

Avaliação de diferentes técnicas de medição do oxigênio dissolvido para o saneamento básico

Thiago Augusto Mendes ¹
Fernanda Caroline Romanielo Alves ²
Diandra Ferreira ³
Daniel Mendes ⁴
Renata Medici Frayne Cuba ⁵

RESUMO

O oxigênio dissolvido (OD) é um dos principais parâmetros de avaliação da qualidade de águas e efluentes. Assim, objetivou-se avaliar a diferença de OD medido em diferentes amostras de água e esgoto provenientes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE's) através de oxímetros eletroquímico e óptico (OD_m e OD_o), avaliando-se também a influência dos parâmetros físicos de turbidez e sólidos suspensos totais. Os resultados mostraram que os valores de OD_o foram sempre superiores aos OD_m , tanto para as amostras à montante quanto jusante, ou seja, para valores de OD maiores que $4,0 \text{ mg L}^{-1}$. Para amostras com baixas concentrações de OD (menores que $4,0 \text{ mg L}^{-1}$), ambos oxímetros utilizados detectaram níveis de OD próximos (cerca de 14,3% de diferença), não sofrendo influência da turbidez e sólidos dissolvidos. Assim, deve-se atentar para aplicabilidade e finalidade, faixas de medição, precisão e acurácia dos diferentes tipos de oxímetros para os usos em recursos hídricos ou em esgotos sanitários.

Palavras-chave: sensor eletroquímico; sensor óptico; oxímetro; efluentes.

¹ Doutor em Geotecnia. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG) e Pontifícia Universidade Católica de Goiás (PUC Goiás), Brasil. Orcid - 0000-0001-6910-5722. thiago.mendes@ifg.edu.br

² Engenheira Ambiental, Pontifícia Universidade Católica de Goiás (PUC Goiás), Goiânia, Brasil. Orcid - 0000-0003-1491-9037. fernandarcroline@hotmail.com

³ Engenheira Ambiental, Pontifícia Universidade Católica de Goiás (PUC Goiás), Goiânia, Brasil. Orcid - 0000-0003-4023-7128. diandraf10@gmail.com

⁴ Químico Industrial, Secretaria de Estado da Educação de Goiás, Colégio Estadual da Polícia Militar do Estado de Goiás - José Carrilho, Professor, Goianésia (GO), Brasil. Orcid - 0000-0002-8947-9200. danielmendesqi@gmail.com

⁵ Doutora em Hidráulica e Saneamento. Universidade Federal de Goiás (UFG), Goiânia, Brasil. Orcid - 0000-0002-3455-8198. renatafrayne@hotmail.com

O saneamento é o conjunto de serviços essenciais de infraestrutura necessários para que todos tenham qualidade de vida, trazendo benefícios econômicos e sociais em diversas áreas da sociedade, principalmente para a saúde da sociedade e meio ambiente.

Salvo sua importância, de acordo com o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), o país possui 34 milhões de brasileiros sem acesso à água, mais de 100 milhões de pessoas sem coleta de esgoto e somente 44,9% dos esgotos são tratados.

Embora os dados apresentados sejam preocupantes, notam-se pequenas mudanças positivas nos índices de saneamento no país (SNIS 2016) impulsionadas também, pelo avanço tecnológico e melhoria da qualidade dos dados ambientais monitorados, possibilitado a realização de análises físico-químicas empregando métodos instrumentais, os quais oferecem maior eficácia, precisão e rapidez na obtenção dos resultados.

Entre os parâmetros monitorados, o oxigênio dissolvido (OD) no meio líquido é de fundamental importância, pois, além do seu papel na manutenção da vida aquática, este parâmetro é utilizado para determinar o impacto de poluentes sobre os corpos hídricos sendo importante fator no desenvolvimento de qualquer planejamento na gestão de recursos hídricos (Araújo et al. 2004).

O consumo de oxigênio é dado pela oxidação da matéria orgânica, respiração dos organismos aquáticos e demanda bentônica de oxigênio (sedimentos) e sua produção se dá pela reatuação da atmosfera (difusão), fotossíntese e por sua entrada em tributários e efluentes de forma forçada (aeradores).

Desta forma, esse parâmetro deve ser medido e monitorado por órgãos ambientais quando há lançamentos de esgotos urbanos em corpos hídricos, pois através da medição da concentração do OD é possível determinar os efeitos de resíduos oxidáveis e a eficiência do tratamento de esgotos sobre as águas receptoras (CETESB 2009).

O OD pode ser medido em campo, com a utilização de equipamento de análise portátil, e em laboratório, pelo princípio iodométrico de Winkler.

Os métodos de determinação instrumental de OD mais utilizados são os métodos eletroquímico (membrana) e óptico, ambos realizados por meio de eletrodo acoplado ao equipamento de medição e que podem ser manuseados facilmente, inclusive levados à campo. Já, o método químico (Winkler), baseia-se na medida de pressão e volume em uma câmara apropriada. Ambos os métodos são adequados para a determinação do OD, mas atualmente é evitado o método químico devido o transporte das amostras até o laboratório que pode influenciar os resultados, além dos custos com equipamentos, vidrarias e reagentes (Ferreira 2007; Ferreira 2017).

Com base no exposto, o objetivo principal deste artigo é avaliar se existem diferenças significativas nas medições de OD por diferentes equipamentos portáteis (do tipo membrana e óptico) e técnica (método volumétrico - Winkler) para amostras de água e esgoto provenientes das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE's).

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O Brasil vem enfrentando problemas de saneamento básico notadamente no setor de tratamento de águas residuárias, em virtude da escassez de recursos e, sobretudo, pelo alto custo das instalações denominadas convencionais. Estudos mostram que a falta de tratamento adequado dos resíduos líquidos lançados nos corpos receptores promove, além de graves desequilíbrios ecológicos, consequências negativas de ordem política, econômica e social (Shimada et al. 1987).

Segundo Von Sperling (2017), o principal efeito ecológico da poluição orgânica em um curso d'água é o decréscimo dos teores de oxigênio dissolvido (OD). A Demanda Bioquímica de Oxigênio ($DBO_{5,20^{\circ}C}$) retrata a quantidade de oxigênio para estabilizar, através de processos bioquímicos, a matéria orgânica carbonácea. É uma indicação indireta, portanto, do carbono orgânico biodegradável. As principais vantagens do teste da $DBO_{5,20^{\circ}C}$ são relacionadas ao fato de que ele permite a indicação aproximada da fração biodegradável do despejo e a determinação aproximada da quantidade de oxigênio requerido para a estabilização biológica da matéria orgânica presente.

O OD é o principal parâmetro químico de caracterização dos efeitos da poluição das águas por despejos orgânicos e é de essencial importância para os organismos aeróbios. O processo de respiração biológica das bactérias leva à oxidação da matéria orgânica e consumo do OD, ocasionando a redução da sua concentração no meio. Se o consumo do OD for muito elevado, poderá causar morte de diversos seres aquáticos, inclusive peixes; caso o consumo de OD seja total, o meio passa a ser anaeróbio (Von Sperling 2005).

As águas poluídas por esgotos apresentam baixa concentração de OD decorrente da decomposição da matéria orgânica. Já as águas limpas, apresentam concentrações de OD mais elevadas, geralmente superiores a $5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ (ANA 2018).

