



Testes de significância aplicados ao estudo da DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) em ambientes urbanos impactados na região do polo industrial da Zona Franca de Manaus- AM

Anderson da Silva Lages¹, Sebatião Átila Fonseca Miranda¹, Deborah Oliveria¹, Aretusa Cetauro¹, Samia Dourado¹, Sérgio Bulcão Bringel¹

Resumo

A Análise de DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio, é uma das mais importantes análises a serem executadas em efluentes domésticos e industriais. Nela, se pode avaliar o nível de degradação da matéria orgânica naquele meio. Como grande parte dos corpos de água urbanos do Brasil se encontram em elevado nível de degradação, a análise da DBO pode explicar muito sobre o grau de influência antrópica nesses ambientes. Dado o elevado nível de degradação da qualidade dessas águas, essas amostras tendem a serem diluídas, e como se sabe, muito se pode perder nessas diluições. Diante desse problema, esse estudo teve por objetivo avaliar cinco diluições (100x, 50x, 33,3x, 25x e 20x) de amostras de DBO no Igarapé do Quarenta pelo método de Winkler entre os meses de setembro e outubro de 2019. Foram aplicados testes de F para julgar qual a diluição seria a mais precisa. Os resultados demonstraram que as diluições de 25x e de 20x foram as mais precisas, e, que, a quantidade de solvente nessas diluições modifica a disposição de oxigênio consumido no meio.

Palavras-chave: DBO, Teste de F, Igarapé do Quarenta, Quimiometria ambiental

Significance tests applied to the study of BOD (Biochemical Oxygen Demand) in impacted urban environments in the industrial pole region of the Manaus Free Trade Zone – AM. The BOD Analysis - Biochemical Oxygen Demand, is one of the most important analyzes to be performed on domestic and industrial effluents. It can evaluate the level of degradation of organic matter in that environment. As a large part of urban water bodies in Brazil are at a high level of degradation, the BOD analysis can explain a lot about the degree of anthropic influence in these environments. Given the high level of degradation in the quality of these waters, these samples tend to be diluted, and as is known, much can be lost in these dilutions. In view of this problem, this study aimed to evaluate five dilutions (100x, 50x, 33.3x, 25x and 20x) of BOD samples in the Igarapé do Quarenta by the Winkler method between the months of September and October 2019.. F tests were applied to judge which dilution would be the most accurate. The results showed that the dilutions of 25x and 20x were the most accurate, and that the amount of solvent in these dilutions modifies the disposition of oxygen consumed in the medium.

Keywords: BOD, F test, Stream Quarenta, environmental chemometry

¹ Coordenação de Clima e Recursos Hídricos, INPA Manaus, Amazonas, Brazil asl.qmc@gmail.com



1. Introdução

A cidade de Manaus está localizada no centro da Amazônia e conta com um dos mais célebres polos de indústria da América Latina. Manaus está às margens do maior rio do mundo, o rio Amazonas, e conta com inúmeros corpos de água que cruzam sua extensão. Esses corpos de água são chamados de igarapés, ou caminho de canoa, traduzido do tupi guarani (*ygara* = canoa; *apé* = caminho). Contudo, como ocorre em muitos países, os corpos de água que cruzam a cidade de Manaus estão sujeitos à contaminação por esgotos domésticos e industriais, sobretudo, na área do polo industrial (Silva, 1996; Melo et al., 2019).

Muitas indústrias mundo a fora buscam alternativas para a otimização do uso da água e tratamento adequado em relação aos despejos. Uma das formas de se evitar os efeitos danosos desses lançamentos sobre o ambiente consiste na remoção da matéria orgânica através de sistemas de tratamento. Desta forma, o tratamento biológico é a solução mais econômica no caso de efluentes domésticos e na maioria dos efluentes industriais. A matéria orgânica pode ser considerada a parte mais persistente em efluentes e pode ser caracterizada em solução por sólidos orgânicos dissolvidos (rapidamente biodegradáveis), e em suspensão, relativa aos sólidos suspensos no meio líquido (lentamente biodegradáveis) (Von Sperling, 2005). Normalmente essas avaliações são feitas de forma indireta pela Demanda Bioquímica de oxigênio (DBO) e pela Demanda Química de Oxigênio (DQO). A DBO mede a quantidade de oxigênio necessária para que os microrganismos

biodegradem a matéria orgânica. A DQO é a medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica (Giordano, 2012).

Como as populações de muitas cidades cresceram significativamente durante o final do século XIX devido à expansão industrial, sistemas de esgoto foram instalados para transportar águas residuais (de banheiros, lavagens etc.) e águas residuais industriais a rios ou outros corpos de águas superficiais, como os igarapés, para descarte com pouco ou nenhum tratamento. Contudo, a maior parte do material orgânico não foi removido porque foi dissolvido. Assim, à medida que as populações humanas aumentavam, também aumentavam o carregamento de orgânicos nas águas superficiais. O aumento da carga orgânica estimula a decomposição microbiana que utiliza Oxigênio Dissolvido (OD) na água. Esse consumo de OD leva ao desenvolvimento de condições anaeróbicas que comprometem a vida aquática, além de problemas estéticos na qualidade da água (Penn et al., 2009).

Os parâmetros para controle da carga orgânica são aplicados de forma muito diferente, entre alguns Estados do Brasil. Em São Paulo o controle é realizado utilizando-se somente a DBO como parâmetro. Nesse Estado, é exigida a redução de carga orgânica de 80% ou que a DBO apresente concentração máxima de 60mg O₂/L (Giordano, 2012). No Estado de Minas Gerais o controle é realizado de duas formas. Por concentração tanto da DBO quanto da DQO, sendo aplicados indistintamente para quaisquer indústrias. Os limites são 60 e 90 mg O₂/L



respectivamente. O Estado de Goiás limita a carga orgânica somente em relação à DBO, mas estabelecendo a concentração máxima de 60 mgO₂/L ou sua redução em 80% para lançamento no corpo hídrico. Para lançamento no sistema coletor público de esgotos sanitários, a concessionária do Estado limita o lançamento de DBO em 300 mgO₂/L e de DQO em 450 mgO₂/L, podendo ser admitidos valores que excedam até 10% ou suas reduções em 80%.

Na Ásia, o governo coreano iniciou um Programa de avaliação da carga diária máxima em 2004 para melhorar a qualidade da água dos principais rios e combater as fontes não pontuais de poluição. A partir de 2010, mais de 85% das águas residuais domésticas geradas e processadas pelos esgotos da Coreia já eram tratadas, contudo, muitos córregos e reservatórios ainda não atendiam aos padrões de qualidade estabelecidos. Nesse programa de avaliação nacional, a DBO foi selecionada como principal componente da qualidade da água a ser controlado pelo programa (Choi et al., 2019).

Nesse caso, portanto, pode-se seguramente afirmar que a DBO é a variável mais utilizada no mundo para o reconhecimento da carga poluidora de um meio (Abdalla e Himmamb, 2014). No entanto, há sempre o inconveniente de se manusear amostras de BDO com alto teor de contaminantes e sempre há dúvidas quanto às taxas de diluição a serem adotadas nos laboratórios. Por isso, as técnicas estatísticas podem ser um grande auxílio na demonstração de taxas de diluições seguras e precisas no manuseio e processamento de análises

químicas, como as de DBO (Moita Neto e Moita, 1998).

O objetivo desse estudo foi investigar, usando testes estatísticos de significância, fatores de diluição mais apropriados para a análise de DBO, de modo que os analistas e pesquisadores envolvidos, possam ter mais segurança em seus processos e mais confiabilidade em seus resultados. Tais resultados podem servir de subsídios para manuais analíticos, assim como, para técnicos da indústria interessados no tratamento de efluentes.

2. Metodologia

O trabalho se baseou em uma série de amostragens de um igarapé da cidade de Manaus. Esse igarapé, denominado de igarapé do Quarenta, corta a cidade de Manaus no sentido leste-sul e drena esgotos domésticos e industriais, já que esse corpo de água cruza o polo industrial de Manaus (Figura 1).

Muitos trabalhos já descreveram a condição ambiental do igarapé do Quarenta, com destaque para Silva, 1996; Do Valle, 1998; Guedes, 2003; Santana e Barroncas, 2007; Torrezani et al., 2016 e; Melo et al., 2019. Todos esses estudos foram contundentes na afirmação que as águas do igarapé do Quarenta estão altamente degradadas, cuja composição química pode ser similar a muitos efluentes industriais.

Foram realizadas quatro coletas de água do igarapé do Quarenta entre os meses de setembro e outubro de 2019 (duas em cada mês), em um ponto próximo à saída do polo de industrial de Manaus, nas cercanias do shopping Studio 5. Dado o estágio de degradação das águas, foram

coletados 1000 mL de água em frascos de polietileno, e, em seguida, encaminhados ao laboratório de Química Ambiental do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA, para que as diluições fossem executadas. As diluições foram recursos utilizados para viabilizar os testes de DBO pelo método de Winckler, nas águas do igarapé do Quarenta, tendo o tiosulfato de sódio como agente titulante. Contudo, não se sabia qual a melhor diluição ser adotada. Dada a dúvida, estabeleceu-se diluições de 100x, 50x, 33,3x, 25x e de 20x. Como todas as amostras diluídas apresentaram resultados

similares, recorreu-se às técnicas da Quimiometria para identificar quais as medidas mais precisas. Para isso, usou-se o coeficiente de variação e o teste de F para caracterizar as medidas semelhantes dentro de um intervalo de confiança de 95%. Também se verificou correlações entre as próprias diluições visando verificar quais os grupos de medidas mais precisas no conjunto de dados. Os resultados das médias dessas análises estão na tabela 1. Todas as ferramentas estatísticas usadas nos testes de significância foram aplicadas no software estatístico R, versão 3.1.1 de 2014.

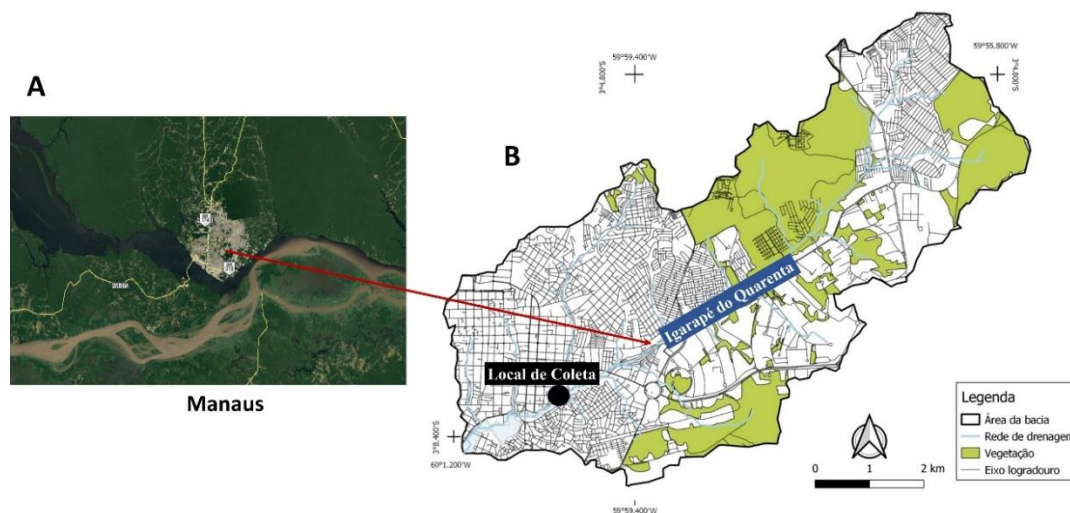


Figura 1: Cidade de Manaus no centro na Amazônia e as margens dos rios Negro e Solimões (A) e a área de localização do igarapé do Quarenta, passando pelo polo Industrial de Manaus (B).

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos nas diluições podem ser vistos na tabela 1. Todos os resultados estão em miligramas por litro de oxigênio. Os maiores valores foram observados para as diluições de 100x e os menores para as diluições de 20x. Vale ressaltar que todas as medidas foram repetidas cinco vezes para cada teste – N = 5.

As diluições de 100x apresentaram maior valor de oxigênio consumido provavelmente em virtude de uma maior solvatação do meio provocado pela maior quantidade de água. O Carbono Orgânico Dissolvido - COD é uma medida do total de moléculas orgânicas dissolvidas em águas residuais, onde o conceito de DBO só surgiu depois que as cidades começaram a despejar suas águas



residuais nos corpos d'água e isso levou ao esgotamento do oxigênio e, em seguida, à morte dos corpos d'água. Se a proporção de água/efluentes for mais alta, há mais nutrientes e menos toxicidade. O ponto mais importante é o fato de que a Demanda Bioquímica de Oxigênio

(DBO) não se deve aos componentes orgânicos, mas aos nitratos. Mesmo os nitratos, por si só, podem causar depleção do oxigênio da água e estimular à reprodução de microrganismos (Mophin-Kani et al., 2010).

Tabela 1: Resultados das médias de DBO obtidas para o teste de diluição de amostras contaminadas

Diluição 100x	Diluição 50x	Diluição 33,3x	Diluição 25x	Diluição 20x
12	22	7,66	1,25	1
8	23	13,32	2,25	0,4
10	19	28,31	10,75	21,6
6	2,5	12,32	7,75	12,6
30	9	1	4	7,8

Existem inúmeras terminologias aplicadas na estimativa de parâmetros durante o tratamento biológico de águas residuais, com as características das águas do igarapé do Quarenta. Estes geralmente dependem de se um substrato (C, N, P) para utilização por populações microbianas de águas residuais, e esses substratos determinam a estrutura das comunidades microbianas (aeróbia, anaeróbia, quimiotróficos, heterotróficos, etc.). A DBO foi originalmente usada na Grã-Bretanha do século 19 e é frequentemente relatada como o BOD5. O '5' foi usado porque nenhum riacho na Grã-Bretanha levou mais de 5 dias para chegar ao oceano. É um indicador confiável do grau de purificação das águas residuais. No entanto, a razão DBO / COD e a DBO medidos por períodos superiores a 5 dias fornecem uma medida mais precisa e precisa do sucesso do processo de tratamento (Topanou et al., 2020).

Desta forma, o aumento na disponibilidade de água nessas diluições pareceu criar condições para uma maior proliferação de microrganismos, e,

consequentemente, maior consumo de oxigênio no meio. Esse comportamento observado em maiores diluições ainda é pouco compreendido. No entanto, pode-se sugerir que o comportamento inverso pode ser explicado a partir dos menores teores de oxigênio consumido nas menores diluições. Ou seja, menos água disponível, menor a quantidade de microrganismos para consumir o oxigênio do meio (Pham et al., 2017).

Dada a variação espaço-temporal vista em muitas análises ambientais, variações da ordem de 30 a 50% são consideradas normais em virtude da influência sazonal (Santana, 2013; Lages, 2016). Contudo, os valores do coeficiente de variação analisados nesse estudo mostram uma grande oscilação superior a 50%. Tal discrepância pode ser influência pela ação microbiana no meio (Von Sperling, 2005). Os menores valores de desvio-padrão foram observados para as diluições de 25x e 20x o que sugere que essas medidas foram mais precisas que as demais, ou que foram menos influenciadas pela ação

microbiana do meio. Abaixo, se tem os valores das medidas de DBO, com seus respectivos valores de desvio-padrão e coeficiente de variação.

A análise dos teores de DBO em função do oxigênio consumido no meio mostraram um comportamento análogo em todas as diluições. Embora as diluições tenham se baseado em fatores distintos, todas apresentaram o mesmo comportamento analítico, conforme figura 2. Os resultados sugerem, que independente da diluição a ser adotada, os

coeficientes de variação estarão sempre próximos do intervalo entre 60 e 100%.

Tabela 2: Médias das medidas de DBO, em mg L^{-1} de O_2 - com $N = 5$, juntamente com os valores de desvio padrão ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$) e coeficiente de variação (em %).

Diluição	Média	SD	Cv
100x	13,2	9,65	73,14
50x	15,1	8,96	59,34
33,3x	12,52	10,08	80,49
25x	5,2	3,97	76,35
20x	8,68	8,81	101,52

SD – Desvio Padrão

Cv – Coeficiente de Variação

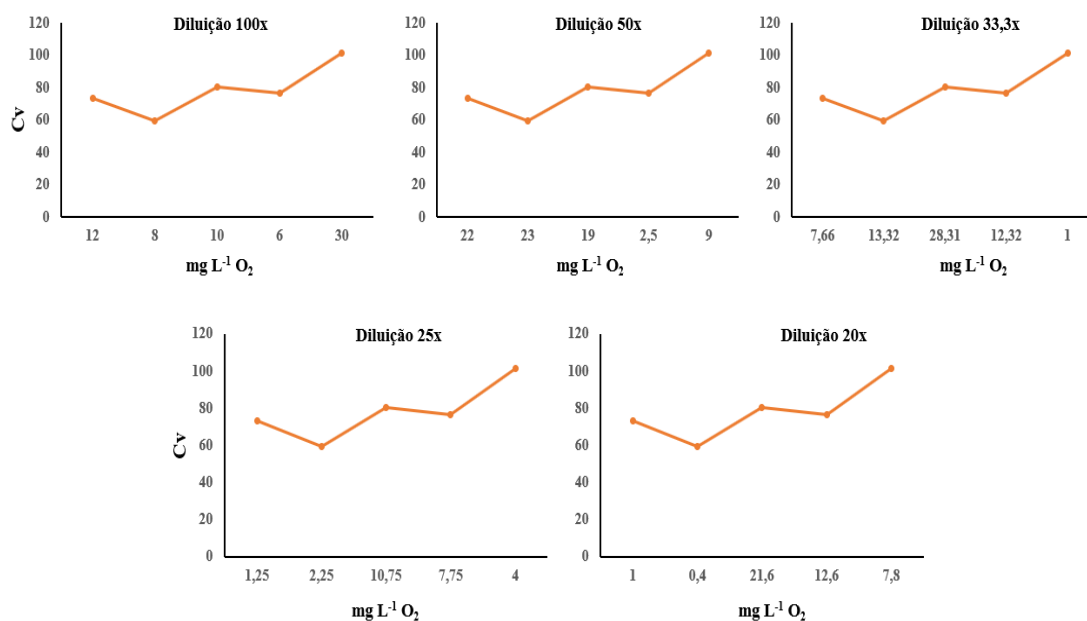


Figura 2: Coeficiente de variação em função dos resultados da DBO

Com base na observação desse intervalo comum para o coeficiente de variação no conjunto de dados, buscou-se avaliar se havia alguma similaridade entre essas diluições. Para isso, se aplicou o teste F, que é uma importante ferramenta estatística para verificar se existe significância entre dois conjuntos de dados. O teste F é um método estatístico que

avalia a variância de dois conjuntos de dados para definir se existe ou não semelhança entre os conjuntos (Santana, 2020). No presente estudo, têm-se cinco conjunto de dados que são as cinco diluições adotadas nos testes de DBO. Os resultados dos testes de F aplicados para as cinco diluições estão na tabela 3. Todas as análises foram executadas para um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 3: Resultados do teste de F – Indicações das diluições semelhantes e diferentes para intervalo de confiança de 95%

	Diluição 100x	Diluição 50x	Diluição 33,3x	Diluição 25x	Diluição 20x
Diluição 100x	na	Semelhantes	Diferentes	Semelhantes	Semelhantes
Diluição 50x		na	Diferentes	Semelhantes	Semelhantes
Diluição 33,3x			na	Semelhantes	Semelhantes
Diluição 25x				na	Semelhantes
Diluição 20x					na

Na: não analisado

Dentro do conjunto de dados avaliado, percebe-se que todas as diluições são semelhantes entre si, exceto, as diluições de 100x e 50x com a de 33,3x. Essa última diluição reflete um número decimal, e provavelmente, isso acarretou prejuízo em uma análise de variâncias. Contudo, todas as demais são diluições semelhantes em um intervalo de confiança de 95%.

Também observou-se correlações entre as diluições semelhantes. O que se verificou é que as melhores correlações entre diluições se deram entre a diluição de 25x e de 20x. Embora o teste de F tenha classificado muitas diluições para DBO como semelhantes, a melhor correlação obtida para as diluições foi a de 25x e de 20x cujo R^2 foi da ordem de 0,9657 (Figura 3). Desse modo, entendeu-se que as melhores e mais precisas diluições eram as de 25x e as de 20x.

Diante das observações feitas, pode-se deduzir que para águas da natureza do igarapé do Quarenta, ou mesmo águas que se caracterizam como efluentes industriais, pode-se seguramente trabalhar com diluições de 25x e de 20x, embora as demais não estejam totalmente descartadas. O que se percebeu nesse estudo de caso é que as respostas ao método de Wickler para avaliação da DBO são

mais precisas e confiáveis utilizando diluições da ordem de 25x e de 20x. Sugere-se que a quantidade da solvente usada na diluição teve influência significativa no consumo de oxigênio pela biota presente nas amostras.

4. Considerações Finais

A análise da Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO, é parâmetro mais utilizado em estudo de efluentes. Como muitos de corpos de água no Brasil apresentam-se hoje com características próximas de efluentes industriais, a análise da DBO é um meio eficaz de avaliar a disposição de matéria orgânica biodegradável em um meio. O inconveniente, contudo, seria como trabalhar com amostras de água tão contaminadas.

Nesse estudo se observou que as melhores respostas para as análises de DBO pelo método de Winkler são as análises executadas com diluições de 25x e de 20x. O teste de F determinou que as diluições de 100x, 50x, 25x e de 20x são semelhantes entre si e que existe uma faixa de variação dos resultados para análises diluídas, entre 60 e 100% aproximadamente. Sugere-se ainda que a maior presença de solvente (disponibilidade de água) no meio

influencia diretamente a disposição do oxigênio consumido no meio.

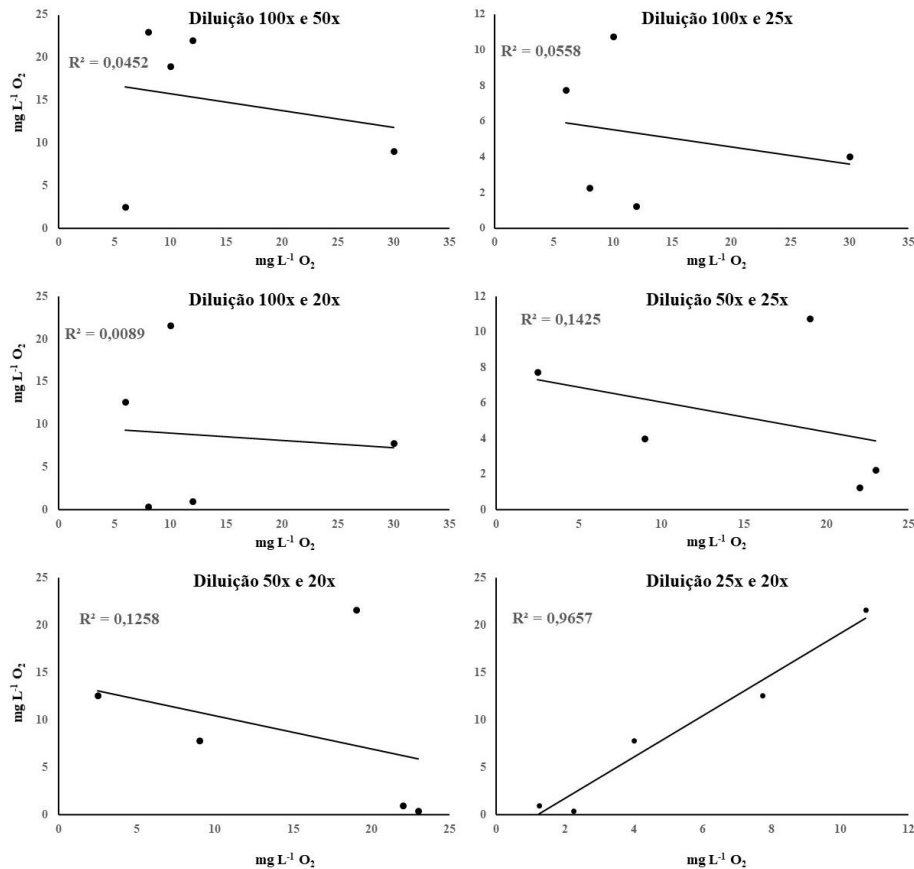


Figura 3: Correlações entre as diluições de DBO semelhantes

Agradecimentos

"Esse artigo é resultado de projeto P&D realizado pelo INPA, em parceria com a SAMSUNG Eletrônica da Amazônia, com recursos previstos na Lei Federal nº8.387/1991, em concordância com o artigo 39 do decreto nº10.521/2020. Os autores agradecem ao Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia - INPA, pela oportunidade na qualificação científica, apoio logístico, material técnico e de consumo para o desenvolvimento das pesquisas, assim como o apoio logístico fornecido pelo Programa LBA, nas pesquisas realizadas na Estação de Pesquisas LBA, situada na ZF2 (Reserva Biológica do Cuieiras), Manaus-AM."

Divulgação

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. O(s) autor(es) e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

Referências

Abdallaa, K. Z.; Hummamb, G. Correlation between Biochemical Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand for Various Wastewater Treatment Plants in Egypt to Obtain the Biodegradability Indices.



International Journal Scienses: Basic and Applied Research, vol 13, n 1, p 42-48, 2014.

Choi, D. H.; Beom, J. A.; Jeung, M. H; Choi, W. J; Her, Y. G.; Yoon, K. S. Characteristics of biochemical oxygen demand and chemical oxygen demand export from paddy fields during rainfall and non-rainfall periods. Paddy and Water Environment 17, 165–175, 2019.

Do Valle, C. M. Impacto Ambiental: Avaliação física e química dos solos da bacia do igarapé do Quarenta (Manaus-AM). Dissertação do curso de Ciências Ambientais da Universidade Federal do Amazonas, na área de Química ambiental, 1998.

Giordano, G. