nitrogênio e fósforo pode ser alterado se não houver inibição do crescimento das bactérias (BRAILE & CAVALCANTE, 1993).

- **Difusão**

As moléculas orgânicas podem sofrer difusão através das paredes de coletores plásticos ou através das tampas do recipiente.

Deve-se utilizar recipientes de vidro com tampas apropriadas para minimizar a difusão (KEITH, 1991).

- **Mudanças fotoquímicas**

São alterações químicas provocadas pela presença da luz, decomposição na presença de radiação ultravioleta; mudanças devido à atividades catalíticas da luz. Podem ser minimizadas pela coleta da amostra em recipientes de vidro escuro (âmbar).

Alterações na composição das amostras podem ser retardadas quando submete-se as amostras à ausência de luz (TEBBUTT, 1992).

- **Mudanças químicas**

Os vários compostos presentes podem reagir na amostra e alterarem o resultado da determinação, como é o caso do cloro livre que pode se combinar com compostos orgânicos para formar espécies cloradas. E também podem ocorrer reações dos constituintes da amostra com o ar (reação com oxigênio ou gás carbônico do ar) (KEITH, 1991).

Pode-se evitar alterações na composição das amostras quando submete-se as mesmas à baixas temperaturas (4⁰C) (TEBBUTT, 1992).

A valência dos íons pode mudar por oxidação ou redução (BRAILE & CAVALCANTE, 1993).

Existem contaminantes que podem reagir com constituintes presentes na amostra (TCHOBANOGLOUS & SHRÖEDER, 1985).

- **Precipitação**

De acordo com as condições físico-químicas da amostra pode ocorrer a formação de sais, devido aos seus constituintes, que precipitem no fundo do recipiente, resultante de processos de interações ao mudar o ambiente (por exemplo pH.), ou de reações com o ar, ou mudanças de temperatura (AGUDO et alii, 1987).

Cátions metálicos podem precipitar-se como hidróxidos ou formar complexos com outros constituintes (BRAILE & CAVALCANTE, 1993).

Ferro e manganês são prontamente solúveis em seus estados de menor oxidação, mas relativamente insolúveis em seus maiores estados de oxidação; portanto, esses cátions podem precipitar ou dissolver um sedimento, dependendo do potencial redox da amostra.

A precipitação é eliminada essencialmente por meio da adição de ácido nítrico até um pH menor que 2. A combinação de um pH baixo e um excesso de íon nitrato asseguram que os íons metálicos estejam em solução. Outros ácidos (hidroclórico ou sulfúrico) podem causar a precipitação de alguns sais insolúveis e/ou interferentes analíticos como cloretos e sulfatos.

São adicionados compostos para garantir a preservação dos componentes que está sendo determinado. Por exemplo: Hidróxido de sódio é acrescentado às amostras coletadas para medida de cianeto, para aumentar o pH evitando-se a formação do gás cianídrico. Assim como quando adicionamos ácido sulfúrico em amostras para determinação de amônia, a diminuição do pH, estabelece a formação do íon amônio (KEITH, 1991).

O cloro deve ser removido quimicamente, para evitar a reação com compostos orgânicos no período de transporte e armazenamento (APHA, 1995).

- **Volatilização**

Processo físico em que as espécies voláteis podem se perder para a atmosfera. O processo depende da pressão de vapor do composto, da temperatura e da área de superfície. Pode ocorrer volatilização de gases como ácido sulfídrico e cianídrico. O processo de perda por volatilização pode ser minimizado ao evitar muitos espaços vazios no recipiente de coleta (KEITH, 1991).

A solubilidade dos gases diminuem com o aumento da temperatura (TCHOBANOGLOUS, 1985).

Como prevenção da volatilização, aconselha-se o preenchimento total do recipiente quando se deseja analisar orgânicos voláteis (deixar em torno de 1% do volume para expansão térmica). Desta maneira, evita-se o contato com o ar presente entre a superfície da amostra e a tampa. O resfriamento abaixo de 4°C reduz o potencial de volatilização de gases dissolvidos e substâncias orgânicas presentes na amostra (APHA, 1995).

3.4.2 - Técnicas de Amostragem

A amostragem é uma parte fundamental do processo analítico, uma vez que de nada servem sofisticados equipamentos para geração de dados, bem como boas ferramentas estatísticas para tratamento destes, se as amostras provém de uma fonte não representativa.

De acordo com (TCHOBANOGLOUS & SCHROEDER, 1985), Todo gerenciamento na qualidade da água é baseado em valores tomados como resultados corretos, portanto um programa de gerenciamento tem que ser desenvolvido com o conhecimento de parâmetros que interfiram direta ou indiretamente na quantificação e um importante fator para se ter confiança nos resultados das análises é fazer uma amostragem correta para analisar os constituintes desejados.

A depender do tipo de constituinte a ser analisado, algumas análises devem ser feitas “in situ”.

- Medidas de temperatura
- pH
- Concentração de oxigênio dissolvido

A amostragem é um processo que exige muita atenção e planejamento, uma vez que é a etapa na qual se propõe a retirada de uma fração muito pequena, que seja representativa de um universo, em certos casos muito grande.

Neste processo devem ser levados em consideração, aspectos como características de homogeneidade do universo amostrado, tipo de frascos que receberão as amostras, tipo de preservação, transporte e limpeza do material utilizado para coleta, uma vez que falsos resultados positivos podem ser fruto de contaminação e não de características amostrais (FADINI, 2000).

3.4.3 - Técnicas de preservação

De acordo com APHA (1995), a preservação compreende atividades de campo e laboratório, e as principais técnicas para o seu controle são: adição de

preservantes químicos, escolha de recipientes de armazenamento, refrigeração, filtração e congelamento.

Os métodos de preservação de amostra são limitados e consistem geralmente em:

- 1) retardar a ação biológica;
- 2) retardar a hidrólise de compostos químicos e
- 3) reduzir a volatilidade dos constituintes.

Em geral, quanto menor o tempo entre a coleta e a análise, mais confiáveis serão os resultados analíticos, não se podendo fazer a análise imediata, então o procedimento seria adotar um método de preservação apropriado para evitar perdas ou alterações dos constituintes da amostra a ser analisada.

Não há um único método de preservação totalmente satisfatório, porque um método de preservação para uma determinação pode interferir em alguma outra. Amostras para diversas determinações, podem ter que ser preservadas separadamente. Como a temperatura e o pH podem mudar rapidamente e os gases dissolvidos podem ser perdidos. Portanto o ideal seria realizar as análises no próprio local, ou seja “in situ”. Essa é uma tendência de procedimentos adotados pela área da química ambiental/analítica e biológica.

A biodegradação da matéria orgânica pode ser minimizada pela preservação da amostra por meio de:

- Controle de temperatura
- Controle dos valores de pH
- Adição de substâncias químicas

3.4.4 - Ação da Temperatura:

A temperatura afeta um número importante de parâmetros de qualidade da água, as reações e bioquímicas químicas são favorecidas com o aumento de temperatura, sofrendo influência desse parâmetro de acordo com o seu aumento.

O crescimento dos microorganismos e a respiração dos organismos aquáticos aumentam ou diminuem de acordo com esse parâmetro, muitos microorganismos têm faixa de temperatura adequada a sua sobrevivência (TCHOBANOGLOUS & SCHROEDER, 1985).

A temperatura tem importante efeito na sobrevivência e crescimento de bactérias, assim como na atividade de enzimas. As enzimas que catalisam as reações metabólicas são estruturas muito complexas e sensíveis, de acordo com PELCZAR et alii (1980). Temperaturas inadequadas podem destruir essas estruturas ou simplesmente inativá-las, prejudicando o comportamento bacteriano o que torna favorável a preservação da integridade do efluente.

As amostras devem ser armazenadas à uma temperatura de 4^oC para evitar possíveis alterações (BRAILLE & CAVALCANTI, 1993).

3.4.5 - Ação da variação do pH nas amostras

Compostos alcalinos e outras substâncias presentes em alguns produtos detergentes podem interferir no valor do pH. Por esta razão, quando não se deseja ter variação de pH, a análise deve ser feita com o auxílio de solução tampão, como é o caso do uso de tampão no trabalho desenvolvido para a determinação de biodegradabilidade de tensoativos aniônicos.

Valores baixos de pH são indicados para preservação de amostras (Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 1974)

O pH é um fator importante no crescimento das bactérias, sendo que a maioria delas não tolera pH acima de 9,5 ou abaixo de 4,0. METCALF & EDDY (1991) citam a faixa ótima de pH para o crescimento de bactérias entre 6,5 e 7,5.

3.4.6 - Ação das substâncias químicas nas amostras

Os preservantes químicos somente devem ser usados quando eles não interferirem na análise que será feita (KEITH, 1991).

Substâncias químicas, em especial, álcalis fortes, metais tóxicos, bactericidas e solventes inorgânicos, em solução ou no ambiente impedem a atividade dos microorganismos e podem retardar o processo de degradação da matéria orgânica, influenciando no resultado final da sua quantificação. A Tabela 3.4 mostra os principais agentes para preservação de amostras.

Tabela 3.4 - Principais agentes utilizados na preservação de amostras

Preservantes	Ação	Aplicação
Cloreto de Mercúrio $HgCl_2$	Inibidor bacteriológico	Nitrogênio e Fósforo
Ácido Nítrico (HNO_3)	Solvente metálico, evita a precipitação	Metais
Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	Inibidor Bacteriológico	Amostras orgânicas (DQO), formas de fósforo e nitrogênio
Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	Formação de sal com bases orgânicas	Amônia, aminas
Hidróxido de Sódio ($NaOH$)	Formação de sal com compostos voláteis	Cianetos, ácidos orgânicos
Refrigeração	Inibidor bacteriológico, retarda reações químicas	Acidez-alcalinidade, DBO materiais orgânicos, cor, fósforo orgânico, nitrogênio orgânico carbono, etc., organismos biológicos, COT

Fonte: Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 1974

Antes de iniciar-se os serviços de campo, deve-se levantar os fatores que podem provocar alterações no resultado das determinações, no período entre a coleta e a análise, para que sejam tomadas todas as providências necessárias à preservação dessa amostra. Entre elas pode-se destacar:

3.4.7 - Escolha dos recipientes de coleta de amostras

Os recipientes de coleta para análises de **COT**, indicados por SOUZA (1977), são:

- Vidro
- Polietileno
- Polipropileno

3.4.8 - Validade das amostras

Como o equilíbrio entre as várias espécies componentes da amostra já é alterado logo na amostragem e armazenamento, é difícil saber quanto tempo pode-se admitir entre a coleta e análise da amostra; isto depende das características da amostra, da análise a ser feita e das condições de armazenamento.

As técnicas de preservação têm como objetivos retardar as mudanças químicas e biológicas, mas é inevitável as alterações que continuam depois da coleta da amostra (CAMPOS et alii, 1999).

Na Tabela 3.5 são apresentados os prazos de validade e forma de preservação do parâmetro COT sugerido por alguns autores.

Tabela 3.5 – Tempo de preservação das amostras para análise de COT sugerido por alguns autores.

Autores	Forma de preservação do COT	Tempo de Preservação
APHA (1995)	Refrigeração e adição de HCl à pH<2	7/28dias
Souza (1977)	H ₂ SO ₄ até pH<2	7 dias
Braile & Cavalcante(1993)	1 a 2 mL de H ₂ SO ₄ /L de amostra	1 a 7 dias
Keith (1991)	refrigeração à 4°C	6 horas

4 - Metodologia

A metodologia adotada está dividida em descrição dos reagentes e equipamentos, procedimento de amostragem, preparo de soluções padrões, tratamento da amostra para preservação e análise de carbono orgânico total nas amostras.

4.1 – Reagentes

Na Tabela 4.1 estão listados todos os reagentes utilizados no projeto de pesquisa desde os procedimentos de tratamento da amostra até a análise dos constituintes.

Tabela 4.1 – Reagentes Utilizados

Reagentes	Fórmula	Marca
Ácido Fosfórico	H_3PO_4	Merck
Cloreto de Mercúrio	$HgCl_2$	Synth
Bicarbonato de Sódio	$NaHCO_3$	Merck
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	Merck

4.2 - Materiais e Equipamentos

Na realização do projeto foram utilizados os materiais e equipamentos:

4.2.1 - Materiais

- ◆ Bombona de de polietileno para coleta da amostra com volume de 10 L;
- ◆ recipientes para preservação – vidros âmbar de 30 mL (cerca de 400 unidades);
- ◆ lã de vidro;
- ◆ membrana Whatman GF/C;
- ◆ aparelhagem de filtração à vácuo e
- ◆ vidrarias de laboratório

4.2.2 - Equipamentos

- ◆ Aparelho para análise de COT (Carbono Orgânico Total), marca Shimadzu 5000A;
- ◆ pHmetro, marca ORION modelo 250 A;
- ◆ Balança Analítica METTLER TOLEDO, MODELO AB204
- ◆ Agitador Magnético NOVA TÉCNICA, modelo NT101
- ◆ Geladeira
- ◆ Estufa

4.3 - Coleta e transporte das amostras

- **Transporte das amostras coletadas na CSJ**

As amostras foram transportadas, já refrigeradas, por um período de 50 minutos em galão de polietileno e tratadas quando as mesmas alcançaram a temperatura próxima a 25°C.

- **Armazenamento das amostras**

As amostras foram colocadas sob refrigeração à temperatura em torno de 4°C, após o tratamento com ácido fosfórico e cloreto de mercúrio.

4.3.1 - Monitoramento das concentrações de COD nas amostras sob preservação:

- As amostras quantificadas foram filtradas em lã de vidro e em membrana de fibra de vidro GF/C. As partículas quantificadas não poderiam ter diâmetro superior a 0,18 mm que pudessem influenciar na quantificação e interferir no funcionamento do aparelho, pois com o tempo de armazenamento houve uma formação de depósito de sólidos no fundo dos recipientes.
- Para que as análises não sofressem interferência desse depósito de matéria orgânica a amostra foi coletada na superfície do recipiente, com uma altura aproximada de 2 cm de distância da tampa do frasco, afim de evitar a quantificação de qualquer sedimento gerado no fundo do recipiente no momento

em que a amostra era retirada da refrigeração até atingir a temperatura ambiente.

- Tomou-se o cuidado de preencher completamente o recipiente de preservação com a finalidade de não deixar espaço com oxigênio para evitar oxidação da matéria orgânica.
- A escolha dos frascos utilizados para o transporte e armazenamento foi seguida de acordo com SOUZA (1977). Tanto recipientes de polipropileno, quanto de vidro poderiam ser usados para esse tipo de amostra.
- Tomou-se cuidado com os batoques, fazendo um revestimento dos mesmos com Teflon[®], para que resíduos de polímeros não passassem para a fase aquosa e fossem quantificados.
- A escolha dos pontos de coleta das amostras teve como objetivo comparar os vários pontos em que ocorre a degradação da matéria orgânica da ETE.
- A coleta das amostras compostas foi para se obter uma maior representatividade da matéria orgânica recebida pela estação de tratamento de efluentes, sendo coletadas continuamente de um determinado ponto da ETE de hora em hora durante 24 h, mantidas sob refrigeração.

4.3.2 – Remoção de carga

As amostras utilizadas para avaliação da remoção da matéria orgânica via análise de COD, foram recebidas no Laboratório de Saneamento – FEC/UNICAMP, no período de setembro a outubro de 2000.

4.3.3 – Amostragem para os ensaios de preservação

No procedimento de amostragem adotado utilizou-se amostras pontuais e compostas provenientes de vários pontos da Estação de Tratamento de Esgotos de Jundiaí. As amostras compostas foram coletadas por um período de tempo de 24 horas mantidas sob refrigeração à 4^o C, com o objetivo de manter a integridade da amostra e obter um efluente representativo do que se recebe na Estação contendo toda variedade de substâncias recebidas diariamente, foi coletada ainda uma amostra pontual para efeito de comparação com um dos pontos de coleta.

As amostras após a coleta foram transportadas em galão de polietileno com capacidade de 10 L (ainda refrigerada), com tratamento imediato.

O período de coleta e análise das amostras dos ensaios de preservação foi de março a agosto de 2001.

As amostras foram coletadas na Companhia de Saneamento de Jundiaí (CSJ) nas várias etapas do processo:

As amostras analisadas da ETE foram:

- Amostra Pontual da Entrada
- Amostra Composta da Entrada
- Amostra da Lagoa de Aeração
- Amostra da Lagoa de Decantação

4.3.4 - Tratamento dado ao recipiente de preservação

A vidraria utilizada para a preservação das amostras era composta de frascos de vidro âmbar, com capacidade de 30 mL, que foram lavados com água destilada e colocados em estufa por 2 h à 150^oC. Foram retirados e após serem resfriados à temperatura ambiente (em torno de 25^oC), estavam prontos para uso. Os batoques foram revestidos com teflon.

Na Figura 4.1 será ilustrado os locais de coleta das amostras na CSJ (Companhia de Saneamento de Jundiaí).

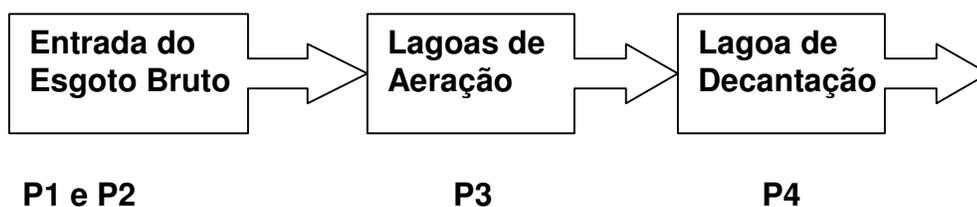


Figura 4.1 - Pontos de coleta das amostras, onde P1, P2, P3 e P4.

Essas amostras são respectivamente:

- ▶ P1 - Amostra Pontual da Entrada
- ▶ P2 – Amostra Composta da Entrada
- ▶ P3 - Amostra da Lagoa de Aeração
- ▶ P4 - Amostra da Saída da Lagoa de Decantação

4.4 - Tratamento e quantificação das amostras

4.4.1 – Tratamento da amostra para monitorar a remoção de carga

Por um período médio de 30 dias foi monitorado a eficiência de remoção de carga da ETE, mediante a quantificação de COD da carga afluyente e efluente da CSJ, de amostras recebidas desses dois pontos da ETE, sob refrigeração, as quais foram filtradas em lã de vidro e membrana de fibra de vidro GF/C e analisadas em triplicatas via aparelho modelo TOC 5000 A, marca Shimadzu.

4.4.2 – Tratamento da amostra para a preservação

Cada amostra de efluente, após a coleta, foi submetida à filtração em lã de vidro e logo em seguida em membrana de fibra de vidro GF/C Whatman.

Cada amostra foi dividida em duas frações:

- I - A primeira fração foi acidificada com ácido fosfórico até $\text{pH} < 2$
- II - A segunda fração combinado ao ácido fosfórico, adicionou-se solução de cloreto de mercúrio (HgCl_2), que continha íons Hg^{2+} , de modo a obter concentração final de 10 mgL^{-1} .

Cada fração foi mantida sob refrigeração a 4°C durante um período de 44 dias, armazenada em três recipientes de vidro e foram feitas leituras em triplicata do teor de carbono orgânico para cada recipiente, começando com tempo 0,1, 2, 4, 9, 14, 29 e 44 dias, em equipamento modelo TOC 5000A, marca Shimadzu

O tratamento feito para cada amostra está ilustrado na Figura 4.2:

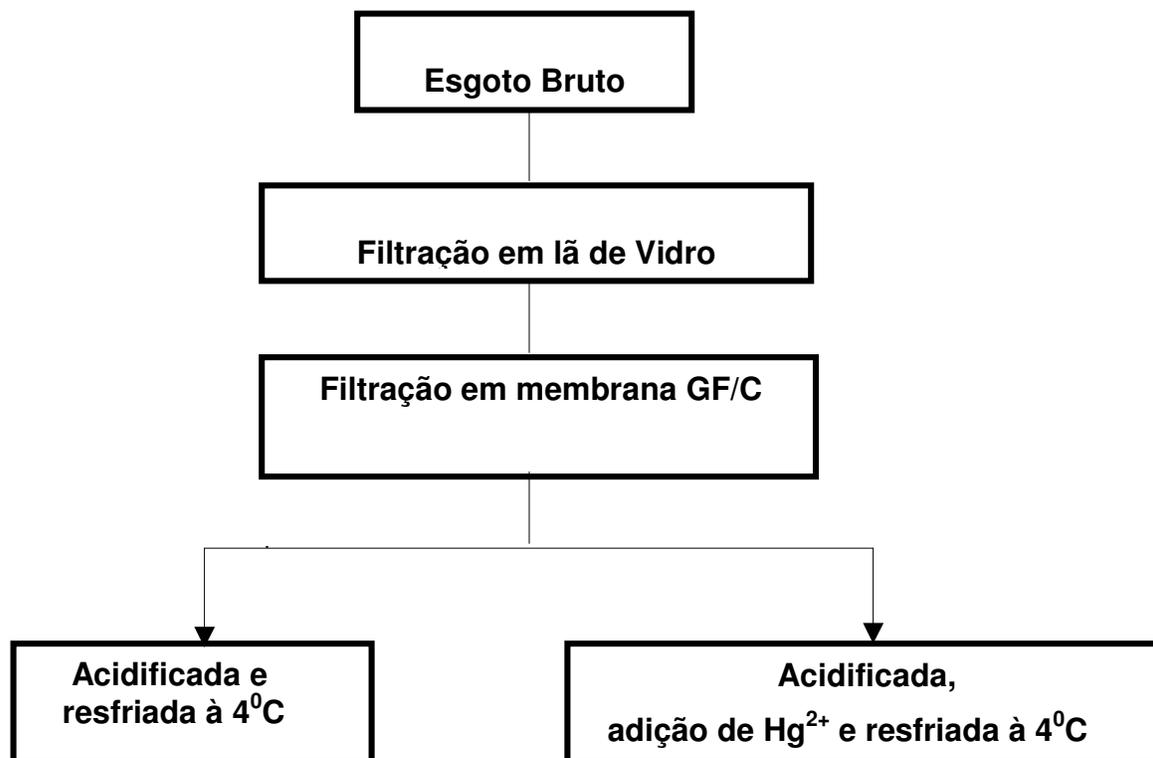


Figura 4.2 - Fluxograma de Tratamento da Amostra para preservação

4.5 - Preparo das soluções padrões para as curvas de calibração do aparelho TOC

Foram feitas curvas padrões de TC e IC para calibração do aparelho TOC.

- **Soluções utilizadas na operação do equipamento TOC 5000 A**

► Foi utilizado uma solução estoque de carbono total, com concentração de 1.000 mgCL⁻¹ preparada pela dissolução de 2,125g de biftalato de potássio p.a., seco em estufa por 2 horas a 110 °C, em um litro de água destilada.

► Solução estoque de carbono inorgânico, com concentração de 1.000 mgCL^{-1} , preparada pela dissolução de 3,500 g de bicarbonato de sódio p.a., seco em estufa a 110°C por 2 horas e 4,410 g de carbonato de sódio p. a., seco a $270\text{-}290^\circ \text{C}$ por uma hora, em um litro de água destilada desaerada.

Foram feitas as seguintes curvas de padrões para o TOC, de acordo com a faixa de valores de TC e IC presentes nas amostras:

- Curvas padrões de TC com concentração variando de 0 a 500 ppm e 0 a 1000 ppm de carbono orgânico.
- Curvas padrões de IC com concentrações variando de ao 30 ppm e 0 a 50 ppm de carbono inorgânico.

Segue na Figura 4.3, uma foto da vista aérea da Companhia de Saneamento Jundiaí, podendo ser visualizada as duas lagoas de aeração e 4 lagoas de decantação.



Figura 4.3 - Vista aérea da Estação de Tratamento de Esgotos Jundiaí

4.6 - Descrição da Estação de Tratamento de Esgotos de Jundiaí - CSJ

- ◆ Capacidade máxima: 2.800 L/s (1.400 L/s na 1^a etapa)
- ◆ Concessionária: Cia Saneamento de Jundiaí
- ◆ Área da ETE: 480 mil m²
- ◆ Energia consumida: 3.200 kW
- ◆ Sistema de aeração: 4 sopradores de 750 HP, 23.800 difusores (1^a etapa)
- ◆ Eficiência de Taxa de Remoção: (92+-7) %
- ◆ Taxa de remoção de DBO: 30-40 mg/L
- ◆ DQO: 200-250 mg/L
- ◆ Tempo de detenção hidráulico da Lagoas de Aeração: 4 dias
- ◆ Tempo de detenção hidráulico (Θ) da Lagoas de Decantação: 1 dia

4.6.2- Localização e Tratamento dos Efluentes da CSJ

A Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí fica situada na Estrada do Varjão, no bairro Novo Horizonte, em Jundiaí. Recebe esgotos domésticos e industriais e está em operação há 3 anos, trata em média 800 L/s de esgoto (BERZIN, 2001).

Opera em sistema de lagoas aeradas com ar difuso, seguidas de lagoas de decantação. A estação depuradora é composta por duas lagoas aeradas, seguidas de quatro de sedimentação, duas para cada aerada, respectivamente (GIANSANTE, 2000).

- **Pré-Tratamento**

O Esgoto chega à Estação de Tratamento por meio de um emissário constituído por uma tubulação de concreto de 2 metros de diâmetro, margeando o Rio Jundiaí, e com extensão de 14 quilômetros, aproximadamente.

Primeiramente o esgoto passa por um sistema de gradeamento, composto por uma série de duas grades retas, sendo a primeira chamada de grade grossa (com espaçamento de 10 cm), para remoção dos materiais mais grosseiros, e uma segunda grade mais fina (com 1 cm de espaçamento), que impede a passagem de pequenos detritos. Todo esse material é recolhido, despejado em caçambas e posteriormente mandado para aterro sanitário.

Após o gradeamento, o esgoto segue para a estação elevatória de esgoto bruto, na qual é bombeado para dois desarenadores que são caixas de concreto por onde o esgoto passa com baixa velocidade, e onde todas as partículas sólidas de pequeno diâmetro sedimentam. E são retiradas em seguida, sendo este material encaminhado ao aterro sanitário.

- **Tratamento Biológico**

Após o pré-tratamento, o processo se dá em lagoas de aeração, com capacidade total de 300.000 m³, providas de sopradores para a introdução controlada de oxigênio na massa líquida, para que haja a depuração da matéria orgânica.

Bactérias aeróbias se multiplicam, utilizando o oxigênio fornecido e se alimentam da matéria orgânica disponível, transformando a sujeira dissolvida (massa líquida) em flocos biológicos (massa sólida), reduzindo o conteúdo orgânico do afluente.

Em seguida, o esgoto segue para as lagoas de decantação, com capacidade total de 235.000 m³, onde os flocos biológicos sedimentam e ficam acumulados no fundo destas lagoas, constituindo os lodos de esgoto.

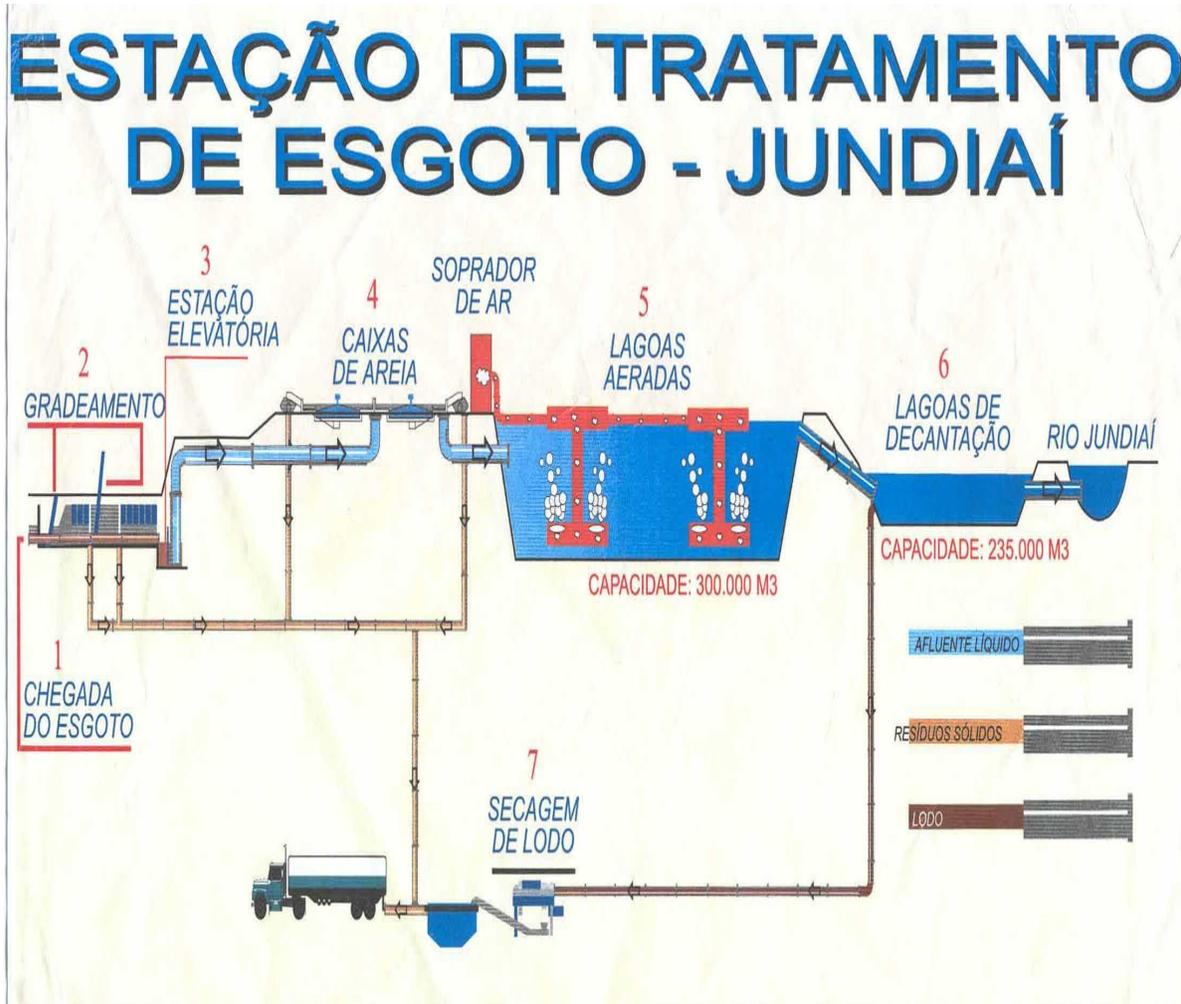
A superfície líquida, que é a parte tratada, é coletada via tubulações perfuradas situadas na superfície, que encaminham para duas saídas até o Rio Jundiáí.

O lodo que sedimenta nas lagoas de decantação é removido por um conjunto de duas bombas móveis instaladas sobre balsas nas lagoas a serem dragadas, sendo encaminhado para um tanque de estocagem e homogeneização. O lodo, então recebe polieletrólito sendo bombeado para uma centrífuga, onde se processa o desaguamento do lodo.

Ao sair da centrífuga, o lodo desaguado entra numa série de roscas transportadoras e onde ocorre a adição e mistura de cal do lodo, após essa mistura o lodo recebe o nome de biossólido, sendo empilhado em leiras. O biossólido é processado por meio de equipamento agrícola do tipo compostadeira, com objetivo de acelerar a secagem natural, é encaminhado para um leito de secagem, sendo estocado até a época adequada para aplicação agrícola (Informativos da ETE- CSJ).

Na Figura 4.4 é apresentado o Fluxograma do Tratamento de Efluentes da CSJ.

Figura 4.4 – Fluxograma do Tratamento de Efluentes da CSJ



1 - CHEGADA DO ESGOTO - O esgoto coletado da cidade chega à Estação de Tratamento de Esgoto Jundiaí (ETEJ), depois de percorrer aproximadamente 14 Km de interceptor, o qual termina na ETEJ com um diâmetro de 2 metros.

2 - GRADEAMENTO - Nesta etapa existem 2 níveis para contenção de sólidos afluentes à ETEJ, sendo um para remoção de sólidos maiores e outros para remover sólidos menores, como plásticos panos e maço de cigarro.

3 - ESTAÇÃO ELEVÁTÓRIA - Bombas submersas elevam o esgoto até o tratamento. Os volumes são medidos na saída da elevatória.

4 - CAIXAS DE AREIA - Retirada a areia trazida com o esgoto.

5 - LAGOAS AERADAS - Esta é a etapa mais importante do tratamento. Nelas, o esgoto recebe muito oxigênio, através de máquinas que sopram minúsculas bolhas de ar, processo parecido com o do aerador de aquário. A aeração é um método natural de tratamento de esgoto, em que bactérias ajudam a limpar a água.

6 - LAGOAS DE DECANTAÇÃO - Nesta etapa final, o lodo já inerte pela ação das bactérias deposita-se no fundo das lagoas. O esgoto tratado, sem a maior parte da poluição com que chegou à ETEJ, pode ser lançado no Rio Jundiá, já sem causar danos ao meio ambiente.

7 - SECAGEM DO LODO - O lodo depositado no fundo das lagoas de decantação é dragado, homogeneizado e, em seguida, o lodo é desidratado e estabilizado, antes de ser transportado por caminhões especiais.

- **Tratamento do Resíduo contendo preservante químico cloreto de mercúrio**

As amostras preservadas com cloreto de mercúrio em combinação com o ácido fosfórico após os estudos de preservação, foram tratadas por precipitação com sulfeto, antes do descarte atendendo a Legislação Estadual.

Seguem os valores de concentração de mercúrio presentes em água para consumo e para emissão.

- **Padrões de Qualidade**

Pela Legislação Ambiental Decreto Estadual 8.468 de 08/09/76, versão: 21/10/96 a quantidade de mercúrio - Para as águas de classe 1, são estabelecidos os limites e/ou condições seguintes:

- O mercúrio está inserido como substâncias potencialmente prejudicial com teores entre $0,002 \text{ mgL}^{-1} \text{ Hg}$ e $0,0001 \text{ mgL}^{-1} \text{ Hg}$.

- **Padrões de Emissão**

Pela mesma Legislação Ambiental os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às condições previstas pela Lei estadual, neste caso, em relação ao mercúrio o valor máximo estabelecido é de $0,01 \text{ mgL}^{-1} \text{ Hg}$.

- Limite máximo de Hg, segundo o artigo 21 da resolução CONAMA 20: $0,01 \text{ mgL}^{-1}$ de Hg.

4.7 - Análise de Carbono Orgânico Total

As amostras coletadas na CSJ, nas várias etapas do processo foram analisadas em aparelho TOC 5000A, seguindo o (APHA,1985).

4.7.1 – Descrição da Análise de Carbono Orgânico Total

As análises de carbono orgânico são rápidas, com alto grau de precisão e confiabilidade o que faz essa análise ser de grande importância para o monitoramento do estudo de corpos d'água.

A análise de carbono orgânico total estima o teor da matéria orgânica presente na água, onde é quantificado o carbono orgânico presente. Esta matéria orgânica provém da matéria viva, ou seja diretamente da fotossíntese das plantas, da adição de resíduos ou esgotos e de efluentes.

As amostras líquidas são convertidas em gás carbônico e água, onde a água é removida por um desumidificador e o CO₂ é levado por um gás de arraste para um detector UV não dispersivo que mede a concentração de carbono baseado em padrão externo de Hidrogenoftalato de Potássio, utiliza como catalisador a platina adsorvida em um óxido de alumínio, a quantificação do CO₂ é feita por meio de um analisador de infravermelho não dispersivo. O carbono inorgânico após acidificação é medido separadamente. A quantidade de carbono orgânico é dada pela diferença entre CT e CI (APHA,1985).

O analisador TOC-5000A opera por um princípio de combustão catalítica. Isto é obtido com um tubo de combustão onde está contido o catalisador, aquecido à uma temperatura de 680°C com um fluxo de gás de arraste de 150 mL/min. Este gás deve

ser o ar sintético com pureza de 99,995%. O carbono inorgânico existente na amostra é acidificado e convertido em CO_2 (Scientific Instruments).

Na Figura 4.5 tem-se o aparelho de análise de Carbono Orgânico Total, utilizado no monitoramento.



Figura 4.5 - Aparelho TOC Modelo TOC – 5000A SHIMADZU

5. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos no presente trabalho serão mostrados em etapas, começando pelo monitoramento da variação de concentração de COD do afluente e efluente da ETE - Jundiaí, e segue com as tabelas e gráficos dos ensaios de preservação das amostras, além dos gráficos de comparação da variação de concentração de COD entre as formas de preservação com suas respectivas discussões.

5.1 - Monitoramento da eficiência de remoção de carga via TOC

Por meio do monitoramento da variação da concentração de carbono orgânico dissolvido entre o afluente e o efluente, pode-se estabelecer uma comparação da eficiência média de remoção de carga da ETE de Jundiaí, via análise de carbono orgânico dissolvido, em relação às análises de eficiência de remoção de DQO e DBO da estação no mesmo período, como também obter uma média de valores de entrada e saída do teor de carbono orgânico e inorgânico recebidos na estação para se preparar as curvas dos padrões para o COT para os ensaios de preservação.

A eficiência da remoção de carga da ETE - Jundiaí foi feita por meio da diferença de concentração do carbono orgânico dissolvido entre o afluente e efluente das amostras de esgoto por um período médio de 30 dias. Na Tabela 5.1 são mostrados os

valores de concentrações de carbono orgânico e inorgânico na entrada e saída da ETE.

Tabela 5.1 : Variação dos valores da carga orgânica do Afluente e do Efluente

Amostra	Afluente			Efluente		
	TC	IC	COD	TC	IC	COD
27/09/00	546	1,4	544,6	29,9	0,8	29,1
29/09/00	418,3	6,0	412,3	24,8	1,6	23,2
01/10/00	195,5	1,5	194,0	23,2	4,2	19,0
02/10/00	259	3,2	255,7	59,4	20,3	39,1
03/10/00	416,8	4,0	412,8	71,0	33,8	37,2
04/10/00	257,3	4,7	252,6	68,6	14,2	54,4
05/10/00	189,4	3,9	185,5	44,9	1,7	43,1
06/10/00	170,2	3,4	166,8	41,8	3,4	38,4
07/10/00	188,2	5,8	182,4	55,3	19,1	36,2
08/10/00	128,0	1,3	126,7	39,7	4,8	34,9
12/10/00	288,4	1,3	287,1	39,5	3,2	36,3
13/10/00	250,3	2,4	247,9	52,6	5,2	47,4
14/10/00	275,7	1,5	274,2	85,2	37,2	48,0
15/10/00	158,1	0,8	157,3	38,4	1,6	36,8
16/10/00	209,7	8,4	201,3	46,3	15,4	30,9
17/10/00	242,1	1,7	240,4	37,4	5,3	32,1
18/10/00	224,0	3,5	220,5	40,6	6,2	34,4
19/10/00	272,2	2,3	269,9	120,1	2,8	117,3
20/10/00	230,7	9,1	221,6	49,6	3,6	45,9

O estudo da variação da carga orgânica do afluente e efluente feito na ETE – Jundiá, converge para a afirmação de FADINI (1995), que em instalações de tratamento de efluentes, a concentração de carbono orgânico pode ser usado como um importante indicador da eficiência de remoção de carga orgânica em ETE.

Sob o ponto de vista ambiental, os parâmetros TC, IC e COD podem fornecer relevantes informações sobre o ciclo do carbono, bem como a respeito da produtividade em corpos aquáticos (FADINI, 1995).

O monitoramento das concentrações de COD da ETE mostrados na Tabela 5.1, foi utilizado para obter a média da eficiência de remoção de carga orgânica da ETE, via TOC.

Para calcular o índice de remoção de carga utilizou-se a fórmula geral de cálculo da equação (10) por meio da diferença entre a média do afluente e efluente:

$$E = \frac{[\text{COD AF} - \text{COD EF}] \times 100}{\text{COD Afluente}} \quad (10)$$

► Eficiência de remoção da matéria orgânica por análise de COD, via TOC:

$$E \text{ COD} = 85 \%$$

5. 2 - Resultados e Discussões dos Ensaio de Preservação de Amostras

Neste item, serão discutidos os resultados obtidos do monitoramento das concentrações dos parâmetros TC, IC e COD de cada ponto de coleta da Estação de Tratamento de Efluentes - CSJ, baseando-se em análise estatística.

O estudo dos dados foi feito utilizando a média dos valores provenientes das concentrações de carbono orgânico dissolvido de cada amostra, determinadas em triplicata, com 3 leituras feitas para cada amostra, em aparelho TOC 5000, medidos para cada ponto de coleta das amostras da CSJ.

Para avaliação estatística dos dados, considerou-se o valor da concentração de carbono orgânico total do primeiro dia como sendo o valor de referência. Aplicou-se o teste t de comparação de populações com médias.

O teste t foi aplicado para avaliar em que ponto a inclusão de novos valores de concentração de COD, em amostras estocadas, tornava a média do conjunto de observações significativamente diferente da observação do primeiro dia, com nível de significância de $p = 0,05$.

5.2.1- Amostra E-P1 - Amostra da Entrada da ETE acidificada.

Na Tabela 5.2 são mostrados os dados obtidos do monitoramento das concentrações de TC, IC e COD de amostras, oriundas da Entrada da Estação de Tratamento de Efluentes- CSJ, e preservadas apenas com ácido fosfórico.

Tabela 5.2 : Monitoramento dos valores de concentrações de TC, IC e COD, do ponto de coleta E-P1: Amostra Pontual da Entrada da ETE Acidificada

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	160,3	10,9	149,4
	160,3	10,9	149,4
	160,3	10,9	149,4
Média	160,3	10,9	149,4
1	175,5	9,4	166,1
	175,5	9,4	166,1
	175,5	9,4	166,1
Média	175,5	9,4	166,1
2	142,6	4,8	137,8
	142,6	4,8	137,8
	142,6	4,8	137,8
Média	142,6	4,8	137,8
4	127,6	2,8	124,8
	127,6	2,8	124,8
	127,6	2,8	124,8
Média	127,6	2,8	124,8
6	128,0	3,6	124,4
	128,0	3,6	124,4
	128,0	3,6	124,4
Média	128,0	3,6	124,4
9	132,3	1,0	131,3
	137,5	2,1	135,4
	134,6	2,8	131,8
Média	134,8	2,0	132,8
14	128,4	0,5	127,9
	128,0	0,8	127,2
	128,8	0,7	128,1
Média	128,4	0,6	127,8
29	121,9	0,1	121,8
	123,3	0,1	123,2
	124,4	0,0	124,4
Média	123,2	0,0	123,2
44	125,0	0,0	125,0
	124,1	0,0	124,1
	125,0	0,2	124,8
Média	124,7	0,1	124,6

Com exceção da amostra E-P1/ P1', todas as amostras para todos os dias tiveram os valores das triplicatas registrados. É importante ressaltar que os primeiros valores obtidos no monitoramento das concentrações de COD foi de apenas um único recipiente com valores de COD lido em triplicata.

Todas as análises feitas a partir do primeiro dia, foram lidas em triplicatas com três leituras.

Para se fazer a análise estatística padrão foi necessário repetir os valores médios obtidos na análise das triplicatas na Tabela 5.2, até o nono dia, pois só a partir deste, foi possível verificar que o computador não estava gravando valor de cada triplicata e sim a média obtida, daí pode-se usar tais valores de monitoramento somente para esta análise, que seria apenas para estabelecer uma comparação entre a preservação da amostra pontual com a composta.

Na Tabela 5.2.1 são mostrados os valores médios obtidos da concentração de TC, IC e COD, de amostras oriundas da Entrada da ETE-Jundiaí, preservadas apenas com ácido fosfórico.

Tabela 5.2.1 : Tabela de dados resultante das médias dos valores de TC, IC e COD do Ponto de Coleta E-P1

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	160,3	10,9	149,4
1	175,5	9,4	166,1
2	142,6	4,8	137,8
4	127,6	2,8	124,8
6	128,0	3,6	124,4
9	134,8	2,0	132,8
14	128,4	0,6	127,8
29	123,2	0,0	123,2
44	124,7	0,1	124,6
Média Geral	138,3	3,8	134,5

Aplicando-se o teste t de comparação de populações por meio da média de valores de COD, para a amostra pontual coletada na entrada da ETE, pode-se obter

as seguintes conclusões com relação aos valores de nível de significância (p), comparados ao período de estocagem das amostras:

- O resultado de nível de significância **p = 0,08316** foi obtido por meio da comparação entre o valor médio das análises de COD do primeiro dia até o **sexto** dia. Tendo como base de comparação o nível de significância **p = 0,05** (valor fixo padrão de comparação para todas as análises), verifica-se que o valor obtido da comparação é superior ao valor de nível de significância 0,05, indicando portanto, que essa amostra não apresenta variação significativa até o **sexto** dia de preservação. O valor médio de COD do primeiro dia amostra quando comparado ao **nono**, tem-se como resultado o valor de **p = 0,02839** que é menor que 0,05, o que significa dizer que esta amostra apresenta variação significativa a partir desse dia, então o processo de preservação dessa amostra se mostra válido até **seis** dias de preservação nas condições do experimento.
- O ponto1 foi descartado dessa análise estatística, visto que poderia ter havido alguma influência de detecção de algum sedimento de matéria orgânica.

Nas Figuras 5.1, 5.1.1, e 5.1.2 são mostrados os valores médios de concentração para cada variável, TC, IC e COD e no gráfico 5.1.3 são mostrados os três parâmetros juntos.

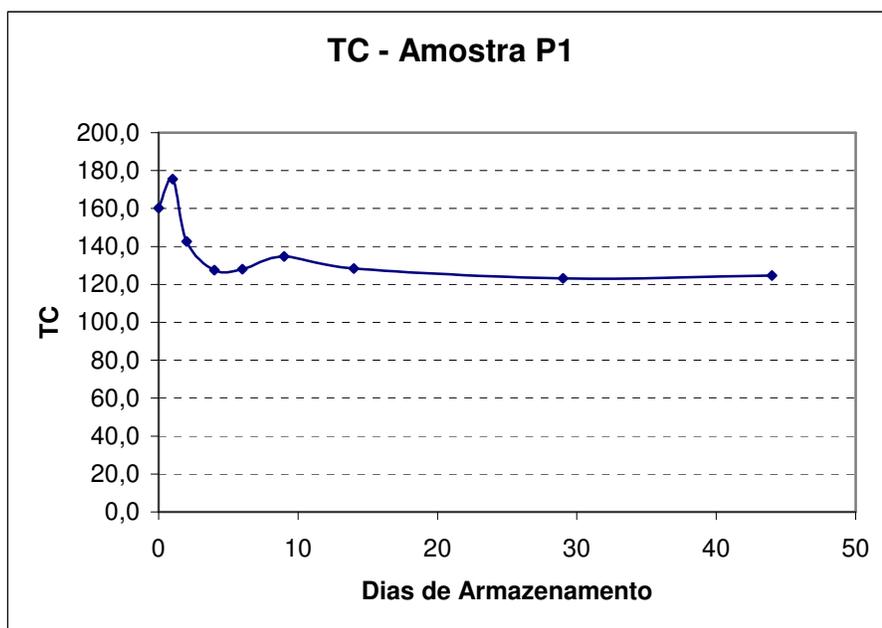


Figura 5.1 : Variação dos valores de TC da amostra E-P1 em função do tempo de preservação amostra.

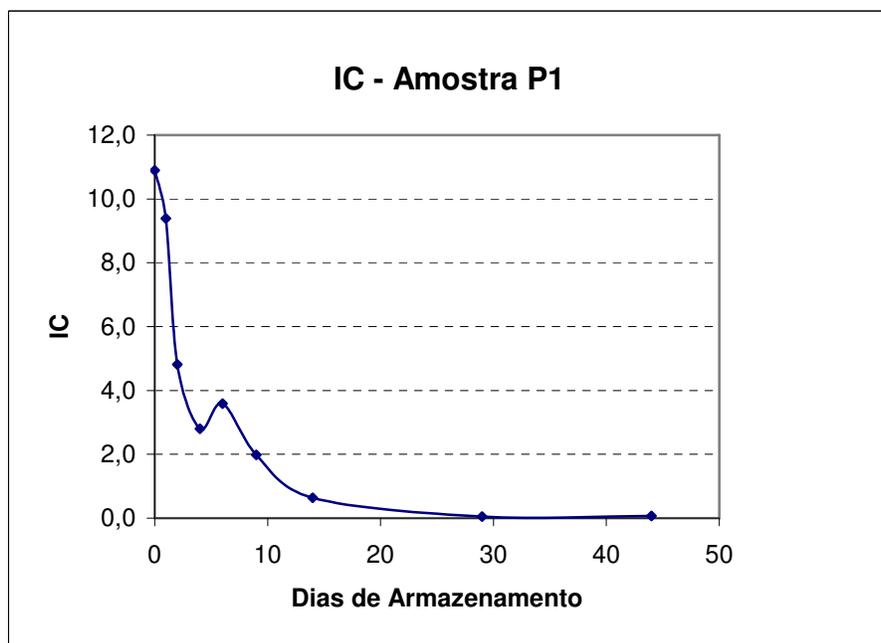


Figura 5.1.1 : Variação dos valores de IC da amostra E-P1 em função do tempo de preservação da amostra.

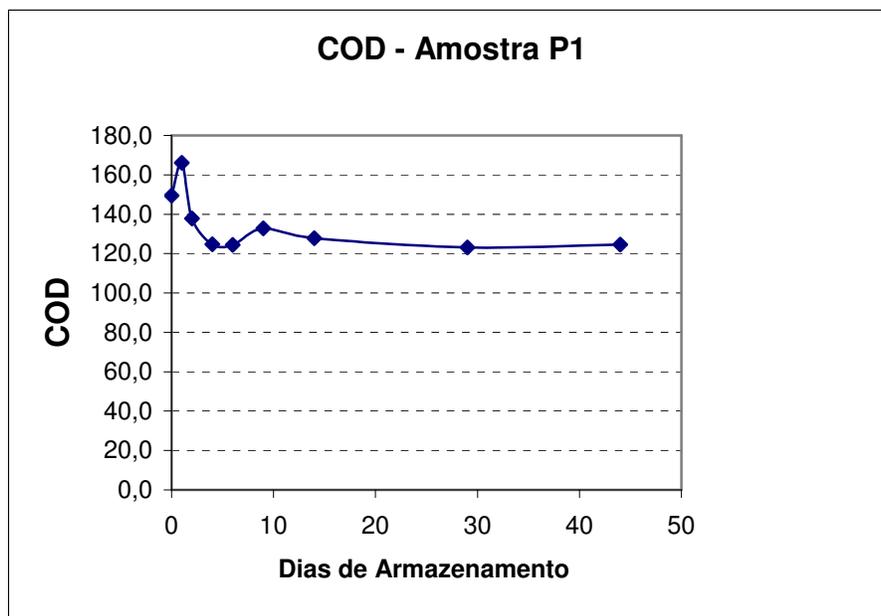


Figura 5.1.2 : Variação dos valores de COD da amostra E-P1 em função do tempo de preservação da amostra.

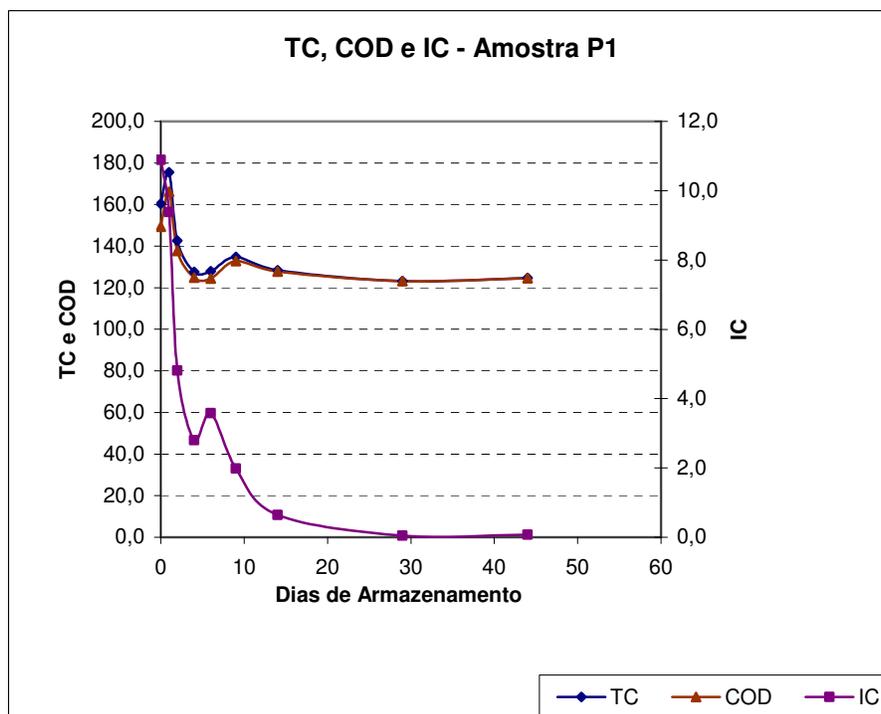


Figura 5.1.3 : Variação dos valores de TC, IC e COD da amostra E-P1, em função do tempo de preservação da amostra.

Os dados apresentados nesses gráficos sugerem que ocorre uma diminuição dos valores de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico dissolvido em função do tempo de armazenamento, sendo que o decréscimo desses valores pode ser justificado pela reorganização das moléculas ou polímeros. Talvez pela desestabilização de colóides ou mesmo pelo rearranjo de moléculas e mudança de partição da fase dissolvida para sólido. Mecanismo esse irreversível com a temperatura, o que pode ser observado nos frascos das amostras

5.3.1 - Amostra E-P1' - Amostra Pontual da Entrada da ETE acidificada combinada com cloreto de mercúrio.

Na Tabela 5.3 são mostrados os valores de TC, IC e COD de amostras, oriundas da Entrada da Estação de Tratamento de Efluentes - CSJ, com amostras preservadas com ácido fosfórico e cloreto de mercúrio.

Tabela 5.3 : Monitoramento dos valores de concentrações de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta E-P1'

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	160,3	10,9	149,4
	160,3	10,9	149,4
	160,3	10,9	149,4
Média	160,3	10,9	149,4
1	149,3	6,0	143,3
	149,3	6,0	143,3
	149,3	6,0	143,3
Média	149,3	6,0	143,3
2	140,9	4,4	136,5
	140,9	4,4	136,5
	140,9	4,4	136,5
Média	140,9	4,4	136,5
4	129,0	1,8	127,2
	129,0	1,8	127,2
	129,0	1,8	127,2
Média	129,0	1,8	127,2
6	127,0	1,9	125,1
	127,0	1,9	125,1
	127,0	1,9	125,1
Média	127,0	1,9	125,1
9	141,9	3,7	138,2
	162,5	1,1	161,4
	134,7	2,2	132,5
Média	146,4	2,3	144,1
14	128,6	1,2	127,4
	126,1	0,7	125,4
	126,9	0,4	126,5
Média	127,2	0,8	126,4
29	121,8	0,0	121,8
	121,2	0,0	121,2
	122,0	0,0	122,0
Média	121,7	0,0	121,7
44	122,3	-0,1	122,4
	123,0	0,0	123,0
	122,8	-0,1	122,9
Média	122,7	0,0	122,7

Na Tabela 5.3.1 são mostrados os valores médios de concentrações de TC, IC e COD, de amostras oriundas da Entrada da ETE - Jundiá, preservadas com ácido fosfórico e cloreto de mercúrio.

Tabela 5.3.1 : Tabela de dados resultante das médias dos valores de TC, IC e COD do Ponto de Coleta E-P1'

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	160,3	10,9	149,4
1	149,3	6,0	143,3
2	140,9	4,4	136,5
4	129,0	1,8	127,2
6	127,0	1,9	125,1
9	146,4	2,3	144,1
14	127,2	0,8	126,4
29	121,7	0,0	121,7
44	122,7	0,0	122,7
Média Geral	137,7	3,5	134,2

- A análise do resultado do nível de significância obtido da comparação entre o valor médio das análises de COD do primeiro dia até o **quarto** dia foi de **p = 0,11923**, tendo como base de comparação o nível de significância **p = 0,05** (valor fixo padrão de comparação para todas as análises), verifica-se que o valor obtido da comparação é superior ao valor de nível de significância 0,05, indicando portanto, que essa amostra não apresenta variação significativa até o **quarto** dia de preservação. O valor médio de COD do primeiro dia amostra quando comparado ao **sexto**, tem-se como resultado o valor de **p = 0,0474** que é menor que 0,05, o que significa dizer que esta amostra apresenta variação significativa a partir desse dia, então o processo de preservação dessa amostra se mostra válido até **quatro** dias de estocagem nas condições do experimento.

Nas Figuras 5.2, 5.2.1, e 5.2.2 são mostrados os valores médios de concentração para cada variável, TC, IC e COD e no Gráfico 5.2.3 são mostrados os três parâmetros juntos.

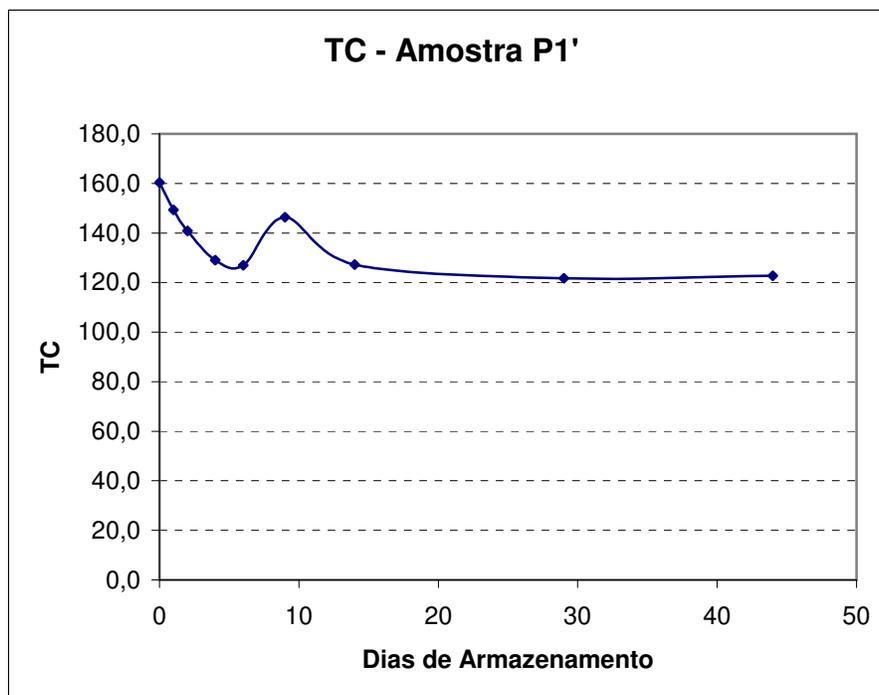


Figura 5.2 : Variação dos valores de TC da amostra E-P1' em função do tempo de preservação da amostra da amostra.

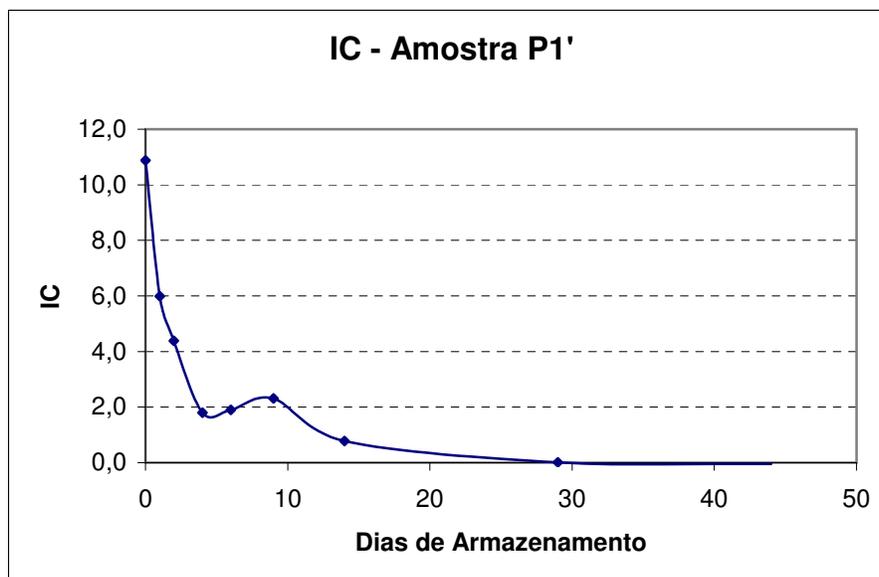


Figura 5.2.1 : Variação dos valores de IC da amostra E-P'1, em função do tempo de preservação da amostra.

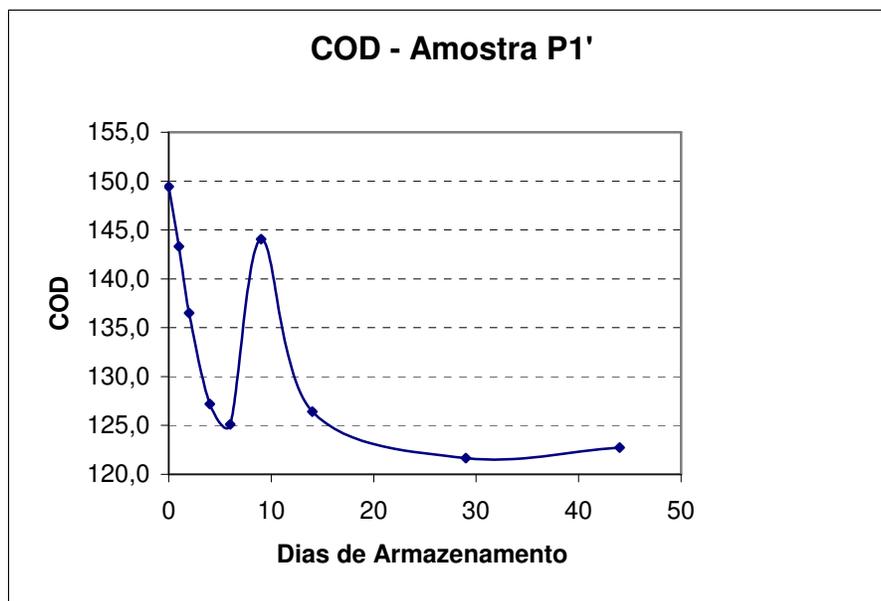


Figura 5.2.2 : Variação dos valores de COD da amostra E-P1', em função do tempo de preservação.

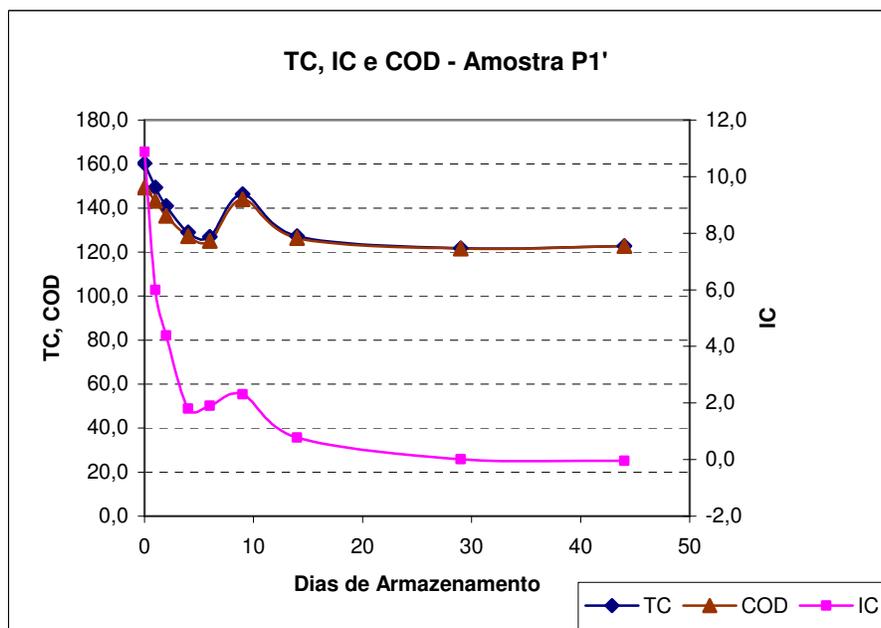


Figura 5.2.3 : Variação dos valores de TC, IC e COD da amostra E-P1', em função do tempo de preservação da amostra.

À seguir serão mostrados os resultados comparativos entre os métodos de preservação de amostras de efluentes para análise de COD na Tabela 5.3.2 e na Figura 5.2.4.

Tabela 5.3.2: Tabela de comparação dos valores de COD da amostra EP1/P1'.

AMOSTRA EP1/P1'	COD H ⁺	COD H ⁺ /Hg ²⁺
0	149,4	149,4
1	166,1	143,3
2	137,8	136,5
4	124,8	127,2
6	124,4	125,1
9	132,8	144,1
14	127,8	126,4
29	123,2	121,7
44	124,6	122,7
Média Geral	134,5	134,2

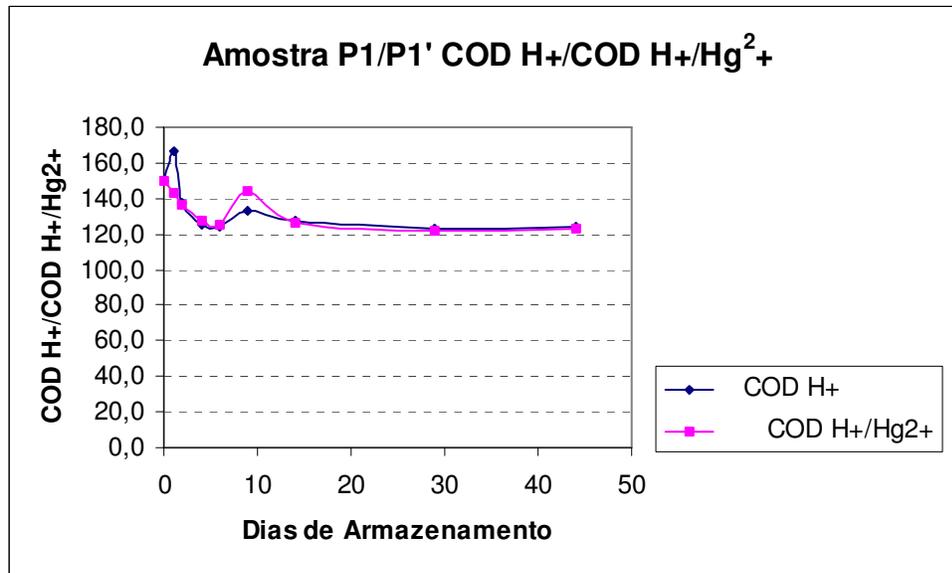


Figura 5.2.4 : Gráfico de comparação de valores entre os métodos de preservação da amostra acidificada e acidificada combinada com cloreto de mercúrio do ponto EP1/EP1'

Comparando-se os gráficos entre a amostra preservada com ácido e preservada com ácido combinado com cloreto de mercúrio na concentração de 10 mgL⁻¹, pode-se

concluir que a acidificação é uma melhor preservação em relação à adição do cloreto de mercúrio, devido às curvas se comportarem de forma muito semelhante

5.3.3 - Amostra E-P2- Amostra Composta da Entrada da ETE acidificada.

Na Tabela 5.4 são mostrados os dados obtidos do monitoramento das análises de TC, IC e COD de amostras, oriundas da Entrada da Estação de Tratamento de Efluentes- CSJ, amostra composta, preservadas apenas com ácido fosfórico.

Tabela 5.4 : Monitoramento dos valores de concentrações de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta E-P2

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	186,6	40,4	146,2
	186,6	40,4	146,2
	186,6	40,4	146,2
Média	186,6	40,4	146,2
1	177,0	31,0	146,0
	177,3	32,4	144,9
	170,7	28,9	141,8
Média	175,0	30,8	144,2
2	167,3	27,2	140,1
	164,1	26,8	137,3
	161,0	22,6	138,4
Média	164,1	25,5	138,6
4	156,3	24,2	132,1
	154,1	22,7	131,4
	150,3	20,6	129,7
Média	153,6	22,5	131,1
6	153,4	22,7	130,7
	140,9	16,1	124,8
	144,1	14,3	129,9
Média	146,1	17,7	128,5
9	135,0	11,7	123,3
	142,8	15,1	127,7
	142,9	14,3	128,6
Média	140,2	13,7	126,5
14	128,8	2,3	126,5
	135,5	6,4	129,1
	130,1	3,7	126,4
Média	131,5	4,1	127,3
29	133,2	0,6	132,6
	129,8	0,0	129,8
	130,7	0,4	130,3
Média	131,2	0,3	130,9
44	131,2	0,1	131,1
	130,2	0,2	130,0
	129,0	0,0	129,0
Média	130,1	0,1	130,0

Na Tabela 5.4.1 são mostrados os valores médios de concentrações de TC, IC e COD, de amostras Compostas oriundas da Entrada da ETE - Jundiaí, preservadas apenas com ácido fosfórico.

Tabela 5.4.1: Dados Resultante Das Médias dos valores de TC, IC e COD do Ponto de Coleta E-P2

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	186,6	40,4	146,2
1	175,0	30,8	144,2
2	164,1	25,5	138,6
4	153,6	22,5	131,1
6	146,1	17,7	128,5
9	140,2	13,7	126,5
14	131,5	4,1	127,3
29	131,2	0,3	130,9
44	130,1	0,1	130,0
Média Geral	150,9	17,2	133,7

Aplicando-se o teste t de comparação de populações por meio da média de valores de COD, para a amostra pontual coletada na entrada da ETE, pode-se obter os seguintes valores de nível de significância (p) comparados ao período de preservação:

- O valor de **p = 0,07196** foi o resultado obtido da comparação aplicando o teste t entre o valor médio das análises de COD do primeiro dia até o **sexto** dia. Tendo como base de comparação o nível de significância **p = 0,05** (valor fixo padrão de comparação para todas as análises), verifica-se que o valor obtido da comparação é superior ao valor de nível de significância 0,05, indicando portanto, que essa amostra não apresenta variação significativa até o **sexto** dia de preservação. O valor médio de COD do primeiro dia amostra quando comparada ao **nono**, tem-se como resultado o valor de **p = 0,02885** que é menor que 0,05, o que significa dizer que esta amostra apresenta variação significativa a partir desse dia, então o processo de preservação dessa amostra se mostra válido até **seis** de preservação nas condições do experimento.

Nas Figuras 5.3, 5.3.1, e 5.3.2 são mostrados os valores médios de concentrações para cada variável, TC, IC e COD e na Figura 5.3.3 estão mostrados os três parâmetros juntos.

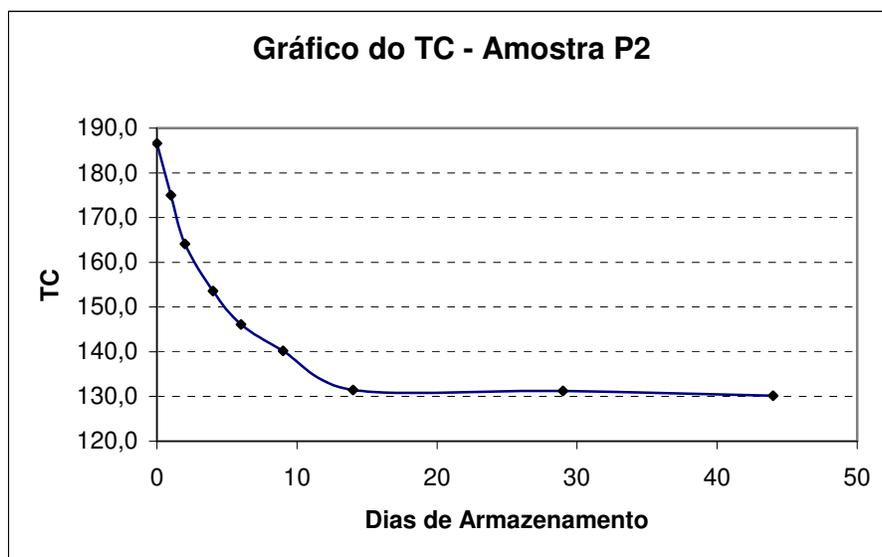


Figura 5.3 : Variação dos valores de TC da amostra C-P2, em função do tempo de preservação da amostra.

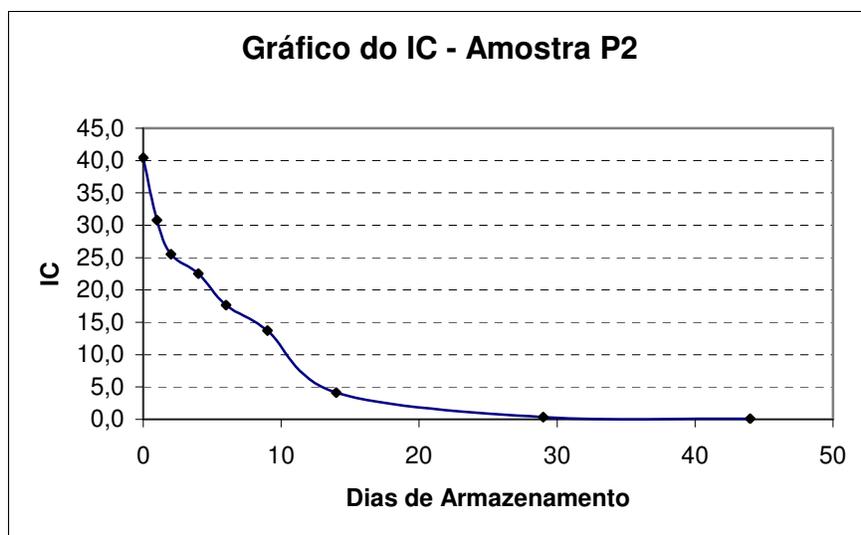


Figura 5.3.1 : Variação dos valores de IC da amostra CP2', em função do tempo de preservação da amostra.

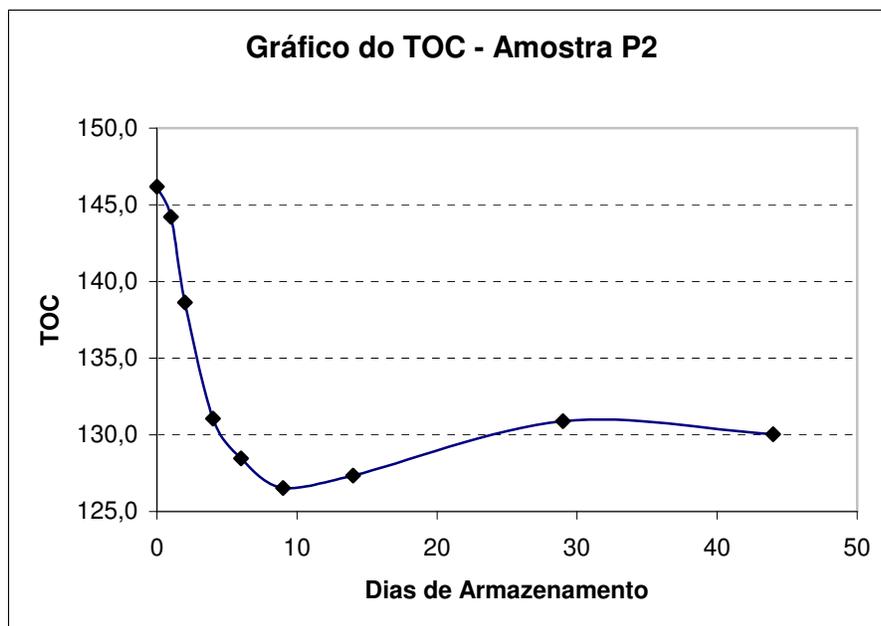


Figura 5.3.2 : Variação dos valores de COD da amostra CP2, em função do tempo de preservação da amostra.

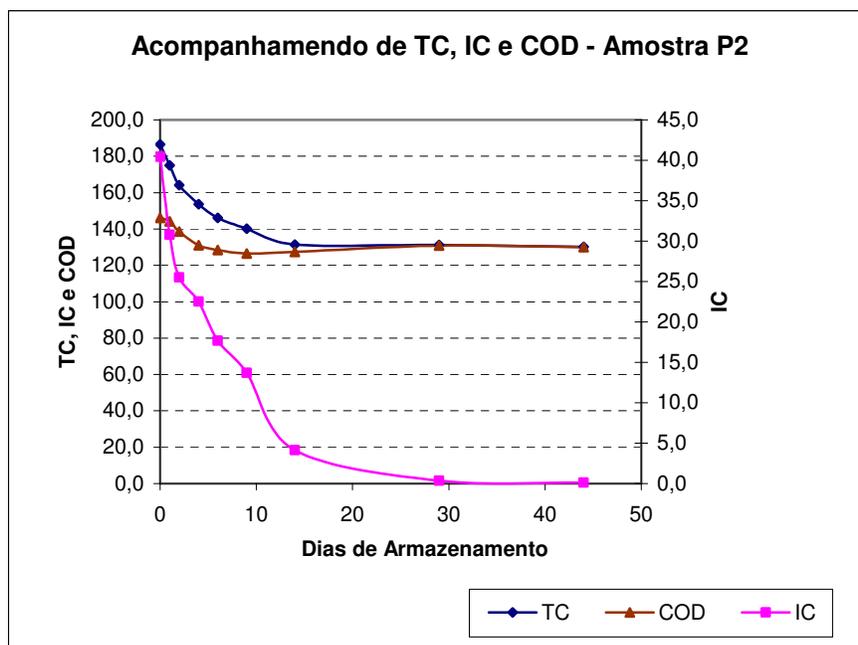


Figura 5.3.3 : Variação dos valores de TC, IC e COD da amostra CP2, em função do tempo de preservação da amostra.

Pelos dados apresentados sugere-se que ocorre uma diminuição dos valores de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico dissolvido em função do tempo de armazenamento, sendo o decréscimo desses valores justificados por processo físico de interação entre as moléculas.

5.3.4 - Amostra C-P2' - Amostra Composta da Entrada da ETE, acidificada combinada com cloreto de mercúrio.

Na Tabela 5.5 são mostrados os dados obtidos do monitoramento das concentrações de TC, IC e COD de amostras compostas, oriundas da Entrada da Estação de Tratamento de Efluentes-CSJ, preservadas com ácido fosfórico combinado com cloreto de mercúrio.

Tabela 5.5 : Dados resultante do monitoramento dos valores de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta C-P2'

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	186,6	40,4	146,2
	186,6	40,4	146,2
	186,6	40,4	146,2
Média	186,6	40,4	146,2
1	153,1	14,4	138,8
	155,9	17,4	138,6
	157,5	16,9	140,6
Média	155,5	16,2	139,3
2	150,8	12,4	138,4
	145,0	11,4	133,7
	145,0	10,3	134,7
Média	146,9	11,4	135,6
4	142,7	9,4	133,3
	139,2	9,8	129,5
	137,1	9,2	127,9
Média	139,7	9,5	130,2
6	132,8	5,3	127,5
	133,9	6,3	127,6
	136,2	6,9	129,3
Média	134,3	6,1	128,2
9	133,1	4,1	129,0
	142,8	5,4	137,4
	133,9	6,7	127,2
Média	136,6	5,4	131,2
14	130,3	1,7	128,6
	133,8	1,9	131,9
	132,7	0,1	132,6
Média	132,3	1,2	131,0
29	130,1	0,0	130,1
	129,2	0,2	129,0
	130,3	0,1	130,2
Média	129,9	0,1	129,7
44	129,6	0,0	129,6
	128,7	0,0	128,7
	130,0	0,1	129,9
Média	129,4	0,0	129,4

Na Tabela 5.5.1 mostra os valores médios de concentrações obtidos no monitoramento de TC, IC e COD de amostras compostas, oriundas da Entrada da ETE-Jundiaí, preservadas com ácido fosfórico combinado com cloreto de mercúrio.

Tabela 5.5.1 : Dados Resultante Das Médias dos valores de TC, IC e COD do Ponto de Coleta C-P2'

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	186,6	40,4	146,2
1	155,5	16,2	139,3
2	146,9	11,4	135,6
4	139,7	9,5	130,2
6	134,3	6,1	128,2
9	136,6	5,4	131,2
14	132,3	1,2	131,0
29	129,9	0,1	129,7
44	129,4	0,0	129,4
Média Geral	143,5	10,0	133,4

Aplicando-se o teste t de comparação de populações por meio da média de valores de COD, para a amostra pontual coletada na entrada da ETE, pode-se obter os seguintes valores de nível de significância (p) comparados ao período de preservação:

- **p = 0,08824**: Resultado obtido da comparação entre o valor médio das análises de COD do primeiro dia até o **quarto** dia. Tendo como base de comparação o nível de significância **p = 0,05** (valor fixo padrão de comparação para todas as análises), verifica-se que o valor obtido da comparação é superior ao valor de nível de significância 0,05, indicando portanto, que essa amostra não apresenta variação significativa até o **quarto** dia de preservação. O valor médio de COD do primeiro dia amostra quando comparada ao **sexto**, tem-se como resultado o valor de **p = 0,03346** que é menor que 0,05, o que significa dizer que esta amostra apresenta variação significativa a partir desse dia, então o processo de preservação dessa amostra se mostra válido até **quatro** dias de preservação nas condições do experimento.

Nas Figuras 5.4, 5.4.1, e 5.4.2 serão mostrados os valores de concentrações médios para cada variável, TC, IC e COD e na Figura 5.4.3 são mostrados os três parâmetros juntos.

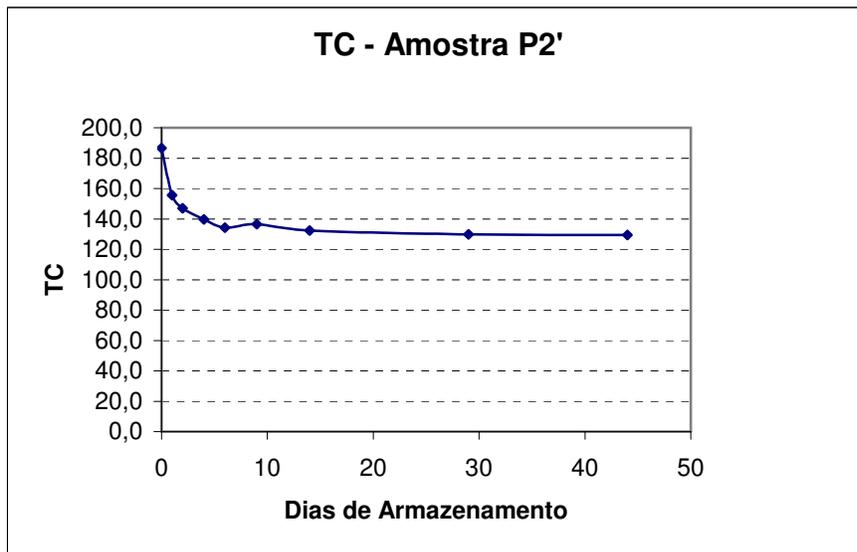


Figura 5.4 : Variação da concentração de TC com o tempo de armazenamento (Amostra CP2')

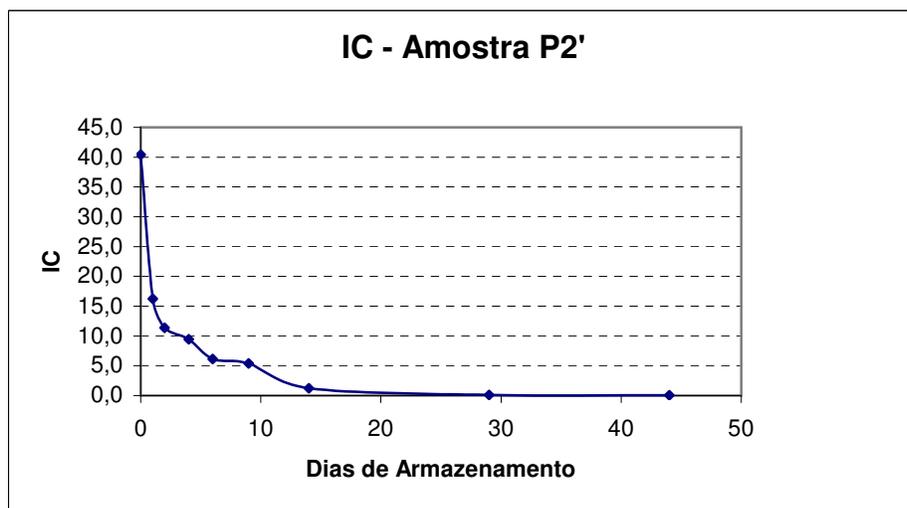


Figura 5.4.1 : Variação da concentração de IC com o tempo de armazenamento (Amostra CP2')

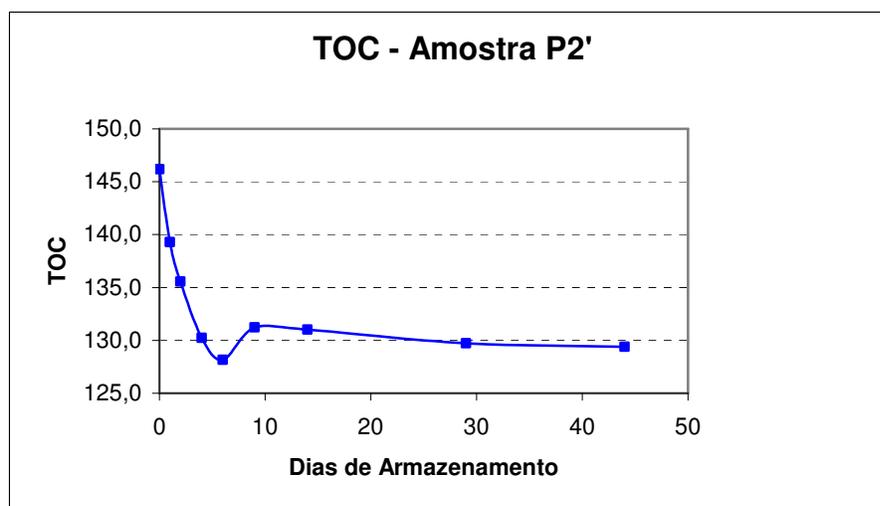


Figura 5.4.2 : Variação da concentração de TOC com o tempo de armazenamento (Amostra CP2')

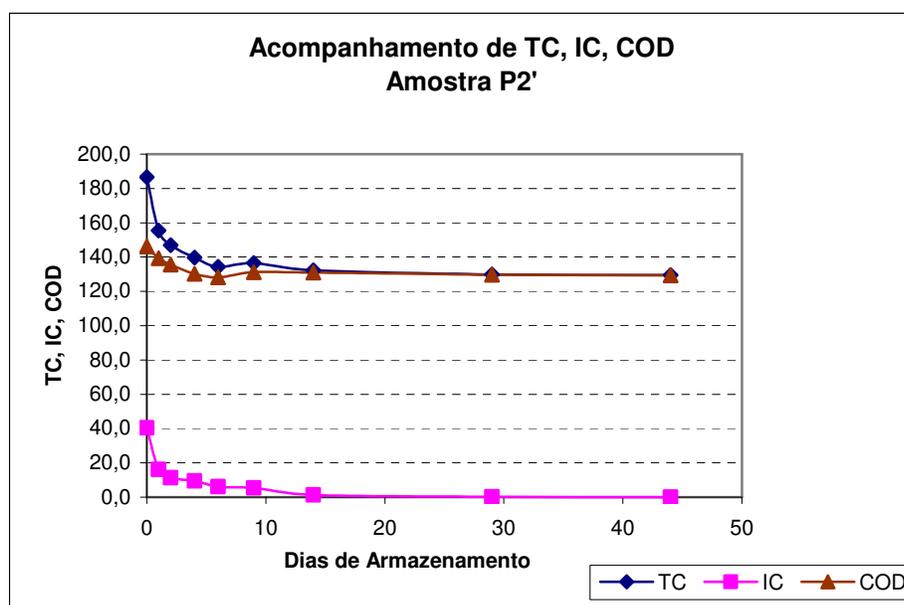


Figura 5.4.3 : Variação da concentração de TC, IC e COD com o tempo de armazenamento (Amostra CP2')

A seguir serão mostrados os resultados comparativos entre os métodos de preservação de amostras de efluentes para análise de COD (Tabela 5.5.2 e Figura 5.5.4).

Tabela 5.5.2 : Variação dos valores de concentração de COD da amostra P2 e da amostra P2'

AMOSTRA P2/P2'	COD H ⁺	COD H ⁺ /Hg ²⁺
0	146,2	146,2
1	144,2	139,3
2	138,6	135,6
4	131,1	130,2
6	128,5	128,2
9	126,5	131,2
14	127,3	131
29	130,9	129,7
44	130,0	129,4
Média Geral	133,7	133,4

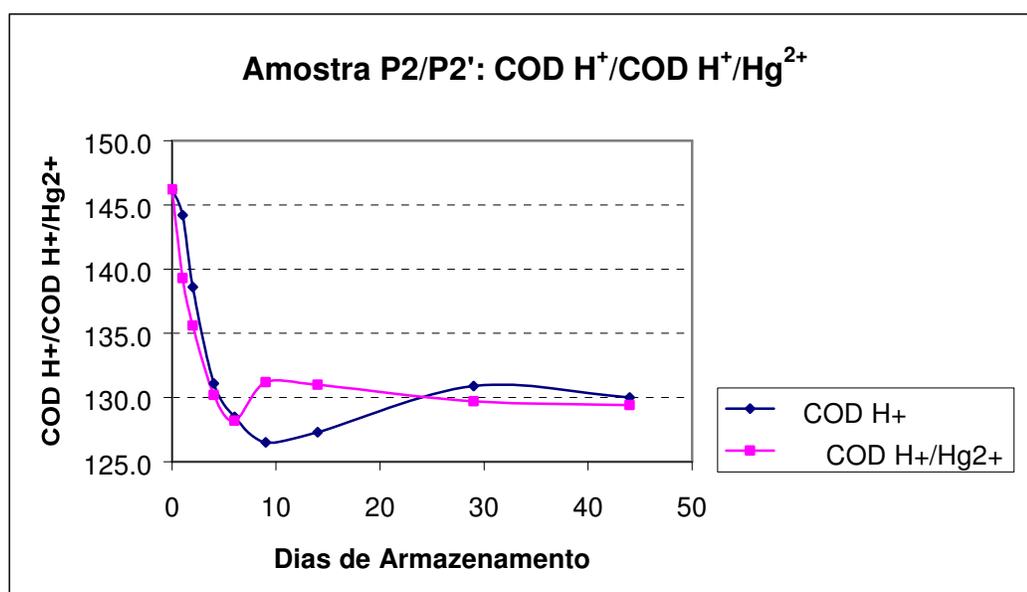


Figura 5.4.4: Comparação dos valores das concentrações de COD entre os métodos de preservação da amostra CP2/CP2'

Pela comparação entre os gráficos da amostra preservada com ácido e preservada com ácido combinado com cloreto de mercúrio na concentração de 10 mgL^{-1} , pode-se concluir que a acidificação é uma melhor preservação em relação à adição do cloreto de mercúrio, devido às curvas se comportarem de forma muito semelhante, o que é bastante vantajoso pois evitaria o uso do mercúrio como preservante dada a sua toxicidade.

5.3.5 - Amostra L-P3 - Amostra da Lagoa de Aeração da ETE acidificada.

Na Tabela 5.6 são mostrados os dados obtidos no monitoramento das concentrações de TC, IC e COD de amostras, oriundas da Lagoa de Aeração da ETE-CSJ, preservadas com ácido fosfórico.

Tabela 5.6 :Dados resultante do monitoramento dos valores de concentrações de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta L-P3

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	87,4	23,3	64,1
	87,4	23,3	64,1
	87,4	23,3	64,1
Média	87,4	23,3	64,1
1	75,3	15,0	60,3
	78,0	16,3	61,7
	76,7	16,1	60,7
Média	76,7	15,8	60,9
2	77,1	16,0	61,1
	74,6	12,0	62,6
	75,1	12,8	62,3
Média	75,6	13,6	62,0
4	76,6	16,0	60,5
	70,7	8,5	62,2
	74,8	13,5	61,3
Média	74,0	12,7	61,3
6	74,2	15,1	59,1
	71,3	10,2	61,1
	70,9	9,4	61,5
Média	72,1	11,6	60,6
9	66,5	9,5	57,0
	71,7	13,8	58,0
	68,4	10,0	58,4
Média	68,9	11,1	57,8
14	61,9	1,8	60,2
	65,4	2,7	62,7
	67,1	6,4	60,7
Média	64,8	3,6	61,2
29	58,5	0,3	58,2
	60,1	0,0	60,1
	59,7	1,3	58,4
Média	59,4	0,5	58,9
44	59,6	0,2	59,4
	60,1	0,1	60,0
	62,2	0,2	62,0
Média	60,6	0,2	60,5

Na Tabela 5.6.1 são mostrados os valores médios obtidos no monitoramento das concentrações de TC, IC e COD, de amostras da lagoa de aeração da ETE - Jundiaí, preservadas com ácido fosfórico.

Tabela 5.6.1 : Dados resultante das médias dos valores de concentrações de TC, IC e COD do Ponto de Coleta L-P3

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	87,4	23,3	64,1
1	76,7	15,8	60,9
2	75,6	13,6	62,0
4	74,0	12,7	61,3
6	72,1	11,6	60,6
9	68,9	11,1	57,8
14	64,8	3,6	61,2
29	59,4	0,5	58,9
44	60,6	0,2	60,5
Média Geral	71,1	10,3	60,8

Aplicando-se o teste t de comparação de populações por meio da média de valores de COD, para a amostra pontual coletada na entrada da ETE, pode-se obter os seguintes valores de nível de significância (p) comparados ao período de preservação:

- **p = 0,06548**: Resultado obtido da comparação entre o valor médio das análises de COD do primeiro dia até o **quarto** dia. Tendo como base de comparação o nível de significância **p = 0,05** (valor fixo padrão de comparação para todas as análises), verifica-se que o valor obtido da comparação é superior ao valor de nível de significância 0,05, indicando portanto, que essa amostra não apresenta variação significativa até o **quarto** dia de preservação. O valor médio de COD do primeiro dia amostra quando comparada ao **sexto**, tem-se como resultado o valor de **p = 0,02068** que é menor que 0,05, o que significa que esta amostra apresenta variação significativa a partir desse dia, então o processo de preservação dessa amostra se mostra válido até **quatro** dias de preservação nas condições do experimento.

Nas Figuras 5.5, 5.5.1, e 5.5.2 são mostrados os valores de concentrações médios para cada variável, TC, IC e COD e na Figura 5.5.3 estão mostrados os três parâmetros juntos.

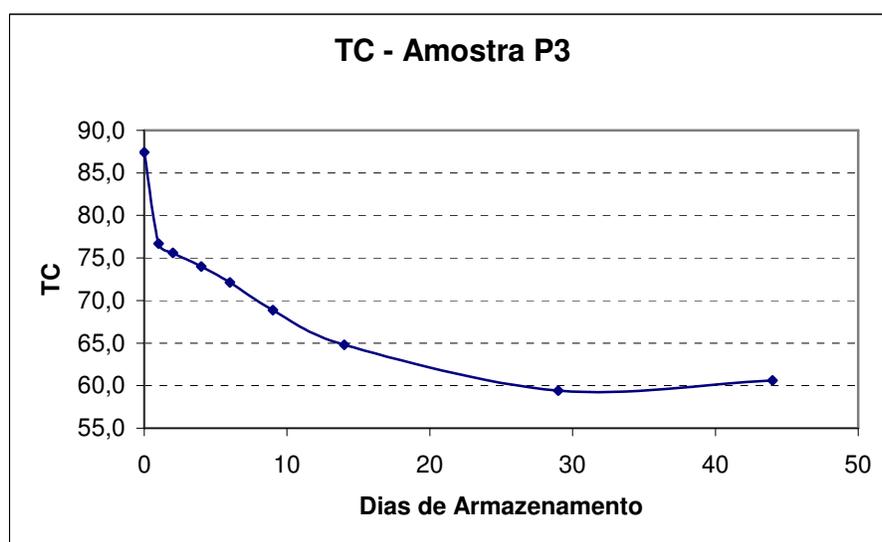


Figura 5.5 : Variação da concentração de TC com o tempo de armazenamento (Amostra L-P3)

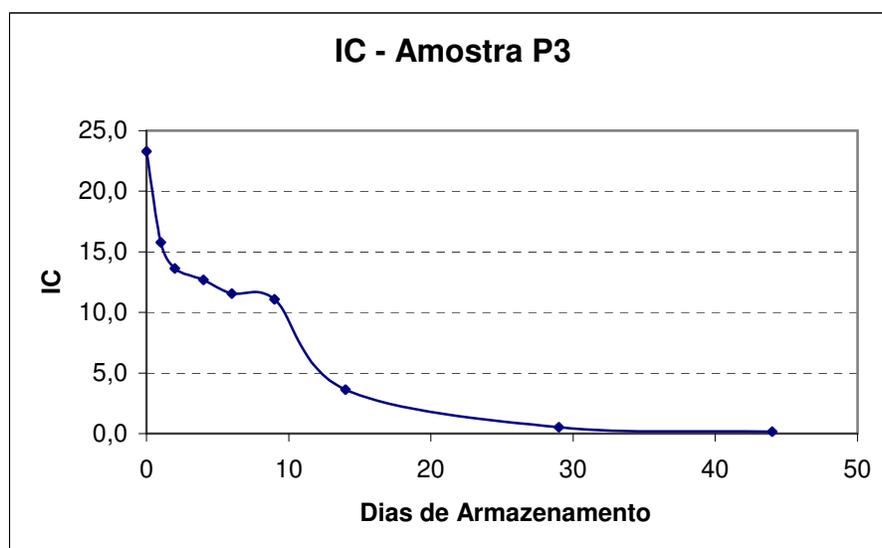


Figura 5.5.1 : Variação da concentração de IC com o tempo de armazenamento (Amostra L-P3)

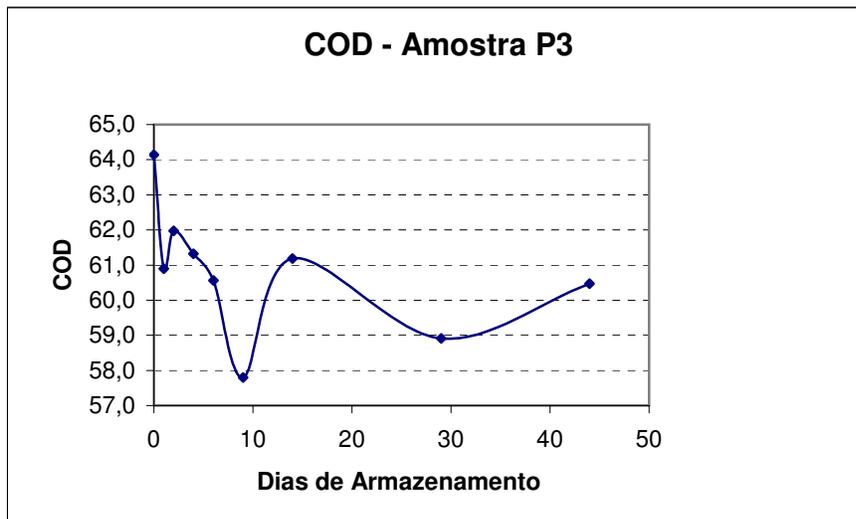


Figura 5.5.2 - Gráfico de valores de COD da amostra L-P3

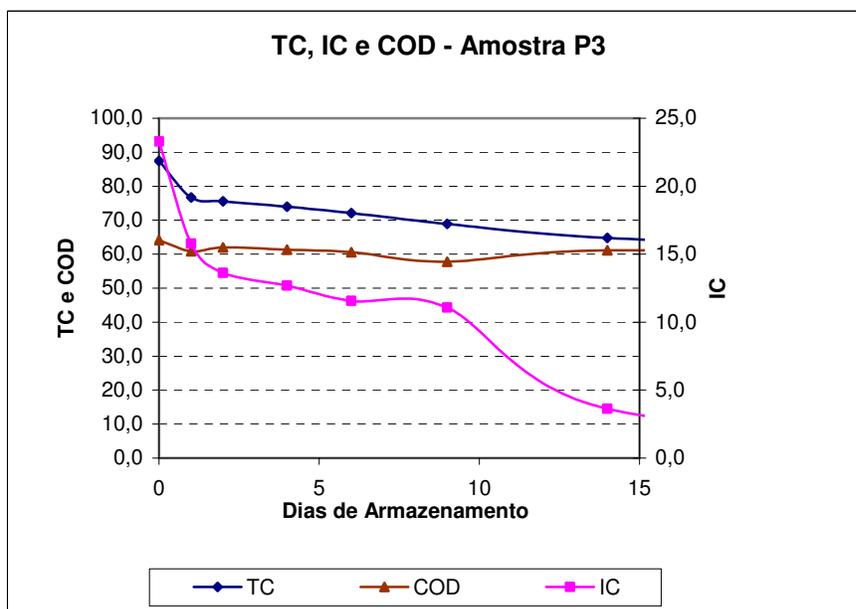


Figura 5.5.3 - Variação da concentração de TC, IC e COD com o tempo de armazenamento (Amostra L-P3)

Nestes gráficos mostram a ocorrência da diminuição dos valores de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico dissolvido em função do tempo de armazenamento, sendo portanto justificados por fatores físicos de interação entre as moléculas presentes no sistema fechado.

5.3.6 - Amostra L-P3' - Amostra da Lagoa de Aeração da ETE, acidificada combinado com cloreto de mercúrio.

Na Tabela 5.7 são mostrados dados do monitoramento da concentração de TC, IC e COD de amostras oriundas da Lagoa de Aeração da ETE - Jundiaí, preservadas com ácido fosfórico combinado com cloreto de mercúrio.

Tabela 5.7 : Dados resultantes do monitoramento dos valores de concentração de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta L-P3'

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	87,4	23,3	64,1
	87,4	23,3	64,1
	87,4	23,3	64,1
Média	87,4	23,3	64,1
1	68,0	6,3	61,7
	69,4	6,7	62,7
	68,7	6,8	61,9
Média	68,7	6,6	62,1
2	68,7	6,1	62,6
	68,2	6,1	62,1
	67,9	5,8	62,0
Média	68,2	6,0	62,2
4	66,8	4,3	62,6
	66,7	4,5	62,2
	66,4	3,8	62,6
Média	66,7	4,2	62,5
6	66,8	5,0	61,7
	63,9	2,4	61,5
	64,2	1,6	62,6
Média	65,0	3,0	62,0
9	64,9	4,7	60,2
	63,6	3,5	60,1
	62,4	1,5	60,8
Média	63,6	3,2	60,4
14	62,0	0,8	61,2
	63,6	2,2	61,4
	62,4	1,3	61,0
Média	62,6	1,4	61,2
29	57,1	0,3	56,8
	58,3	0,4	57,9
	57,6	0,1	57,5
Média	57,6	0,3	57,4
44	60,1	0,4	59,7
	60,1	0,5	59,6
	59,8	0,1	59,7
Média	60,0	0,3	59,7

Na Tabela 5.7.1 são mostrados os valores médios de concentração obtidos no monitoramento de TC, IC e COD de amostras da Lagoa de Aeração da ETE-Jundiaí, preservadas com ácido fosfórico.

Tabela 5.7.1 : Dados resultantes das médias das concentrações de TC, IC e COD do Ponto de Coleta L-P3'

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	87,4	23,3	64,1
1	68,7	6,6	62,1
2	68,2	6,0	62,2
4	66,7	4,2	62,5
6	65,0	3,0	62,0
9	63,6	3,2	60,4
14	62,6	1,4	61,2
29	57,6	0,3	57,4
44	60,0	0,3	59,7
Média Geral	66,7	5,4	61,3

Aplicando-se o teste t de comparação de populações por meio da média de valores de COD, para a amostra pontual coletada na entrada da ETE, pode-se obter os seguintes valores de nível de significância (p) comparados ao período de preservação:

- **p = 0,06004**: Resultado obtido da comparação entre o valor médio das análises de COD do primeiro dia até o **quarto** dia. Tendo como base de comparação o nível de significância **p = 0,05** (valor fixo padrão de comparação para todas as análises), verifica-se que o valor obtido da comparação é superior ao valor de nível de significância 0,05, indicando portanto, que essa amostra não apresenta variação significativa até o **quarto** dia de preservação. O valor médio de COD do primeiro dia amostra quando comparada ao **sexto**, tem-se como resultado o valor de **p = 0,01745** que é menor que 0,05, o que significa que esta amostra apresenta variação significativa a partir desse dia, então o processo de preservação dessa amostra se mostra válido até **quatro** dias de preservação nas condições do experimento.

Nas Figuras 5.6, 5.6.1, e 5.6.2 serão mostrados o monitoramento dos valores de concentrações médios para cada variável, TC, IC e COD e na Figura 5.6.3 são monitorados os três parâmetros juntos.

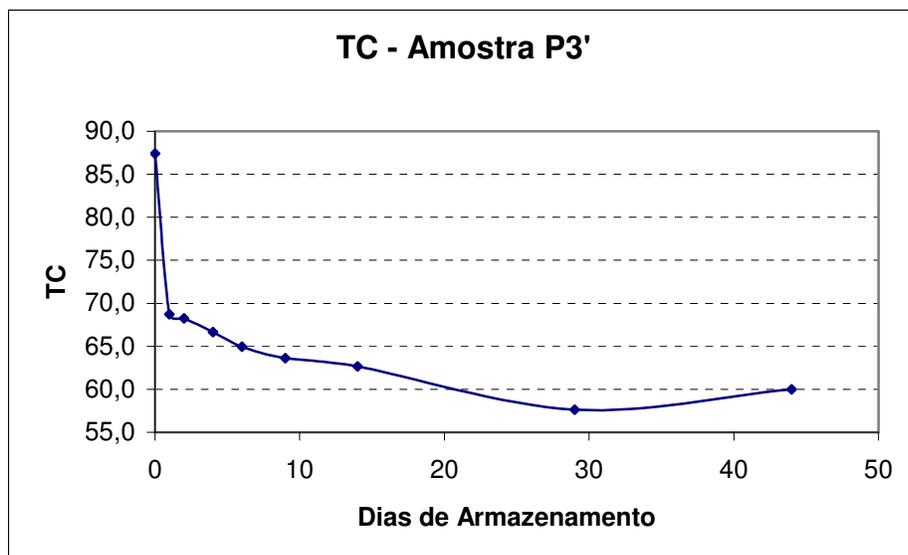


Figura 5.6 : Variação da concentração de TC com o tempo de armazenamento (Amostra L-P3')

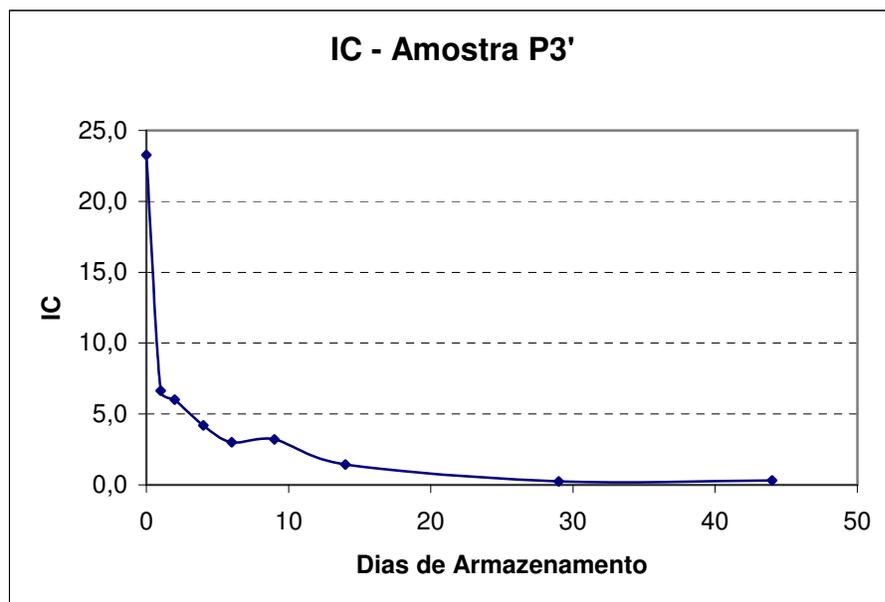


Figura 5.6.1 : Variação da concentração de IC com o tempo de armazenamento (Amostra L-P3')

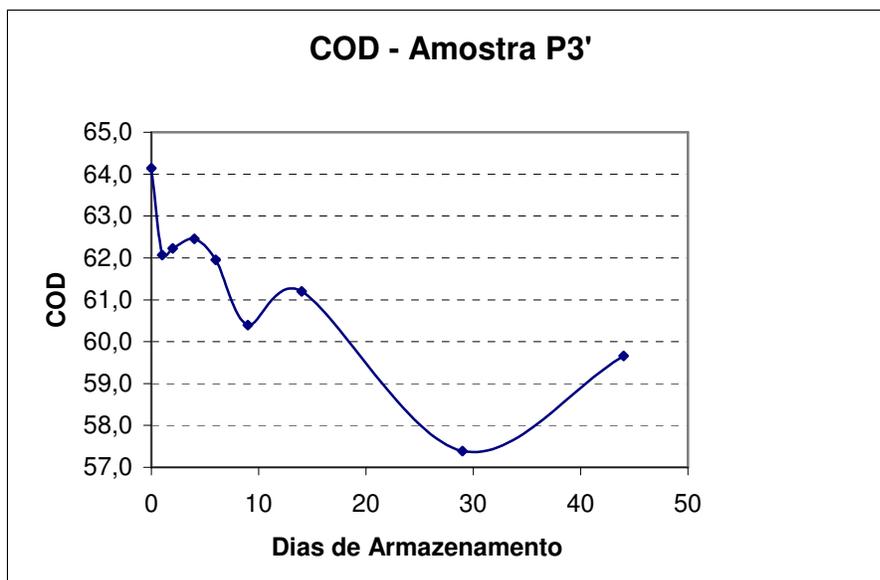


Figura 5.6.2 : Variação da concentração de COD com o tempo de armazenamento (Amostra L-P3')

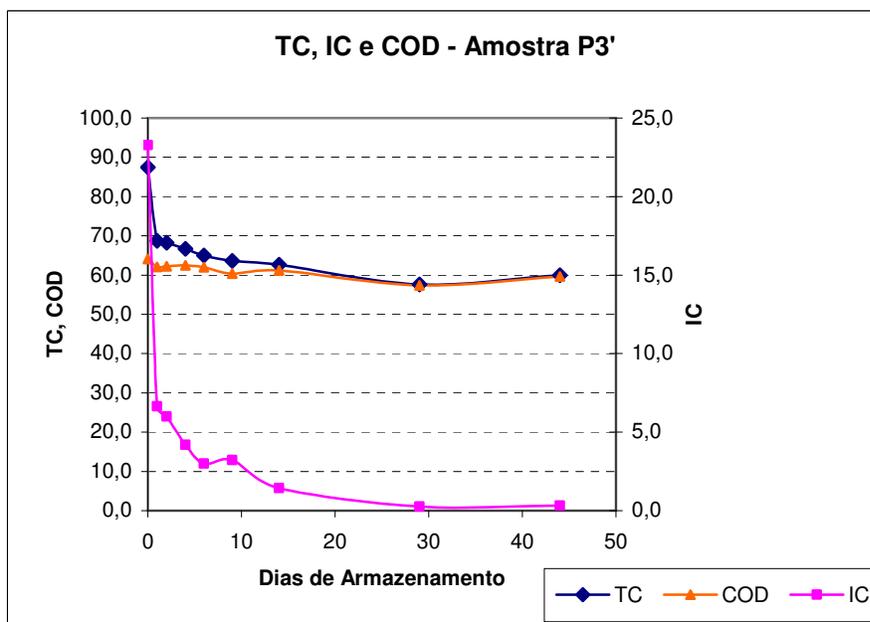


Figura 5.6.3 : Variação da concentração de TC, IC e COD com o tempo de armazenamento (Amostra L-P3')

Os dados apresentados nesses gráficos sugerem que ocorre uma diminuição dos valores de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico dissolvido em

função do tempo de armazenamento, sendo que o decréscimo desses valores pode ser justificado pela reorganização das moléculas.

A seguir serão mostrados os resultados comparativos entre os métodos de preservação de amostras de efluentes para análise de COD na Tabela 5.7.2 e na Figura 5.6.4.

Tabela 5.7.2: Dados resultantes da comparação dos valores de concentração de COD das amostras LP3/LP3'.

AMOSTRA	COD (H ⁺)	COD (H ⁺ /Hg ²⁺)
0	64,1	64,1
1	60,9	62,1
2	62,0	62,2
4	61,3	62,5
6	60,6	62,0
9	57,8	60,4
14	61,2	61,2
29	58,9	57,4
44	60,5	59,7
Média Geral	60,8	61,3

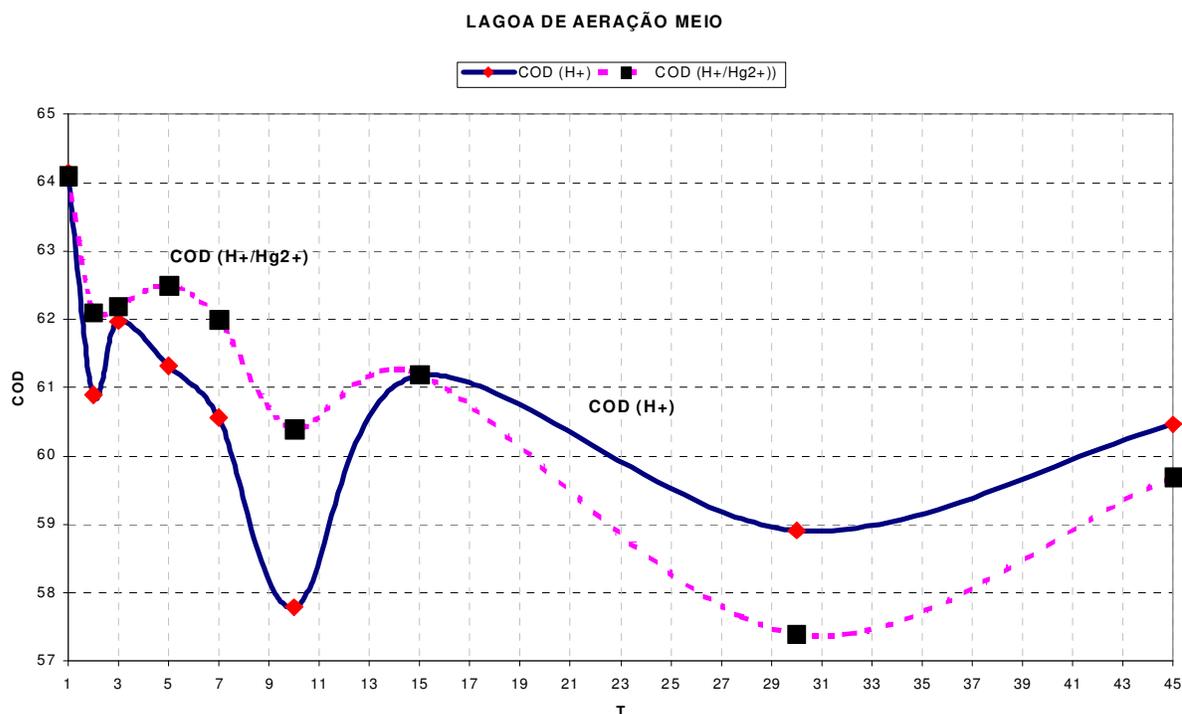


Figura 5.6.4 : Variação da concentração de COD com o tempo de armazenamento da (Amostra LP3/LP3').

As curvas de concentrações de COD entre a amostra preservada com ácido fosfórico e preservada com ácido combinado com cloreto de mercúrio na concentração de 10 mgL^{-1} apresentam uma diferença na forma de preservação.

Observa-se que até o décimo quinto dia a amostra preservada com cloreto de mercúrio tem um decaimento de concentração menor que com o ácido apenas e a partir desse dia o decaimento é maior para a amostra preservada com ácido fosfórico combinado com cloreto de mercúrio. Apesar dessa diferença pode-se concluir que somente a acidificação, nessas condições, é uma melhor preservação em relação à adição do cloreto de mercúrio, devido às curvas se comportarem de forma muito semelhante.

5.3.7 - Amostra SP4 - Amostra da Lagoa de Decantação da ETE acidificada.

Na Tabela 5.8 são mostrados os dados obtidos do monitoramento das análises de TC, IC e COD de amostras, oriundas da Lagoa de Decantação da ETE-Jundiaí, de amostras preservadas com ácido fosfórico.

Tabela 5.8 : Dados resultantes do monitoramento dos valores de concentração de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta SP4

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	91,2	28,7	62,4
	91,2	28,7	62,4
	91,2	28,7	62,4
Média	91,2	28,7	62,4
1	89,3	23,1	66,2
	90,9	31,5	59,5
	83,5	23,2	60,4
Média	87,9	25,9	62,0
2	75,2	19,0	56,1
	74,8	16,6	58,2
	75,9	21,2	54,8
Média	75,3	18,9	56,4
4	68,7	18,4	50,3
	69,2	15,2	54,0
	78,1	23,1	55,1
Média	72,0	18,9	53,1
6	61,0	8,3	52,7
	66,1	14,0	52,1
	67,0	14,9	52,2
Média	64,7	12,4	52,3
9	64,4	14,7	49,7
	64,9	13,4	51,5
	60,1	7,9	52,2
Média	63,1	12,0	51,1
14	51,4	1,6	49,9
	52,5	1,9	50,5
	50,6	1,4	49,1
Média	51,5	1,6	49,8
29	48,9	0,1	48,9
	49,3	0,1	49,2
	50,3	2,3	48,0
Média	49,5	0,8	48,7
44	49,9	0,2	49,7
	49,5	0,1	49,4
	46,6	0,3	46,3
Média	48,7	0,2	48,5

Na Tabela 5.8.1 são mostrados os valores de concentrações médios obtidos do monitoramento de TC, IC e COD, de amostras Saída da Lagoa de Decantação da ETE-Jundiaí, preservadas com ácido fosfórico.

Tabela 5.8.1 : Dados resultantes do monitoramento dos valores de concentrações médios de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta S-P4

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	91,2	28,7	62,4
1	87,9	25,9	62,0
2	75,3	18,9	56,4
4	72,0	18,9	53,1
6	64,7	12,4	52,3
9	63,1	12,0	51,1
14	51,5	1,6	49,8
29	49,5	0,8	48,7
44	48,7	0,2	48,5
Média Geral	69,4	14,9	54,5

Aplicando-se o teste t de comparação de populações por meio da média de valores de COD, para a amostra pontual coletada na entrada da ETE, pode-se obter os seguintes valores de nível de significância (p) comparados ao período de preservação:

- **p = 0,0734**: Resultado obtido da comparação entre o valor médio das análises de COD do primeiro dia até o **sexto** dia. Tendo como base de comparação o nível de significância **p = 0,05** (valor fixo padrão de comparação para todas as análises), verifica-se que o valor obtido da comparação é superior ao valor de nível de significância 0,05, indicando portanto, que essa amostra não apresenta variação significativa até o **sexto** dia de preservação. O valor médio de COD do primeiro dia amostra quando comparada ao **nono**, tem-se como resultado o valor de **p = 0,02828** que é menor que 0,05, o que significa que esta amostra apresenta variação significativa a partir desse dia, então o processo de preservação dessa amostra se mostra válido até **seis** dias de preservação nas condições do experimento.

Nas Figuras 5.7, 5.7.1, e 5.7.2 são mostrados os valores de concentrações médios para cada variável, TC, IC e COD e na Figura 5.7.3 são mostrados os três parâmetros juntos.

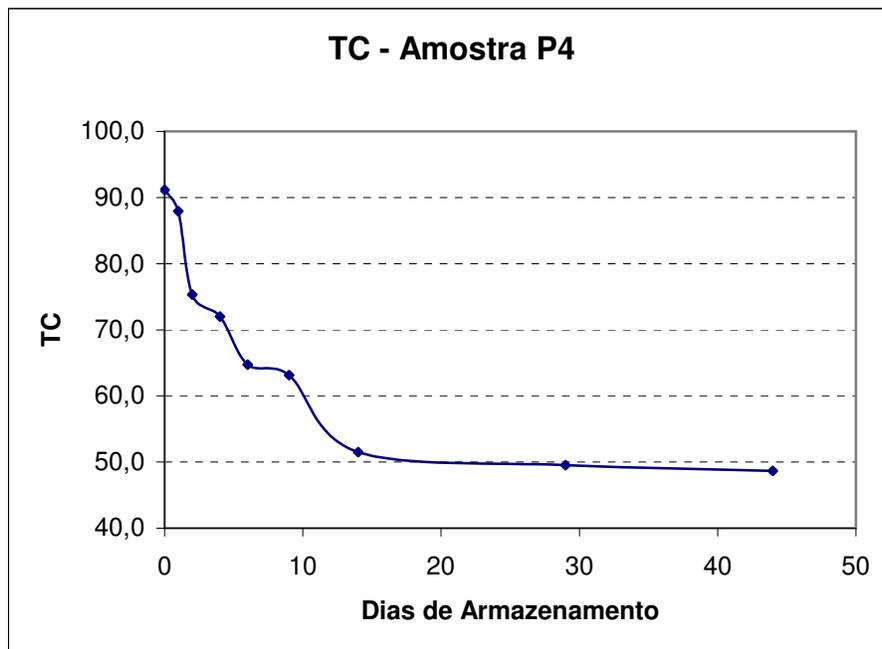


Figura 5.7 : Variação da concentração de TC com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4)

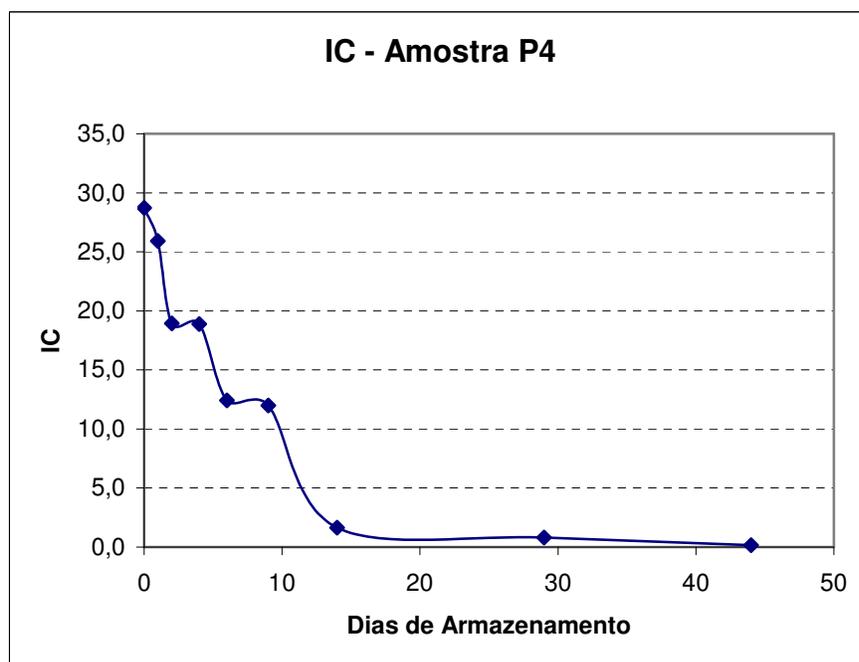


Figura 5.7.1 : Variação da concentração de IC e com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4)

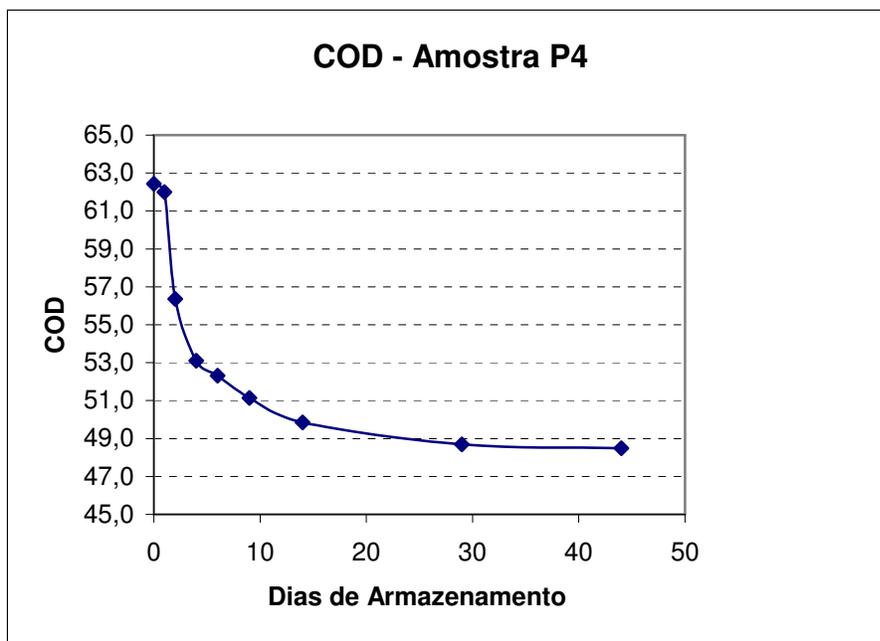


Figura 5.7.2 : Variação da concentração de COD com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4)

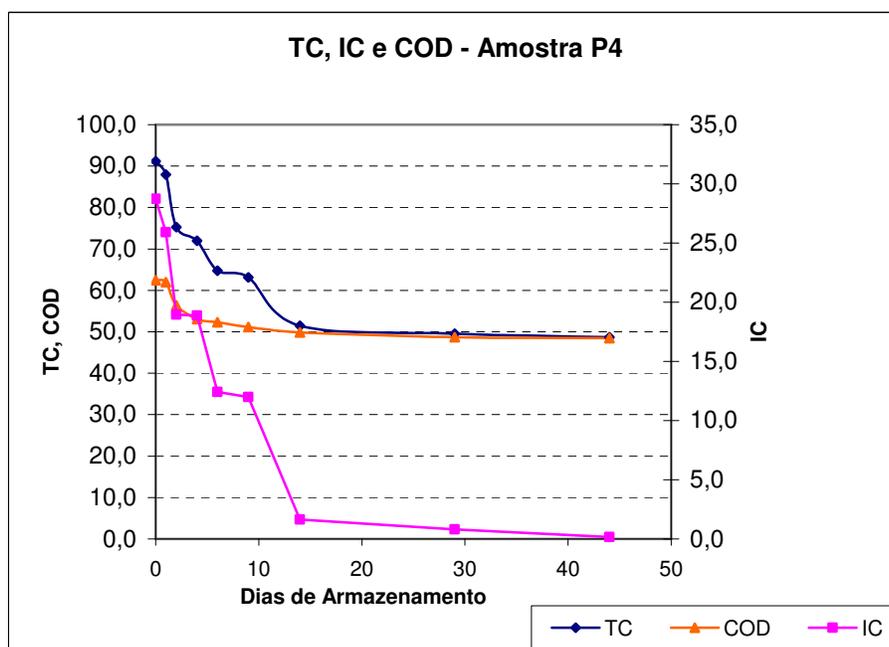


Figura 5.7.3 : Variação da concentração de TC, IC e COD com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4)

Esses gráficos demonstram a diminuição dos valores de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico dissolvido em função do tempo de preservação, a diminuição desses valores pode ser justificado pela reorganização das moléculas.

5.3.8 - Amostra SP4'- Amostra da Lagoa de Decantação da ETE Acidificada combinada com cloreto de mercúrio

Na Tabela 5.9 são mostrados os dados obtidos do monitoramento dos valores de TC, IC e COD de amostras, oriundas da Saída da Lagoa de Decantação da ETE-Jundiaí, de amostras preservadas com ácido fosfórico combinado com cloreto de mercúrio.

Tabela 5.9 : Dados resultantes do monitoramento dos valores de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta SP4'

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	91,2	28,7	62,4
	91,2	28,7	62,5
	91,2	28,7	62,5
Média	91,2	28,7	62,5
1	75,3	15,3	60,1
	73,4	14,2	59,2
	74,6	15,0	59,6
Média	74,5	14,8	59,6
2	72,8	18,8	54,0
	67,7	12,4	55,3
	63,3	8,6	54,7
Média	67,9	13,3	54,6
4	66,3	10,5	55,8
	68,0	15,4	52,6
	69,1	16,6	52,5
Média	67,8	14,2	53,6
6	63,4	11,3	52,2
	65,3	14,7	50,6
	64,2	12,1	52,1
Média	64,3	12,7	51,6
9	60,4	9,6	50,8
	58,4	8,9	49,5
	59,6	9,0	50,6
Média	59,5	9,1	50,3
14	61,4	10,7	50,6
	55,4	4,9	50,5
	55,5	5,0	50,5
Média	57,4	6,9	50,5
29	48,9	0,5	48,4
	51,5	2,4	49,1
	49,7	1,3	48,4
Média	50,0	1,4	48,6
44	48,9	0,1	48,8
	49,5	0,3	49,2
	49,5	0,1	49,3
Média	49,3	0,2	49,1

Na Tabela 5.9.1 mostra os valores médios obtidos do monitoramento dos valores de TC, IC e COD, de amostras Saída da Lagoa de Decantação da ETE-Jundiaí, preservadas com ácido fosfórico combinada com cloreto de mercúrio.

Tabela 5.9.1 : Dados resultantes do monitoramento dos valores de concentrações médios de TC, IC e COD, do Ponto de Coleta S-P4'

AMOSTRA	TC	IC	COD
0	91,2	28,7	62,5
1	74,5	14,8	59,6
2	67,9	13,3	54,6
4	67,8	14,2	53,6
6	64,3	12,7	51,6
9	59,5	9,1	50,3
14	57,4	6,9	50,5
29	50,0	1,4	48,6
44	49,3	0,2	49,1
Média Geral	66,6	12,6	53,9

Foi aplicado o teste t de comparação de populações por meio da média de valores de COD, para a amostra pontual coletada na entrada da ETE, obteve-se os seguintes valores de nível de significância (p) comparados ao período de preservação:

- **$p = 0,10092$** : Resultado obtido da comparação entre o valor médio das análises de COD do primeiro dia até o **sexto** dia. Tendo como base de comparação o nível de significância **$p = 0,05$** (valor fixo padrão de comparação para todas as análises), verifica-se que o valor obtido da comparação é superior ao valor de nível de significância 0,05, indicando portanto, que essa amostra não apresenta variação significativa até o **sexto** dia de preservação. O valor médio de COD do primeiro dia amostra quando comparada ao **nono**, tem-se como resultado o valor de **$p = 0,03876$** que é menor que 0,05, o que significa que esta amostra apresenta variação significativa a partir desse dia, então o processo de preservação dessa amostra se mostra válido até **seis** dias de preservação nas condições do experimento.

Nas Figuras 5.8, 5.8.1 e 5.8.2 são mostrados o monitoramento dos valores de concentrações médias para cada variável, TC, IC e COD e na Figura 5.8.3 são monitorados as concentrações dos três parâmetros juntos.

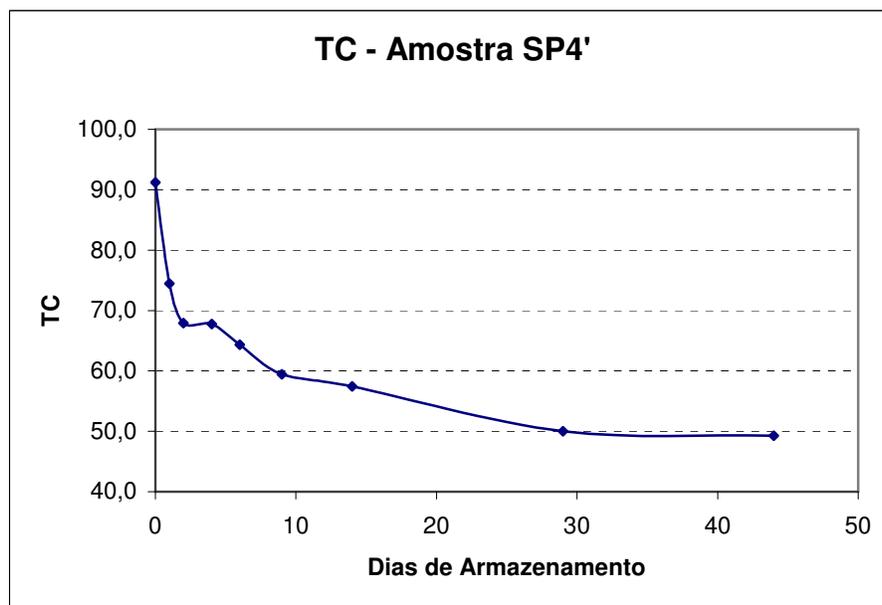


Figura 5.8 : Variação da concentração de TC com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4')

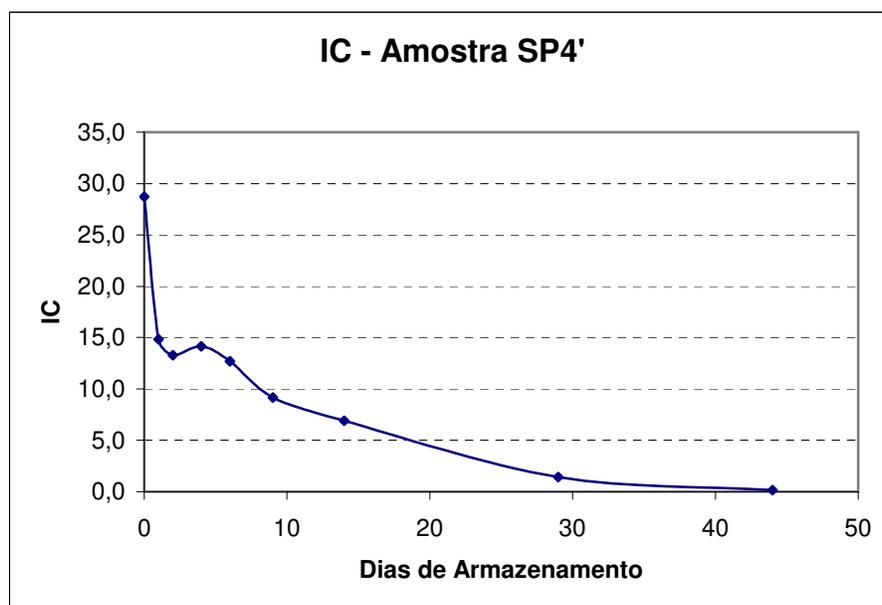


Figura 5.8.1 : Variação da concentração de IC com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4')

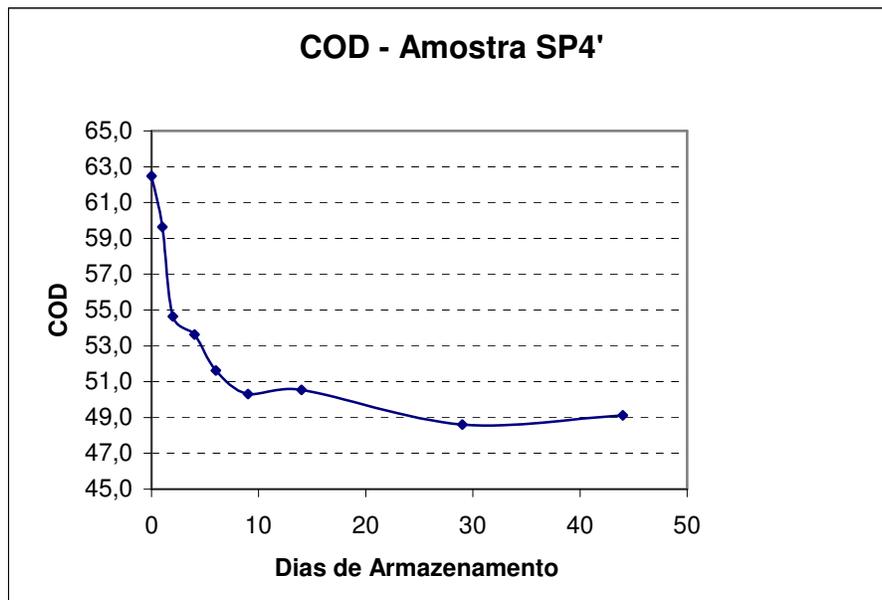


Figura 5.8.2 : Variação da concentração de COD com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4')

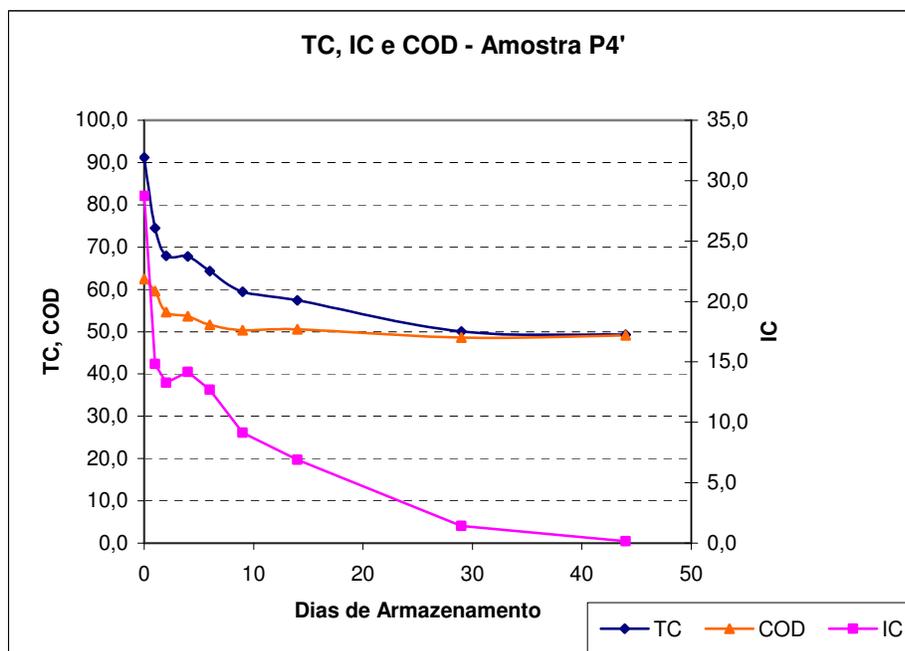


Figura 5.8.3 : Variação da concentração de TC, IC e COD com o tempo de armazenamento (Amostra S-P4')

Nesses gráficos observa-se que ocorre uma diminuição dos valores de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico dissolvido em função do tempo de

armazenamento, a diminuição desses valores pode ser explicada pela reorganização das moléculas.

A seguir são mostrados os resultados comparativos entre os métodos de preservação de amostras de efluentes para análise de COD na Tabela 5.9.2 e na Figura 5.8.4.

Tabela 5.9.2: Dados resultantes da comparação dos valores de concentração de COD das amostras SP4/SP4'.

AMOSTRA	COD (H ⁺)	COD (H ⁺ /Hg ²⁺)
0	62,4	62,5
1	62,0	59,6
2	56,4	54,6
4	53,1	53,6
6	52,3	51,6
9	51,1	50,3
14	49,8	50,5
29	48,7	48,6
44	48,5	49,1
Média Geral	54,5	53,9

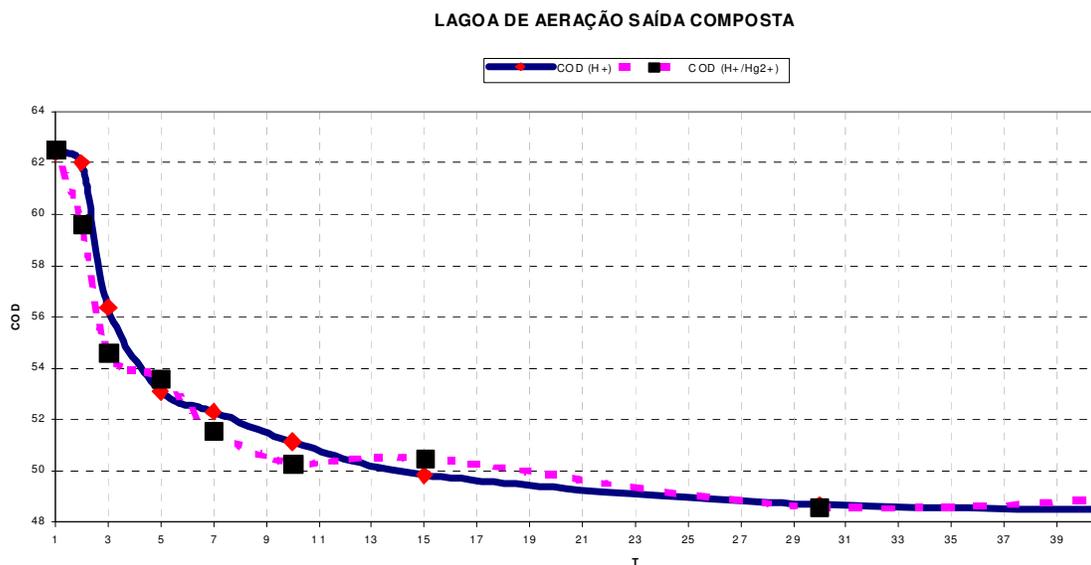


Figura 5.8.4 : Comparação entre os valores de concentração de COD das formas de preservação das amostras com H⁺ e H⁺/Hg²⁺ em função do tempo de preservação.

Comparando-se os gráficos entre a amostra preservada com ácido e preservada com ácido combinado com cloreto de mercúrio na concentração de 10 mg.L^{-1} pode-se concluir que a acidificação é uma melhor preservação em relação à adição do cloreto de mercúrio, devido às curvas se comportarem de forma muito semelhante.

Isto se torna bastante viável, quando numa preservação usa-se apenas uma substância química preservante, tanto pela praticidade nos procedimentos de preservação de amostras, quanto por excluir a necessidade de tratamento dos resíduos tóxicos de substâncias adicionadas à amostra, as quais atuam na inibição da ação bacteriológica, alterando o seu metabolismo.

Neste caso, como o uso do preservante foi o cloreto de mercúrio, foi necessário se tratar o resíduo gerado dos ensaios de preservação.

5.4 – Discussão comparativa sobre as formas de preservação de amostras.

Comparando-se esses resultados, com trabalhos feitos anteriormente têm-se uma concordância na preservação sob refrigeração, porém as concentrações das substâncias inibidoras bacteriológicas utilizadas foram diferentes, além do presente trabalho ter sido feito para comparação dos valores de carbono orgânico dissolvido das várias etapas de uma ETE, obtendo-se os tempos de estocagem de cada amostra a depender da sua composição, seja ela da entrada (pontual e composta), lagoa de aeração ou saída da lagoa de decantação.

A quantidade utilizada no presente trabalho foi de 10 mgL^{-1} e em trabalho desenvolvido por (FADINI, ZIOLI, GUIMARÃES &, JARDIM 2000) a concentração foi de $0,1 \text{ mgL}^{-1}$, os tempos de monitoramento das concentrações dos parâmetros TC, IC e COD também foram diferentes, as análises foram feitas em tempos de 1;3;7;14;28, enquanto que os testes desse experimento foram realizados em tempos de: 0,1;2;4;6;9;14;29;44 dias de preservação.

Em trabalho de preservação de amostra COD, feito por FADINI, GUIMARÃES & ZIOLI (1995), as amostras foram divididas em três frações:

- I- Soluções contendo $0,1\text{mgL}^{-1}$ de Hg^{2+}
- II- Soluções contendo ácido fosfórico até $\text{pH} < 2$
- III- Sem preservantes químicos

Os resultados deste trabalho mostraram alterações significativas nos valores obtidos para as sub-frações congeladas e para as mantidas à 4°C já a partir do 1° dia.

As mantidas à 4°C preservadas pela adição de cloreto de mercúrio e ácido fosfórico não apresentaram alterações significativas até o segundo e terceiro dia, respectivamente.

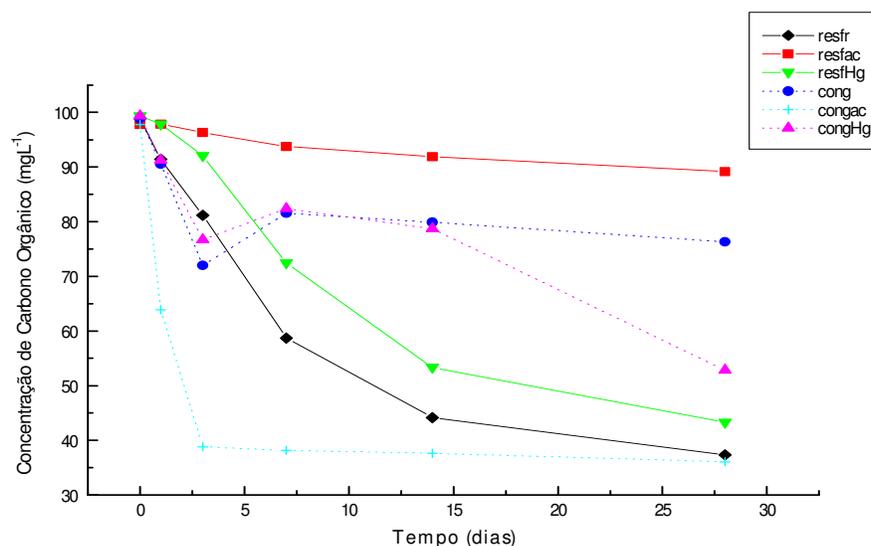


Figura 5.8.5: Monitoramento da concentração de carbono orgânico em função do tempo em diferentes condições.

Os resultados, tratados através de análise de variância, para um nível de significância de $p = 0,05$, mostram alterações significativas nos valores obtidos para as sub-frações congeladas e para a mantida a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ já a partir do primeiro dia. As sub-frações mantidas a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ preservadas pela adição de mercúrio e ácido fosfórico não apresentaram alterações significativas até o segundo e terceiro dia respectivamente.

Os resultados obtidos para a maior eficiência da preservação foi de 3 dias, por meio da adição de ácido fosfórico até $\text{pH} < 2$, seguida pelo resfriamento da amostra à temperatura de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Como o congelamento nesse experimento era desaconselhado, em função de promover a floculação da amostra e o conseqüente e visível comprometimento de sua integridade, não foram feitos testes de preservação sob congelamento das amostras coletadas na CSJ, partindo desse estudo feito sobre preservação de amostras sob congelamento.

Os experimentos desenvolvidos a partir do monitoramento dos valores de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico dissolvido dos efluentes coletados na CSJ, serviram para a comparação do uso das diversas formas de preservação.

Pode-se comparar que só a acidificação é mais eficiente do que combinar o ácido fosfórico com o cloreto de mercúrio para esse tipo de efluente.

Para preservação de amostras que continham mercúrio, em trabalho feito por FADINI & JARDIM (2000), foram utilizadas técnicas para a preservação de amostras de mercúrio em garrafas PET. Os procedimentos de preservação incluíam refrigeração à 18°C e a adição de substância preservante, BrCl . Os resultados sobre esta preservação mostraram que as amostras de mercúrio poderiam ser preservadas por um período de 14 dias, evidenciando a importância de se pesquisar ensaios de preservação, pois a preservação das amostras depende do tipo da amostra e das substâncias a serem adicionadas para promoverem uma efetiva preservação.

5.5 - Discussão sobre a escolha dos preservantes

Utilizando-se das referências bibliográficas estudadas foi escolhido o cloreto de mercúrio (HgCl_2) como agente preservante do efluente devido a sua ação como inibidor bacteriológico, e o uso do ácido fosfórico (H_3PO_4) como acidulante na preservação, por possuir vantagens frente aos ácidos fortes visto que o mesmo não interfere no método de análise, carbono orgânico total (COT), pois não ataca o catalisador, possui a facilidade de equilibrar o pH no tratamento das amostras para preservação.

6 - Conclusão

Comparando-se o monitoramento de preservação de amostras refrigeradas, com trabalhos já realizados entre as várias formas de preservação de amostras, pôde-se verificar que os métodos de preservação realizados se mostram válidos para a refrigeração, quando comparados aos trabalhos feitos sob amostras congeladas, devido ao congelamento gerar um distúrbio na amostra que dificulta a quantificação por meio de formação de flocos.

Realizou-se uma análise de dados utilizando o teste t de comparação de populações com médias, onde considerou-se o valor da concentração de carbono orgânico dissolvido do 1^o dia como sendo o referencial e aplicou-se o teste de comparação, de modo a avaliar em que ponto os novos valores de concentração de COD em amostras estocadas, tornava a média do conjunto de observações, significativamente diferente da observação do primeiro dia, com nível de significância de $\rho=0,05$. Podendo-se concluir que o teste aplicado forneceu bons resultados para este tipo de comparação de dados.

As análises de variância resultaram em valores os quais indicavam o tempo adequado ao armazenamento das amostras, obtendo-se como tempo médio de preservação das amostras das várias etapas da ETE, um período de 6 dias de estocagem para as amostras acidificadas do pontos da entrada pontual e composta, e da lagoa de decantação, já a lagoa de aeração com as características que estava, pode permanecer estocada por 4 dias.

Com amostras acidificadas combinadas com cloreto de mercúrio, pode-se obter um resultado de preservação de amostras por um período de 4 dias para as amostras da entrada da ETE pontual e composta e da lagoa de aeração, já a lagoa de decantação pode-se concluir que amostra com a composição que esta apresentava, pode-se preservar por um período de 6 dias.

Faz-se necessário a utilização de métodos de preservação de amostras, devido às limitações para se realizar a análise imediata dos constituintes presentes nas amostras. Comparando-se amostras preservadas com não preservadas, e com as congeladas, pode-se concluir que não se pode quantificar amostras de carbono orgânico dissolvido armazenadas sem preservação, pois as mesmas já sofrem variações significativas já a partir do primeiro dia e também em amostras congeladas.

A conclusão obtida por meio da comparação entre as formas de preservação de amostras preservadas acidificadas e acidificadas combinadas com cloreto de mercúrio na concentração de 10 mgL^{-1} , pode-se concluir que a melhor forma de preservação das amostras para análise de COD, foi apenas acidificar a mostra, pois o inconveniente de se tratar o resíduo de cloreto de mercúrio torna a preservação apenas com o ácido mais viável, porém havendo a necessidade de preservar por um período maior que 4 dias o melhor é aplicar o cloreto de mercúrio que obtêm-se uma preservação de até 6 dias.

Pode-se verificar por meio destes experimentos qual o tempo máximo que poderia ser feita a preservação de amostras e quais os aditivos químicos para se fazer a análise do COD de efluentes quando não se é possível fazer as análises “in situ”, dada às limitações existentes.

Os estudos feitos sobre preservação de amostras pode evidenciar a importância dos cuidados desde a coleta das amostras até a sua quantificação. Esses cuidados são necessários para que se tenham resultados amostrais que sejam representativos do sistema em estudo.

Os procedimentos apropriados de amostragem, armazenamento, transporte e preservação das substâncias aliados a um tratamento dos dados são ferramentas importantes para se obter uma confiabilidade nos resultados experimentais para qualquer trabalho de monitoramento.

Por meio do monitoramento da variação de concentração de carbono orgânico dissolvido via TOC, foi estimada a eficiência de remoção de carga da ETE-Jundiaí e comparada aos valores de eficiência de remoção da DQO e DBO da CSJ, verificando que a análise de TOC, é uma aliada no monitoramento de ETE, visto que os resultados indicaram 85% de remoção de COD, sendo que a faixa de remoção estabelecida pela ETE é de $(92 \pm 7)\%$ para DBO e DQO.

7 - Trabalhos Futuros

O trabalho de preservação de amostras de efluentes pôde comparar os valores de carbono orgânico dissolvido de amostras estocadas provenientes de vários pontos da ETE Jundiaí, sob condições diferentes de preservação. Como este estudo referenciou-se ao processo de amostragem, transporte e armazenamento, sugere-se para trabalhos futuros:

- Estudo comparativo dos valores de TOC, DQO e DBO, para encontrar uma correlação desses parâmetros em águas residuárias de diferentes ETE's.
- Testes de preservação do carbono orgânico dissolvido em amostras de efluentes de industriais, rios e lagos.
- Estudo do mecanismo de inativação dos microorganismos por diferentes estratégias de preservação das amostras (pH, refrigeração e preservantes químicos).

8 - Referências Bibliográficas

AGUDO, E. G. **Guia de coleta e preservação de amostra de água**. SP. CETESB. p. 11-30. 1987.

ASSALIN, M. R. **Aplicação da fotólise e fotocatalise heterogênea na desinfecção de águas contaminadas com *E. Coli***. Dissertação (mestrado). Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas (SP), 2001

AWWA; APHA, **Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th ed. Washington, P. 1-18/5-16. 1995.

BERZIN, G. **Afinal, Qual é melhor, aeração mecânica ou aeração por ar difuso em estações de tratamento de esgotos. O caso de Jundiaí-SP**. *21^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. p. 1-6. 2000.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL-BNDES: **Modelagem de desestatização do setor de saneamento básico**. Rio de Janeiro, Maio de 1998, IV Vol. Mimeo.

BRAILE, P. M. CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo. CETESB. p. 5-56. 1993.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de águas Residuárias Industriais**. S. P. CETESB. 763p. 1979.

BRANCO, S. M. **ET AL. Hidrologia Ambiental.** EDUSP. P. 48-49. 1991.

BRANCO, S. M. ROCHA, A. A. **Elementos de Ciências do Ambiente.** p. 39-127. 1987.

BRANCO, S. M. **Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária,** CETESB. SP. p. 39-127. 1986.

BUFFLE, J. LEPPARD, G. G. **Characterization of aquatic colloids and macromolecules. Key role of physical structure and analytical results.** *Environmental Science and Technology.* 29. p.2176-2184. 1995.

CAMPOS, J. R. **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo.** PROSAB. RJ. ABES. p. 321-322. 1999.

CHUDOBA, J. **Inhibitory effect of refractory organic compounds produced by activated sludge microorganisms on microbial activity and flocculation.** *Wat. Res.* 19. 197-200.1985.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO,. P. L. **Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água.**, Ed. RiMa. São Carlos p. 17-18 2002

DIGNAC, M. F.; GINESTET, P.; RYBACK, D.; BRUCHET, A.; URBAIN, V.; SCRIBE, P. **Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: Nature of residual organic matter.** *Water Research.* Elsevier Science. Vol. 34. N^o 17. p. 4185-4194. 2000.

DONAIRE, P.P.R. **Desinfecção de águas utilizando radiação ultravioleta e fotocatalise heterogênea.** Campinas. 2001. 130p. Tese de Mestrado em Saneamento e Ambiente Faculdade de Engenharia Civil. UNICAMP. 2001.

ECKENFELDER, W. W. J. **Industrial Water Pollution Control.** 2nd ed. McGraw-Hill. New York. p. 1-39. 1989.

EPA,. **Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes.** 1th ed. Washington, DC. p. vi-xii, 236-239. 1974.

FADINI, P. S. **A estatística enquanto ferramenta aplicada às químicas analítica, ambiental e sanitária.** Apostila de Curso de Extensão. 2000.

FADINI, P. S. **Determinação de carbono orgânico dissolvido em amostras naturais através de análise por injeção em fluxo.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil. UNICAMP. Campinas. 1995.

FADINI, P. S.; JARDIM, W. F. **Storage of natural water samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles.** *Analyst.* 125. p. 549-551. 2000.

FADINI, P. S.; JARDIM, W. F.; GUIMARÃES, J. R. **Avaliação da carga de compostos orgânicos dissolvidos em esgotos brutos e efluentes de lagoas de estabilização.** Trabalho de pesquisa. Instituto de Ciências Biológicas e Química-PUCCAMP. Departamento de Engenharia Civil. UNICAMP. 2002. Congresso da SBQ.

FADINI, P. S. ZIOLLI R. L. GUIMARAES, J. R. JARDIM, W. F. **Preservação de amostras de esgoto sanitário visando a determinação de carbono orgânico dissolvido.** Trabalho de pesquisa. Faculdade de Engenharia Civil. Unicamp. Campinas. 2000. Congresso da SBQ.

FEWSON, C. A. **Biodegradation of xenobiotic ad other persistent compounds: the causes of recalcitrance.** *Trends Biotech.*6, 148-153.

GARRIDO, C. **Água, o grande desafio do milênio.** *Rev. Eng.* n. 541. ano 58. p 32-44. 2000.

GIANSANTE, E. A. **Determinações das Taxas Operacionais das Lagoas Aeradas da Estação de Tratamento de Esgotos Sanitários de Jundiaí.** 21^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. p. 1-6. 2000.

GULYAS, H. **Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial Wastewater.** *Water Science and Technology.* Vol 36. N^o 2-3. p. 9-16. 1997.

GUIMARÃES, J. R. **Determinação do dióxido de carbono por FIA: Aplicação em testes de toxicidade.** Tese de Mestrado. Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas. SP. 1990.

GUIMARÃES, J. R. **Determinação e especiação de carbono inorgânico em águas naturais e atmosfera por análise em fluxo.** Tese de Doutorado. Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas. SP. 1995.

HEJLAR, J.,CHUDOBA, J. **Microbial polymers in the aquatic enviroment – I. Production by activated sludge microorganisms under different conditions.** *Wat. Res.* 20, 1209-1216.1986.

HENZE M. **Characterization of wastewater for modeling of activated sludge processes.** *Wat. Sci. Technol.* 25, 1-15.1992.

Informativos da Companhia Saneamento Jundiaí. ETE-2000.

JORDÃO, E.P. PESSOA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos: Concepções Clássicas de Tratamento de Esgotos.** São Paulo CETESB. V.1. p. 27-29. 1975.

KATEMAN, G.; BUYDENS, L. **Quality Control in Analytical Chemistry.** 2nd ed. New York: J. Wiley. p. 61-63.1993.

KEITH, L. H. **Environmental Sampling and Analysis.** Chelsea: Lewis p. 7-39. 1991.

KEITH, L. H. **Principles of Environmental Sampling.** 2nd ed. Washington, America Chemical Society. p. 221-230. 1996.

LEME, F. P. **Engenharia do Saneamento Ambiental.** 2^a ed. RJ. Livros Técnicos e Científicos Editora. p. 232-243. 1984.

MAIER, J. M. McCONNEL, H. L. C **Measurements in water quality monitoring.** *J. Water Polut.* 46(4), 623-633. 1974.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry.** 6th edition. Lewis. p. 38-40.

MATTHEWS, R. W. ABDULLAH, M. Ee LOW, G. K. C. **Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis.** *Anal. Chim. Acta.* V.233, p. 171-79.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, disposal and reuse.** 3rd ed. New York. McGraw-Hill. p. 33-129. 1991.

MILLER, J. C. MILLER, J. N. **Statistic for analytical Chemistry.** 3^{trd}. Wiley. 233p.

NIELSEN, P. H. RAUNKJAER, K. NORSKER, N. H, JENSEN N. A. HVITVED-JACOBSEN, T. **Transformation of wastewater in sewer systems-a review .***Wat. Sci. Tech.* 25. 17-31. 1992.

OGERA, R. C. **Remoção de Nitrogênio do esgoto sanitário pelo processo de lodo ativado por batelada**. Tese de mestrado. UNICAMP. Campinas. SP. 1995.

OLIVEIRA, L. F. F. **Eficiências de remoção de carga orgânica por lagoas de estabilização**. *Congresso ABES*. 2000.

O' NEILL, P. **Environmental Chemistry**. 2nd ed. Chapman & Hall. London. p. 66-69. 1993.

PELCZAR, M., REID, R. CHAN, E.C.S. **Microbiologia**. V 1-2. 1980.

PONEZI, A. N. **Tratamento de Efluente Líquido da Indústria Cítrica por Lodo Ativado por Batelada (LAB): Tratabilidade e Microbiologia**. Tese de doutorado. Campinas. SP. 2000.

SAWYER, C. N. Mc CARTY, P. L. **Chemistry for Environmental Engineering**. 4th ed. McGraw-Hill. Singapore. 1994.

SCHREIR, G. C. WALKER, J. W. BURNS J. WILKENFELD, R. **Total organic carbon as a screening method for petroleum hydrocarbons**. *Chemosphere*. V.39.n^o3. 503-510. 1999.

SOUZA, H. B; DESÍRIO, J. C. **Guia Técnico de Coleta de Amostras**. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. CETESB. 1977.

SCHREIER, C. G.; WALKER, W. J.; BURNS, J.; WILKENFELD, R. **Total organic carbon as a screening method for petroleum hydrocarbons**. *Chemosphere*. Elsevier Science. Vol. 39. N^o 3. p. 503-510. 1999.

SCHNEIDER, P. L. **Projeto rio vivo**. *Congresso ABES*. 2000.

TEBBUTT, THY. **Principles of Water Quality Control**. 2nd edition. p. 40,119. 1977.

TEBBUTT, T. H. Y. **Principles of water Quality Control**, 4th edition, p. 25-26. 1992. Oxford. Pergamon.

TCHOBANOGLIOUS, G.; SCHROEDER, E. D. **Water Quality**, Addison-wesley Publishing Company, 1985.

THOMAS, O.; KHORASSANI, H. E.; TOURAUD, E.; BITAR, H. **TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring**. *Talanta*. Elsevier Science. 50. p. 743-749.. 1999.

THURMAN, E. M. **Organic Geochemistry of Natural Waters**. Martinus Nijhoff/ Dr. W. Junk Publishers. p. 7-12. 1985.

VARGAS, G. M. R. et.all. **Eficiência de remoção da matéria orgânica sob a forma de DBO e DQO total e solúvel no sistema TS-Fan**. *Congresso ABES*. 2000.

VIRARAGHAVAN, T. **Correlation of BOD, COD and soluble organic carbon**. *J. Water Pollution*. 46 (9), 2213-2214. 1976.

VOGEL, F. HARF, J. HUG, A. ROHR, P.R.V. **The mean oxidation number of carbon (MOC) – a useful concept for describing oxidation processes**. *Wat. Res.* V. 34. n. 10. p. 2689 – 2702.2000.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. V. 1. 2^a ed. UFMG. p. 16-70.. 1996.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. 2^a ed. UFMG. p.11-73, 1996.

WOODGET, B. W. COOPER, D. **Samples and Standards**. 1th ed. Chichester. Wiley. 1986.

XIJUN, H.,LECHENG, L. **On the degradability of printing and dyeing wastewater by wet air oxidation**. *Water Research. Elsevier Science*. Vol. 35. p. 2078-2080. 2001.

www.saneamento.com.br

www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html