Segundo Braga (2002), a contaminação dos mananciais diminui seu uso para o abastecimento humano e a alteração na qualidade da água agrava o problema da sua escassez. A importação de esgoto não tratado em um corpo hídrico elevará os níveis de matéria orgânica dissolvida e sólida. Primeiramente, a matéria sólida torna a água turva impedindo que a luz penetre afetando o crescimento das plantas. Em segundo lugar, a matéria orgânica fornece alimento para os organismos heterotróficos.

Consequentemente, grandes populações de organismos decompositores degradam a matéria orgânica na água levando ao processo de esgotamento do OD o que suplementa a deterioração da água (Chapra 2008).

A quantidade de OD nos cursos hídricos é um indicador primário da qualidade da água. Efetivamente, quando a concentração de OD na água se encontra abaixo dos valores aceitáveis ($5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$) (SEMAGO 1984; CONAMA 2005), pode afetar significativamente a saúde e a vida do ecossistema aquático e também impossibilitar o uso da água para diferentes fins, como por exemplo, o abastecimento doméstico (Janzen et al. 2008).

A determinação do OD é utilizada na caracterização dos corpos hídricos e no controle operacional das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE's). Nos corpos hídricos a concentração de OD varia com a temperatura, altitude e a quantidade de matéria orgânica (Von Sperling 2005).

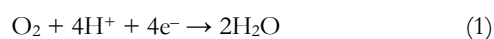
Outra fonte importante de OD nas águas é a fotossíntese de algas. Este fenômeno ocorre em águas poluídas ou, mais propriamente, em águas eutrofizadas, ou seja, aquelas em que a decomposição dos compostos orgânicos lançados levou à liberação de sais minerais no meio, especialmente os de nitrogênio e fósforo, que são utilizados como nutrientes pelas algas. Essa fonte não é muito significativa nos trechos iniciais de rios à jusante de fortes lançamentos de esgotos. A turbidez e a cor elevada dificultam a penetração dos raios solares e apenas poucas espécies resistentes às condições severas de poluição conseguem sobreviver. A contribuição fotossintética de oxigênio só é expressiva após grande parte da atividade bacteriana na decomposição de matéria orgânica ter ocorrido, bem como após terem se desenvolvido também os protozoários que, além de decompositores, consomem bactérias clarificando as águas e permitindo a penetração de luz (Oliveira et al. 2010).

Esse efeito pode mascarar a avaliação do grau de poluição de uma água quando se toma por base apenas a concentração de OD. Sob este aspecto, águas poluídas são aquelas que apresentam baixa concentração de OD (devido ao seu consumo na decomposição de compostos orgânicos), enquanto que as águas limpas apresentam concentrações de OD elevadas, chegando até a um pouco abaixo da concentração de saturação. No entanto, águas eutrofizadas podem apresentar concentrações de OD bem superiores a $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$, mesmo em temperaturas superiores a 20°C , caracterizando uma situação de supersaturação. Isto ocorre principalmente em lagos de baixa velocidade onde chegam a se formar crostas verdes de algas à superfície (CETESB 2009).

A determinação da concentração de OD em águas é também imprescindível para o desenvolvimento da análise da Demanda Bioquímica de Oxigênio ($\text{DBO}_{5,20^\circ\text{C}}$) que representa o potencial de matéria orgânica biodegradável nas águas naturais ou em esgotos sanitários e muitos

efluentes industriais. Em última instância, esse teste bioquímico empírico se baseia na diferença de concentrações de OD em amostras integrais ou diluídas, durante um período de incubação de 5 dias a 20°C. O que se determina de fato nessa análise é a concentração de OD antes e depois do período de incubação (CETESB 2009). Valores altos de $DBO_{5,20^{\circ}C}$ em um corpo hídrico são provocados geralmente pelo lançamento de cargas orgânicas, principalmente esgotos domésticos. A ocorrência de altos valores deste parâmetro causa a diminuição dos valores de OD na água, o que pode provocar mortandades de peixes e eliminação de outros organismos aquáticos (ANA 2018).

O oxigênio molecular dissolvido (O_2) é o agente oxidante de maior relevância identificado em águas naturais. Em uma reação incluindo transferência de elétrons, cada um dos átomos da molécula é reduzido do estado de oxidação zero até o estado de oxidação, formando H_2O ou OH . As semi-reações de redução do O_2 em solução ácida e neutra estão demonstradas nas Equações 1 e 2 (Atkins & Jones 2006):



A transferência ar-água de gases que são levemente solúveis em água e não reagem rapidamente na fase aquosa é controlada por processos na água próxima à superfície (Holmén & Liss 1984). Esta, por sua vez, significa permitir a dissolução de qualquer gás em um fluido ou promover a liberação de um gás dissolvido a partir de um fluido, o qual se aplica para o gás O_2 , sendo assim, a transferência de oxigênio acontece através da solubilidade (Vesilind & Morgan 2011).

A concentração de OD em um curso hídrico qualquer é monitorada por diversos fatores, entre eles a solubilidade do oxigênio. A solubilidade do O_2 na água é pequena, assim como para outras moléculas de gases apolares com interação intermolecular fraca com água, devido à propriedade polar da molécula de água (8,11 mg L^{-1} a 25 °C e 1 atm). A presença do O_2 na água se deve à dissolução de ar atmosférico para a água, conforme Equação 3.



As constantes de equilíbrio apropriadas para a Equação 3 são constantes da lei de Henry (Fiorucci & Benedetti Filho 2005) apresentadas na Tabela 1, que são parâmetros chave para a compreensão e modelagem do destino dos contaminantes ambientais, sempre que há separação entre ar e água, solo, vegetação, aerossóis ou outras fases não gasosas importantes (Parnis et al. 2015).

A expressão da constante de equilíbrio de Henry é dada pela Equação 4 (Vesilind & Morgan 2011):

$$S = K \cdot P \quad (4)$$

onde: S é a solubilidade do gás (mol L^{-1}), P é a pressão parcial do gás (atm) e K é a constante de solubilidade ($\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$).

**Tabela 1 – Solubilidade gases em água e constantes da lei de Henry
 (1 atm, 25 °C).**

Gás	Solubilidade (mol L^{-1})	K ($\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$)
O ₂	8,11	$1,29 \times 10^{-3}$
N ₂	13,40	$6,21 \times 10^{-4}$
CH ₄	24,00	$1,34 \times 10^{-3}$

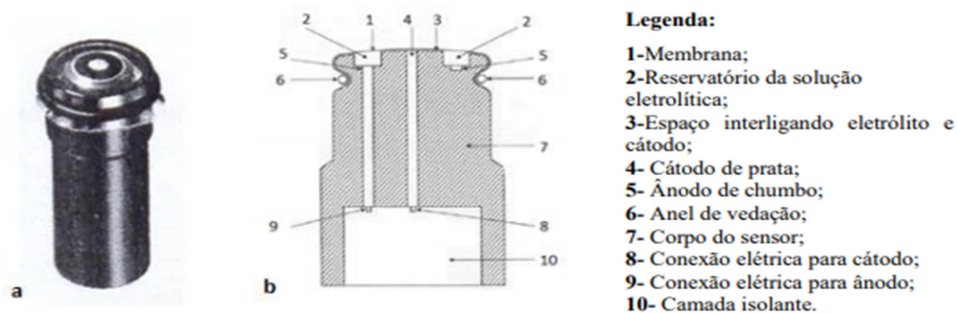
Fonte: Fiorucci & Benedetti Filho (2005).

Um fator de muita importância na solubilidade do O₂ na água é a temperatura. Como a solubilidade dos gases em água decresce com a elevação da temperatura, a parcela de oxigênio que se dissolve a 0°C (14,2 mg L⁻¹) é mais do que o dobro da que se dissolve a 35°C (7,0 mg L⁻¹). Desta forma, águas aquecidas artificialmente como resultado de poluição térmica contêm menos OD (Fiorucci & Benedetti Filho 2005).

Os sensores eletroquímicos de OD medem o efeito da interação entre o analito, que é a substância a ser medida, e um eletrodo constituído por células eletroquímicas que convertem energia química em energia elétrica, ou vice-versa. As células são formadas por dois eletrodos metálicos (ânodo e cátodo) e uma fase iônica condutora (solução eletrolítica) no estado sólido ou no estado líquido (Silva 2007).

A Figura 1 ilustra sensor eletroquímico (membrana), onde a Figura 1a representa a sonda eletroquímica e a Figura 1b apresenta o corte transversal do sistema do sensor composto de dois eletrodos e uma membrana. A membrana faz a separação dos eletrodos e o eletrólito da solução teste e mantém uma fina camada de eletrólito em contato com o cátodo (Ferreira 2007).

Figura 1 – Sonda eletroquímica de OD recoberta por membrana.



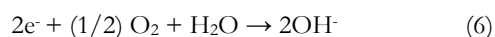
Fonte: adaptado de Ferreira (2007).

O método eletroquímico recoberto por membrana é o mais utilizado para a medição de OD em cursos d'água. Ele tem como funcionamento o fluxo de oxigênio pela membrana permeável ao gás que alcança a superfície do eletrodo polarizado negativamente em relação ao ânodo, ambos imersos em um eletrólito. A corrente gerada pela redução do oxigênio é proporcional à pressão absoluta de oxigênio fora da membrana (Ferreira 2007).

Segundo Vesilind e Morgan (2011), o micro amperímetro registra a corrente gerada pela reação quando há oxigênio livre na água, pelos elétrons liberados na reação (Equação 5) no eletrodo de chumbo (ânodo):



Os elétrons liberados passam pelo micro amperímetro chegando ao eletrodo de prata (cátodo), onde acontece a reação (Equação 6), e a corrente gerada no micro amperímetro corresponde à concentração de OD na amostra.



A análise com o eletrodo eletroquímico foi o método que primeiro simplificou a determinação do OD e é talvez, o método instrumental mais preciso para análise laboratorial (Guzman et al. 1987).

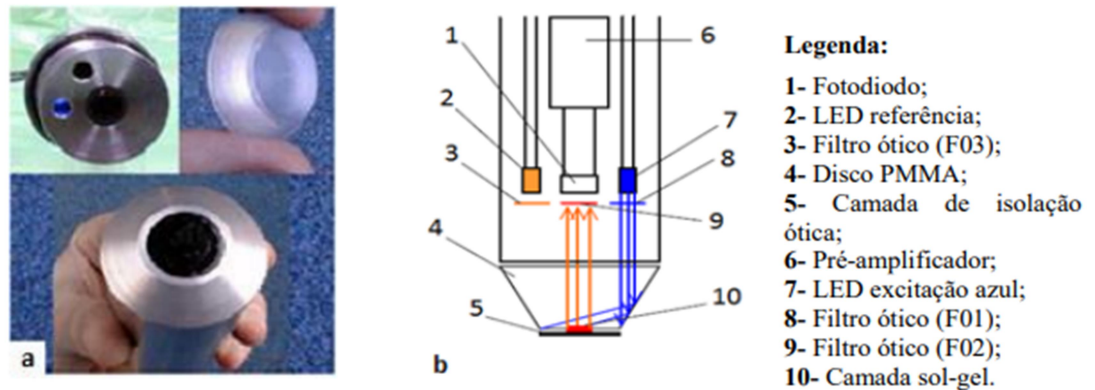
O método eletroquímico é um método muito rápido na determinação do OD mas, consome o oxigênio do analito na reação eletroquímica e é facilmente corroído. Por esta razão, esse método não é adequado para a operação em ambientes corrosivos de longo prazo (Feng et al. 2013). Os métodos eletroquímicos têm vantagens de alta sensibilidade e simplicidade operacional porém, o eletrodo pode ser facilmente contaminado (Luo et al. 2009).

Já os sensores ópticos de medição de OD (Figura 2) utilizam o princípio de extinção de luminescência, definida como KSV na Equação de Stern-Volmer (Equação 7) (HU et al., 2005) no qual a intensidade fluorescente é extinta pela concentração de OD (Klimant & Wolfbeis 1995). Assim, a intensidade resultante emitida pela camada de isolamento ótica é diminuída com o aumento do nível de OD no meio. O processo de extinção com oxigênio é descrito utilizando a Equação de Stern-Volmer (Deepa & Ganesh 2015), que também pode ser escrita em termos da concentração de oxigênio dissolvido $[\text{O}_2]$ (Grist et al. 2010):

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv} [Q] \quad (7)$$

onde: $[Q]$ é a concentração extinguidora de intensidade fluorescente (mg L^{-1}); KSV é a constante de extinção de fluorescência de Stern-Volmer; I_0 é a intensidade de fluorescência medida sem presença de $[Q]$ e I é a intensidade de fluorescência medida com $[Q]$ presente.

Figura 2 – Sonda óptica para medição do OD: a) Sonda comercial, b) Estrutura do sensor.



Fonte: adaptado de Ferreira (2007).

Basicamente, os sensores ópticos de OD são compostos por um indicador luminescente e por um sistema óptico. A mensuração do OD é baseada no comportamento que determinadas substâncias sofrem com a ação do oxigênio como supressor dinâmico da luminescência, ou seja, a substância presente será excitada e emitirá uma luz luminescente com intensidade dependente diretamente da concentração de oxigênio presente na amostra, ou seja, a sonda óptica mede o atraso do sinal devolvido comparado ao sinal de agitação (Ferreira 2007). A presença de oxigênio no luminóforo suprime a luminescência e provoca uma mudança de fase no sinal devolvido, detectado pelo fotodiodo (Figura 2b). A diferença de fase entre a luz de excitação azul e a luz vermelha devolvida é medida e o resultado é usado para quantificar o OD (Aquaculture 2014).

Os sensores ópticos foram introduzidos gradualmente no monitoramento ambiental tendo a vantagem da imunidade eletromagnética do isolamento elétrico e de uma escala dinâmica larga. Em comparação com os métodos eletroquímicos, os sensores ópticos de OD têm vantagens mais atraentes do que o método eletroquímico, sendo uma delas o não consumo de oxigênio, desta forma são resistentes à corrosão (Feng et al. 2013).

O sensor óptico tem sido relatado como uma técnica alternativa aos métodos eletroquímicos que oferece um número significativo de características, incluindo tempo de resposta mínimo, precisão e estabilidade (Deepa & Ganesh 2015).

LOCAIS DE ESTUDO E PONTOS DE COLETA DAS AMOSTRAS

O critério de escolha das ETEs envolvidas neste estudo para a avaliação do Oxigênio Dissolvido (OD) nas amostras de esgoto tratado e do corpo hídrico por diferentes equipamentos portáteis (membrana e óptico) foi pela facilidade de localização, acesso e carga orgânica per capita que,

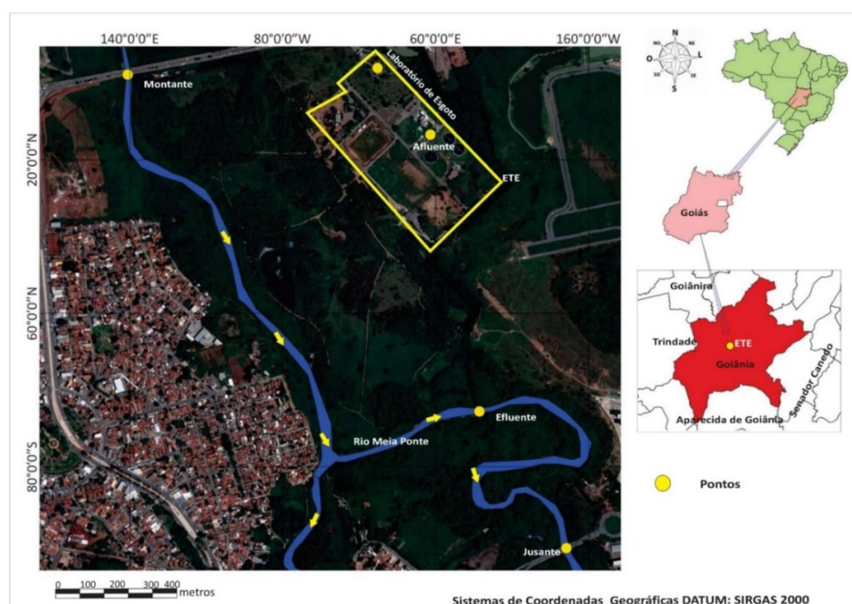
segundo von Sperling (1996), representa a contribuição de cada indivíduo por unidade de tempo, em média $54,0 \text{ g DBO}_{5,20^{\circ}\text{C}} \text{ hab}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, sendo foco deste artigo as ETEs Goiânia e Parque Atheneu, ambas localizadas em Goiânia, estado de Goiás, Brasil.

Assim, a ETE Dr. Hélio Seixo de Britto, chamada de ETE Goiânia, inaugurada no ano de 2003, possui capacidade de projeto para tratar até 2.300 L s^{-1} de esgoto, hoje com vazão média de esgoto da ordem de 1.400 L s^{-1} . A unidade foi projetada para operar, inicialmente, com tratamento primário avançado ou quimicamente assistido, atendendo uma população em 2010 de 1.466.105 habitantes (IBGE, 2010), remete a uma carga orgânica de $78,0 \text{ g DBO}_{5,20^{\circ}\text{C}} \text{ hab}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, considerada alta.

Já a ETE Parque Atheneu, foi inaugurada no ano de 1984 com capacidade para tratar até $154,0 \text{ L s}^{-1}$ de esgoto, hoje a vazão média de esgoto que chega à unidade é da ordem de $98,0 \text{ L s}^{-1}$, possuindo tratamento biológico (uma lagoa anaeróbica e duas facultativas). A população atendida pela ETE Parque Atheneu em 2010 foi estimada em 14.068 habitantes (IBGE 2010) possuindo carga orgânica aproximadamente de $46,0 \text{ g DBO}_{5,20^{\circ}\text{C}} \text{ hab}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, considerada baixa.

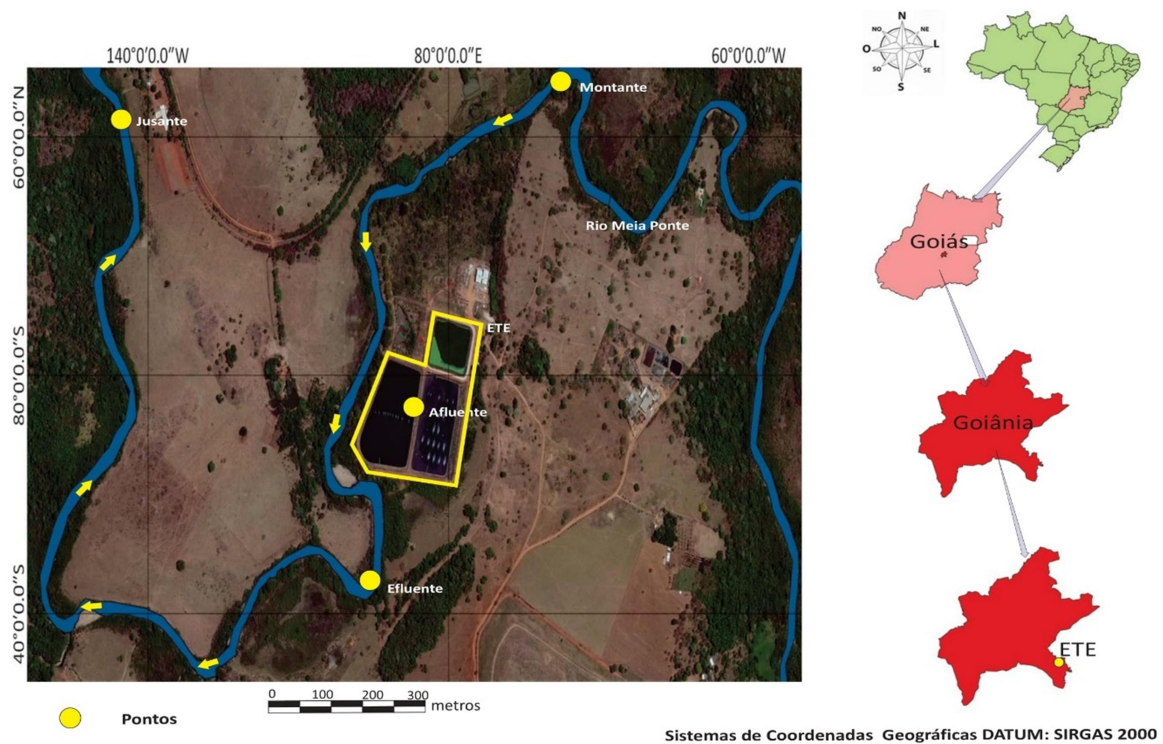
Assim, em cada ETE de estudo foram determinados dois pontos de coleta das amostras de esgoto, denominados de afluente (esgoto bruto) e efluente (esgoto tratado), e dois pontos no curso hídrico, rio Meia Ponte, denominados de montante (antes do lançamento) e jusante (depois do lançamento). Os pontos de coleta das amostras podem ser visualizados nas Figuras 3 e 4, sendo denominados de ETE Dr. Hélio Seixo de Britto (ETE GYN) e ETE Parque Atheneu (ETE PQ), respectivamente.

Figura 3 – Localização da ETE Dr. Hélio Seixo de Britto, Goiânia – GO.



Fonte: Alves (2018)

Figura 4 – Localização da ETE Parque Atheneu, Goiânia – GO.



Fonte: Alves (2018)

METODOLOGIA

Após definição dos locais de coleta das amostras de esgoto, procedeu-se com a seguinte metodologia executiva: a) planejamento das coletas, transporte das amostras e análises dos parâmetros físicos das amostras de esgoto e b) medição e avaliação do Oxigênio Dissolvido (OD) por diferentes equipamentos portáteis e ainda, determinação da turbidez e Sólidos Suspensos Totais (SST).

As análises dos parâmetros físicos de turbidez e SST foram realizadas para compreender se há ou não influência destes nas medições ou concentrações do OD nas amostras analisadas.

PLANEJAMENTO DAS COLETAS, TRANSPORTE E ANÁLISES FÍSICAS DAS AMOSTRAS

As amostras de esgoto foram coletadas nas ETEs Goiânia e Parque Atheneu seguindo as recomendações metodológicas sugeridas por APHA (2012) e também de acordo com as Instruções de Trabalho IT 07.0109 e IT 07.600 (SANEAGO, 2017).

As amostras de esgoto dos pontos afluente e efluente e do rio (montante e jusante) foram disponibilizadas pela supervisão do laboratório de esgoto da ETE Goiânia e Parque Atheneu da

empresa Saneamento de Goiás (SANEAGO) para serem analisadas (determinação do OD) no laboratório de Águas da Universidade Federal de Goiás (UFG), detentora do oxímetro óptico. Essas amostras foram transportadas das ETEs até o laboratório imediatamente após as coletas (tempo nunca maior que 2 horas), em bolsa térmica em temperatura ambiente (25°C).

Essa logística foi necessária, pois, os equipamentos portáteis para medição do OD (membrana e óptico) não podiam ser retirados dos locais e levados aos pontos de estudo (o que seria ideal) devido ao fato de serem patrimoniados pelas instituições de origem.

Os parâmetros físicos de turbidez e sólidos suspensos totais foram analisados pelo laboratório da SANEAGO. As análises foram realizadas em frequência mensal entre os meses de abril a novembro de 2018.

Os métodos de referência utilizados para determinação dos parâmetros físicos analisados seguiram as recomendações do *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater – SMEWW* (Apha 2012) (Tabela 2).

Tabela 2 – Métodos de referência das análises.

Parâmetros	Métodos
Turbidez	SMEWW 2130 B
Sólidos Suspensos Totais (SST)	SMEWW 2540 D
Oxigênio Dissolvido Winkler (OD _w)	SMEWW 4500-0 C

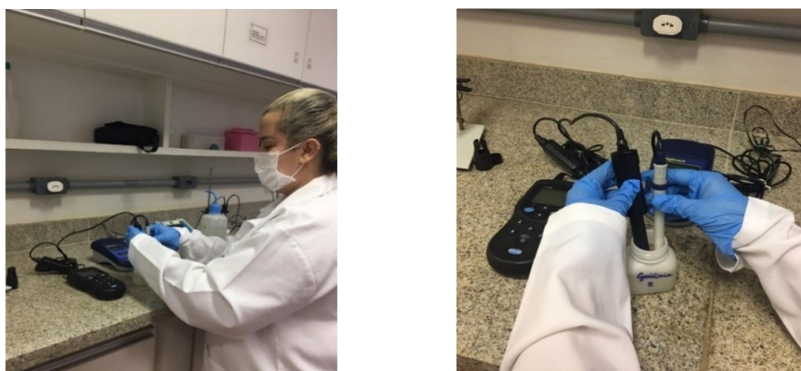
Fonte: ALPHA (2012).

MEDIÇÃO E AVALIAÇÃO DO OD POR DIFERENTES MÉTODOS

MÉTODOS INSTRUMENTAIS (CAMPO)

A determinação do OD pelos diferentes equipamentos portáteis eletroquímico (membrana) e óptico foram realizadas na mesma amostra ao mesmo tempo em frasco simples de 200 mL (Figura 5).

Figura 5 – Determinação do OD para as amostras coletadas a) visão geral do procedimento e b) detalhe da padronização na medição do OD.



As análises de OD realizadas seguiram procedimentos especificados do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW) e considerações técnicas de cada equipamento (Tabela 3), anteriormente calibrados antes das medições em amostra padrão, seja para o equipamento de sonda eletroquímica (Figura 6a) e óptico (Figura 6b), armazenando as concentrações medidas.

Figura 6 – Oxímetros utilizados na determinação do OD: a) membrana; b) óptico.



Tabela 3 – Detalhes técnicos dos oxímetros utilizados na detecção do OD.

MARCA	HACH (ÓPTICO)	DIGIMED (MEMBRANA)
MODELO	HQ30D	DM-4P
FAIXA/MEDIÇÃO	0,0 - 20,0 (mg L ⁻¹)	0,0 - 60,0 (mg L ⁻¹)
RESOLUÇÃO	0,01	0,1
DERIVA	5° a 45°C	0° a 60°C

MÉTODO IODOMÉTRICO (LABORATORIAL)

Também foi comparado o OD medido pelo princípio iodométrico de Winkler (OD_w) com o OD detectado pelos equipamentos portáteis (membrana e óptico) afim de avaliar e comparar o método laboratorial com o de campo. O princípio iodométrico de Winkler foi realizado pelo laboratório da SANEAGO.

O método de Winkler (iodometria) não modificado usa o sulfato manganoso em meio alcalino, que na presença de OD, pode ser oxidado a uma valência mais alta formando precipitado marrom. Nesta fase, se o precipitado formado for branco, indica ausência de OD. Na prática, a fase de formação do precipitado marrom, é conhecida como fixação, pois, o OD não mais reagira com outras elementos presentes na amostra analisada. Após a fixação do OD, ocorre a adição de iodeto de potássio e ácido sulfúrico, para liberação de iodo elementar, que será titulado por uma solução de tiosulfato de sódio.

Acredita-se que a gravimetria, pelo método de Winkler, ainda é um dos métodos mais confiáveis conhecidos. Porém, como seus valores de correção nem sempre são lineares, investigações desde sua época indicam que o controle de processos químicos ainda está incompleto (Schulek 1963). Nesse sentido, investigações teóricas e experimentais como apresentadas neste artigo são de grande importância para compreender ainda mais o fenômeno de medição do OD.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 4 ilustra os resultados de OD medidos durante o período das análises para as estações de tratamento de esgoto (ETEs) Goiânia e Parque Atheneu pelos oxímetros de membrana, óptico e pelo princípio iodométrico de Winkler.

Inicialmente, analisando o OD obtido nas amostras de esgoto, denominadas de afluente (esgoto bruto, entrada da ETE) e efluente (esgoto tratado, saída da ETE), seja pela técnica de Winkler, oxímetros de membrana ou óptico (Tabela 4), em todos os meses avaliados a ETE GYN apresentou menores valores que a ETE PQ, evidenciando e comprovando a influência da carga orgânica de cada ETE nos níveis de OD medidos. Destaca-se ainda que, o nível de OD no ponto denominado efluente têm relação direta e depende do tipo de tratamento utilizado em cada ETE.

Tabela 4 – Resultados das análises de OD das ETEs avaliadas por diferentes técnicas de medição (ano de 2018).

MÊS	LOCAL	Oxigênio dissolvido(mg L ⁻¹ O ₂)											
		OD _w				OD _m				OD _o			
		A	E	M	J	A	E	M	J	A	E	M	J
ABRIL	ETE GYN	0,00	0,77	5,59	3,92	0,0	1,3	5,5	5,9	0,31	1,55	7,89	7,72
	ETE PQ.	0,01	1,51	0,62	3,26	0,1	3,1	6,1	6,3	0,43	3,82	8,32	8,01
MAIO	ETE GYN	0,02	0,38	6,18	4,86	0,2	0,4	5,5	4,8	0,07	0,58	7,33	6,19
	ETE PQ.	0,05	0,86	5,59	3,92	0,5	4,9	5,4	5,3	1,45	6,03	6,59	6,57
JUNHO	ETE GYN	0,00	0,82	6,55	5,53	0,0	1,2	5,4	5,2	0,65	1,72	7,84	7,73
	ETE PQ.	0,71	1,21	6,79	4,38	0,7	2,6	6,4	6,2	0,71	3,42	7,62	7,31
JULHO	ETE GYN	0,12	0,67	6,50	5,75	0,1	1,1	5,7	5,6	0,12	1,64	7,78	7,6
	ETE PQ.	0,15	0,96	5,36	3,38	0,1	3,4	6,6	6,2	0,34	3,52	8,12	7,97
AGOSTO	ETE GYN	0,06	0,73	6,98	2,71	0,0	1,5	5,2	4,9	0,06	1,66	6,97	6,62
	ETE PQ.	0,09	0,88	5,58	4,66	0,0	3,3	6,4	6,3	0,09	3,72	8,62	8,51
SETEMBRO	ETE GYN	0,11	1,58	5,76	1,88	0,1	1,4	5,7	5,5	0,11	1,56	7,36	7,20
	ETE PQ.	0,21	1,74	2,33	3,15	0,2	3,3	6,2	5,8	0,21	3,77	8,23	8,13
OUTUBRO	ETE GYN	0,66	1,64	6,45	2,00	0,6	1,3	5,2	5,1	0,66	1,67	7,42	7,31
	ETE PQ.	0,82	1,69	1,89	1,36	0,8	3,8	6,5	6,1	0,82	3,72	8,44	8,29
NOVEMBRO	ETE GYN	0,00	1,25	5,48	1,93	0,0	1,2	5,1	4,7	0,18	1,59	7,40	7,33
	ETE PQ.	0,23	1,32	0,85	0,66	0,2	3,2	5,6	5,3	0,23	3,62	8,35	8,29

Onde: OD_w: oxigênio dissolvido pelo princípio iodométrico de Winkler; OD_m: oxigênio dissolvido medido pelo oxímetro eletroquímico; OD_o: oxigênio dissolvido medido pelo oxímetro óptico; A: afluente (entrada da ETE), E: efluente (saída da ETE); M: montante (rio); J: jusante (rio); ETE GYN: estação de tratamento de esgoto de Goiânia; ETE PQ: estação de tratamento de esgoto de Parque Atheneu.

Ainda analisando os dados da Tabela 4, os valores de OD detectados instrumentalmente, ou seja, pelos oxímetros de membrana (OD_m) e óptico (OD_o) na maioria das amostras analisadas, apresentaram-se maiores que pelo princípio iodométrico laboratorial de Winkler (OD_w), sendo esta última técnica citada e utilizada pela concessionária local de água e esgoto. Fato este que, pode estar relacionado com o consumo de OD pela presença de sólidos suspensos totais durante o processo de transporte das amostras.

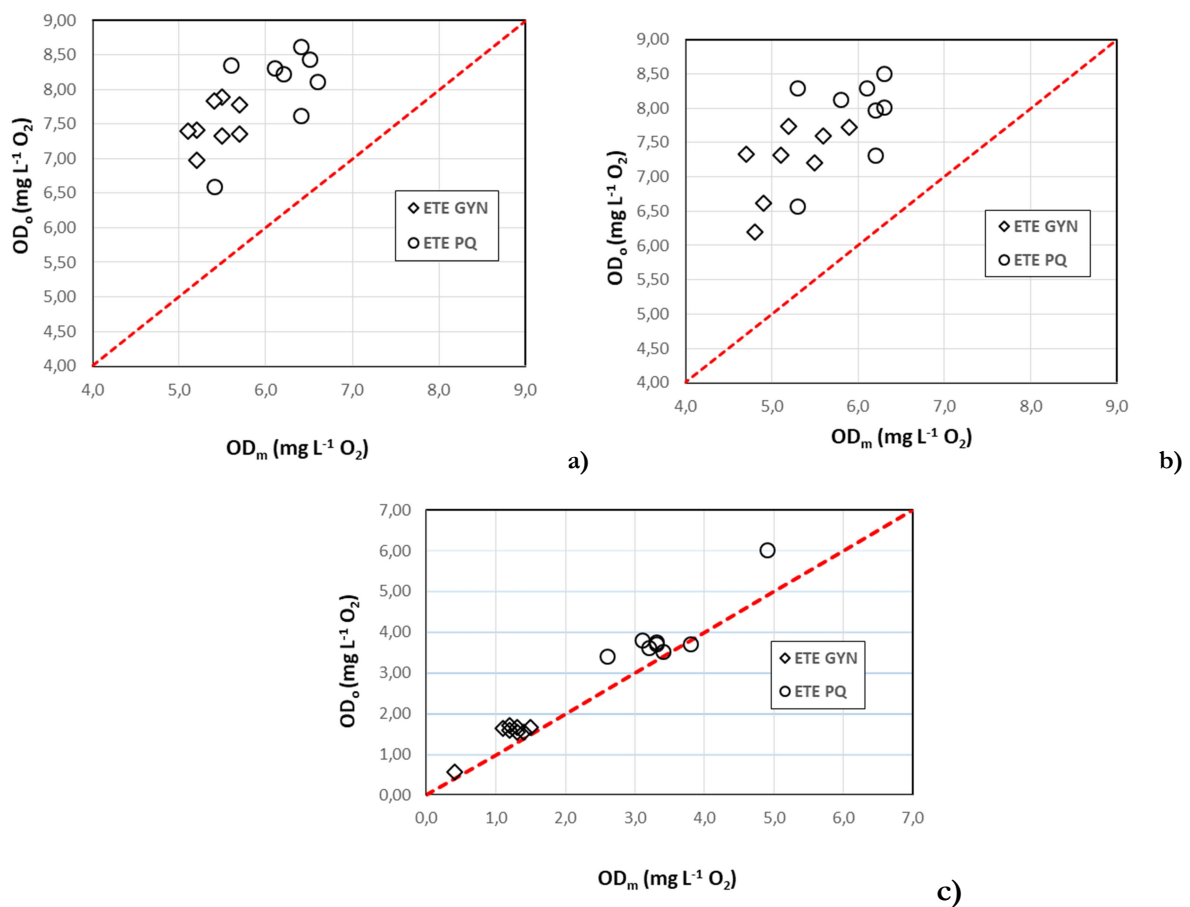
No intuito de comparar, quantificar e avaliar a diferença entre o OD detectado pelos diferentes oxímetros utilizados nas amostras (técnicas instrumentais), elaborou-se a Figura 7, sendo possível inferir que para todas as amostras analisadas (esgoto bruto, tratado e ponto de montante e jusante no curso hídrico) o OD_o (oxímetro óptico) detectado foi maior que OD_m (oxímetro de membrana).

Este fato pode estar associado a forma detecção do OD no fluido, ou seja, o oxímetro de membrana trabalha com reações ar-água-solução eletrolítica-membrana permeável não rápidas que

consomem o OD presente no meio, sendo que para maiores teores a leitura de estabilização é mais lenta. Já o oxímetro óptico, detecta o OD por meio de respostas sobre feixes de luz (emissor e receptor) não o consumindo, consequentemente, obtendo maior valor de OD em menor um menor tempo de estabilização de leitura que o oxímetro de membrana. Assim, para amostras com baixos teores de OD, como é o caso de efluentes, as medições detectadas pelos dois oxímetros utilizados se aproximam (Figura 7c), pois, quase não há OD no meio e portanto, não há consumo.

Figura 7 – Comparação entre o OD medido por diferentes equipamentos portáteis:

a) ponto de montante, b) ponto de jusante e c) ponto efluente (lançamento).



Ainda analisando a Figura 7c, no que tange aos baixos valores de OD detectados (menores que $4,0 mg L^{-1} O_2$), as medições de OD pelos diferentes equipamentos parecem ser menores, diminuindo a diferença relativa média das medições entre OD_o e OD_m de 27,76% para 22,11% (ETE GYN) e de 23,23% para 14,33% (ETE PQ) nos ponto de montante e lançamento das ETE's, respectivamente (Tabela 5).

Tabela 5 – Erros médios relativos entre os valores de OD_o e OD_m.

LOCAL	Erro (%)		
	E*	M*	J*
ETE GYN	22,11	27,76	27,60
ETE PQ	14,33	23,23	24,40

*E: efluente (lançamento), M: montante e J: jusante.

Destaca-se aqui que, como a concentração de saturação do oxigênio (C_s) ao nível do mar é de aproximadamente $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, maiores concentrações de oxigênio nas amostras, talvez advindas dos processos de aeração nos corpos hídricos, tendem a se equilibrar com o ar atmosférico, principalmente se houver demora na estabilização da leitura ou tempo de leitura, o que ocorreram na execução das análises, visto que foram transportadas mesmo que de forma rápida para o laboratório. Para menores concentrações de oxigênio isso seria menos provável.

Outro aspecto que parece interferir e pode estar relacionado com os diferentes valores de OD detectados pelos oxímetros é a sensibilidade de cada equipamento. Enquanto o oxímetro de membrana detectar o OD na faixa de $0,0$ a $60,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$, o oxímetro óptico trabalha na faixa de $0,0$ a $20,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ (menor escala). Como a faixa de detecção do OD para o oxímetro de membrana é maior e considerando que para todas as amostras analisadas o OD não superou valores maiores que $9,0 \text{ mg L}^{-1}$, para amostras com maiores teores de OD, estes podem sofrer influência de sensibilidade de leitura, podendo ser outra razão da discrepância entre os resultados encontrados.

Verificou-se também que os valores de OD para os pontos de montante das ETE's avaliadas (Figura 7a) se apresentaram maiores que os detectados à jusante (Figura 7b), em cerca de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, indicando que há influência nos corpos hídricos provenientes dos pontos de lançamento das ETE's.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados de sólidos suspensos totais e de turbidez medidos durante o período das análises para as estações de tratamento de esgoto (ETE's) Goiânia e Parque Atheneu para analisar sua influência no OD.

Tabela 6 – Resultados das análises de SST e turbidez das ETEs avaliadas (ano de 2018).

MÊS	LOCAL	PARÂMETROS FÍSICOS							
		SÓLIDOS SUSPENSOS (mg L ⁻¹)				TURBIDEZ (UNT)			
		A	E	M	J	A	E	M	J
ABRIL	ETE GYN	384	101	22,9	26	289	81,2	36,8	36,8
	ETE PQ.	355	157	21,4	22	146	54,2	24,2	26,6
MAIO	ETE GYN	380	110	43,7	55,6	266	71,4	67,0	77,0
	ETE PQ.	371	189	22,7	26	289	82,3	35,3	33,1
JUNHO	ETE GYN	505	104	24,4	25,6	276	75,6	17,0	24,0
	ETE PQ.	329	147	21,2	23,9	176	64,6	29,8	26,3
JULHO	ETE GYN	377	118	26,9	28	256	71,2	32,5	34,8
	ETE PQ.	326	153	23,4	24,8	186	77,6	26,8	23,3
AGOSTO	ETE GYN	368	113	26,7	27,6	258	72,4	32,6	34,7
	ETE PQ.	318	133	24,5	25,6	166	71,5	25,6	22,9
SETEMBRO	ETE GYN	422	99	23,5	24,2	273	73	23,7	37,9
	ETE PQ.	407	171	25,3	26,2	178	74,5	30,1	36,2
OUTUBRO	ETE GYN	388	124	22,1	23,5	422	66,4	11,9	23,4
	ETE PQ.	418	185	24,3	26,7	182	65,3	35,1	38,3
NOVEMBRO	ETE GYN	433	124	24,6	25,5	257	77,1	17,8	16,0
	ETE PQ.	300	151	23,6	26,2	186	62,6	18,9	14,7

onde: A: afluente (entrada da ETE); E: efluente (saída da ETE); M: montante (rio); J: jusante (rio); ETE GYN: estação de tratamento de esgoto de Goiânia; ETE PQ: estação de tratamento de esgoto de Parque Atheneu.

Verificou-se que os valores de turbidez e sólidos suspensos totais para os pontos de montante das ETEs avaliadas (corpo hídrico) se apresentaram menores na maioria dos resultados que os detectados à jusante (em especial, os SST que em média apresentou-se 8,2% menores para o ponto de montante de ambas ETEs), indicando influência do ponto de lançamento (Tabela 6).

Observa-se também na Tabela 6 que, para os pontos afluentes (entrada das ETEs) em ambas ETEs, apresentou-se os maiores valores de turbidez e sólidos suspensos totais, evidenciando sua diminuição gradativa para os pontos de lançamento, evidenciando o tratamento do esgoto. Os valores de turbidez e SST da ETE GYN sempre destacaram-se superiores aos da ETE PQ, evidenciando a influência da carga orgânica de cada ETE.

Com relação a influência da turbidez e SST nas medições de OD pelos diferentes oxímetros utilizados, percebe-se pela Figura 7 e Tabela 6 que estes parâmetros físicos não afetaram significativamente os resultados, pois, os maiores valores encontrados foram do ponto de lançamento e as medições de OD₀ e OD_m foram as que obtiveram menores erros relativos médios para as duas ETEs avaliadas.

CONCLUSÕES

Com relação à determinação do oxigênio dissolvido (OD) pelos dois equipamentos utilizados, conclui-se que:

- para todos os valores de OD analisados nas amostras em estudo, os valores de OD_o (óptico) foram sempre maiores que o OD_m (membrana), tanto para esgoto tratado quanto para os pontos de montante e jusante do lançamento (rio), destacando a importância de se conhecer o funcionamento adequado de cada tipo de sensor e as diferentes faixas de medição (sensibilidade) de cada equipamento;
- os valores de OD_m analisados foram mais altos que o OD_w, tanto para esgoto tratado e antes e depois do seu lançamento, indicando que os valores de OD utilizados pela concessionária de água e esgoto podem ser considerados a favor da segurança, visto que se apresentaram menores (cerca de 12,16%) no ponto de efluente;
- tanto a turbidez quanto os sólidos totais não influenciaram as medições de OD por ambos oxímetros utilizados, sendo este efeito mais perceptível para águas com maiores teores de OD, menos turvas e com menos sólidos totais dissolvidos, ou seja, com valor de OD próximo ao valor de concentração de saturação de oxigênio;
- deve haver padronização dos métodos de determinação do OD (procedimentos operacionais e técnicos para cada equipamento) na execução das etapas que envolvem a medição do OD por diferentes operadores (coleta, armazenamento, forma e local das medições).

Enfim, para amostras com concentrações baixas de OD, como em esgotos, ambos oxímetros utilizados (óptico e membrana) podem ser indicados, pois, os altos valores de turbidez e sólidos totais não se mostraram influenciadores. Para concentrações de OD mais elevadas, como em rios e lagos, sugere-se cuidado na escolha do oxímetro a ser utilizado, pois, a forma de detecção do OD (consumindo ou não o oxigênio do meio) e tempo de estabilização da leitura podem afetar as medições reais, porém, ainda aceitas em favor da segurança caso haja o consumo de oxigênio.

Deve-se atentar para a aplicabilidade e finalidade, forma de detecção, faixas de medição, precisão e acurácia dos diferentes tipos de oxímetro para os usos em recursos hídricos ou esgotos sanitários.

REFERÊNCIAS

Alves FCR 2018. Influência de parâmetros físicos na medição do oxigênio dissolvido em diferentes equipamentos portáteis. Trabalho de conclusão de curso (TCC) do curso de bacharelado em Engenharia Sanitária Ambiental, Pontifícia Universidade Católica de Goiás (PUC Goiás), Goiânia, Brasil.

ANA - Agência Nacional de Águas 2018. Indicadores de qualidade - Índice de qualidade das águas (IQA). Portal da Qualidade das Águas. 2018. Disponível em: <http://portalpnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx>. Acesso em: 15 abril 2018.

APHA - American Public Health Association 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22º ed..

Aquaculture 2014. Sonda de Oxigênio Dissolvido Óptico. Disponível em: https://in-situ.com/wp-content/uploads/2014/11/RDO-PRO-Optical-Dissolved-Oxygen-Sensor-for-Aquaculture_Specs-Portuguese.pdf. Acesso em: 28 março 2018.

Araújo SDS, Salles PDA, Saito CH 2004. Modelos qualitativos, baseados na dinâmica do oxigênio dissolvido, para avaliação da qualidade das águas em bacias hidrográficas. *Desenvolvimento tecnológico e metodológico para medição entre usuários e comitês de bacia hidrográfica. Brasília: Departamento de Ecologia. Editora da UNB, 9-24.*

Atkins P, Jones L 2006. Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. 3ª. ed. Porto Alegre: Bookman.

Braga C 2002. Introdução à Engenharia Ambiental. In: Simpósio do Cerrado. São Paulo: Brasil.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo 2009. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. 2009. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/aguasinteriores/wpcontent/uploads/sites/32/2013/11/variaveis.pdf>. Acesso em: 08 março 2018.

Chapra SC 2008. Surface water-quality modeling. Waveland press.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente 2005. Resolução nº357/2005. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, SEMA.

Deepa N, Ganesh AB 2015. Sol-gel based portable optical sensor for simultaneous and minimal invasive measurement of pH and dissolved oxygen. *Measurement*, 59:337-343.

Feng W, Zhou N, Chen L, Li B 2013. An optical sensor for monitoring of dissolved oxygen based on phase detection. *Journal off Optics*, 15(5):055502.

Ferreira D 2017. Influência do tipo de equipamento na determinação do oxigênio dissolvido em estações de tratamento de esgoto. Goiânia. Trabalho de conclusão de curso (TCC) do curso de bacharelado em Engenharia Sanitária Ambiental, Pontifícia Universidade Católica de Goiás (PUC Goiás), Goiânia, Brasil

Ferreira MAC 2007. Desenvolvimento de sensores de oxigênio dissolvido utilizando métodos eletroquímicos e ópticos para monitoramento em tempo real da qualidade da água. São Paulo.

- Fiorucci AR, Benedetti Filho E 2005. A importância do oxigênio dissolvido em ecossistemas aquáticos. *Química nova na escola*, (22):10-16.
- Grist SM, Chrostowski L, Cheung KC 2010. Optical oxygen sensors for applications in microfluidic cell culture. *Sensors*, 10 (10):9286-9316.
- Guzman SQD, Baudino OM, Cortinez VA 1987. Design and evaluation of an electrochemical sensor for determination of dissolved oxygen in water. *Talanta*, 34(6):551-554.
- Holmén K, Liss P 1984. Models for air water gas transfer: An experimental investigation. *Tellus B*, 36(2):92-100.
- Hu YJ, Liu Y, Zhang LX, Zhao RM, Qu SS 2005. Studies of interaction between colchicine and bovine serum albumin by fluorescence quenching method. *Journal of Molecular Structure*, 750(1-3), 174-178.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia Estatística 2010. Cidades. Disponível em:<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/home.php>. Acesso em: 28 abril 2018.
- Janzen JG, Schulz HE, Lamon AW 2008. Measurements of dissolved oxygen concentration at water surface. *Sanitary and Environmental Engineering*, 13(3):278-283.
- Klimant I, Wolfbeis OS 1995. Oxygen-sensitive luminescence materials based on silicone-soluble ruthenium diimine complexes. *Anal. Chem*, 67:3160-3166.
- Luo W; Abbas ME, Zhu L, Zhou W, Li K, Tang H, Li, W 2009. A simple fluorescent probe for the determination of dissolved oxygen based on the catalytic activation of oxygen by iron (II) chelates. *Analytic chimica acta*, 640(1):63-67.
- Mara DD 1997. Design Manual for Waste Stabilization Ponds in India. Lagoon Technology International Ltd. Leeds.
- Pinto AL, Oliveira GHD, Pereira GA 2010. Avaliação da eficiência da utilização do oxigênio dissolvido como principal indicador da qualidade das águas superficiais da bacia do córrego Bom Jardim, Brasilândia/MS. *Revista de Geografia, Meio Ambiente e Ensino*, 1(1), 69-82.
- Parnis JM, Mackay D, Harner T 2015. Temperature dependence of Henry's law constants and KOA for simple and heteroatom-substituted PAHs by COSMO-RS. *Atmospheric Environment*, 110:27-35.
- SANEAGO 2017a. Coleta de amostras de esgoto, resíduos sólidos e água bruta, IT07.0109. Goiânia 2017.
- SANEAGO 2017b. Limpeza e preparo de materiais para análise e coletas em laboratório de esgoto, IT07.0600. Goiânia.
- Schulek E 1963. LW Winkler (1863–1939). *Talanta*, 10(5):423-428.
- Shimada P, Almolda Filho M 1987. Estudo de Lagoas de Estabilização para Tratamento de Esgoto Doméstico na Região Centro-Oeste. *Revista Dae*, 47 (130):127.
- Silva KRB 2007. Optados para determinação de SO₂ e O₂. Campinas-SP. Disponível em: <<file:///C:/Users/pc/Desktop/vtIs000434698.pdf>> Acesso em: 27 março 2018.

SNIS – Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento. Diagnóstico anual de águas e esgotos, 2016.

Sperling MV 2017. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, Lagoas de Estabilização. (3^o ed.). Belo Horizonte: UFMG.

TPS – TPS PTY Ltd. Handbook: Microprocessor Dissolved Oxygen and Conductivity Meter. Brisbane, Austrália, 1997. Disponível em: http://tps.com.au/assets/userfiles/files/content/handbook/900Dv3_0.pdf. Acesso em: 24 abril 2018.

Vesilind PA, Morgan SM 2011. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo: Cengage Learning, v. 2.

Von Sperling M 1996. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 2 Ed. Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais.

Von Sperling M 2005. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Editora UFMG.

Evaluation Of Different Dissolved Oxygen Measurement Techniques For Basic Sanitation

ABSTRACT

Dissolved oxygen (DO) is one of the most relevant parameters for water and effluent quality assessment. Thus, the objective of this article was to evaluate the difference of DO measured in different water samples and sewage from Wastewater Treatment Facilities (WTF) through electrochemical and optical oximeters (DO_m and DO_o), also assessing the influence of physical parameters of turbidity and total suspended solids. The results showed that the DO_o values were always higher than DO_m , not only for the samples of upstream but also for the downstream of the river launch point, it means DO values greater than 4.0 mg L^{-1} . For samples with minimal amounts of DO (less than 4.0 mg L^{-1}), both oximeters used detected very close DO levels (about 14.3% of difference), they were not influenced by turbidity and dissolved solids. Thus, attention should be given to the applicability and use, accuracy ranges, accuracy, and precision of several types of oximeters for use in water resources or sanitary sewage.

Keywords: electrochemical sensor; optical sensor; oximeter; effluent.

Submissão: 14/05/2020

Aceite: 26/11/2020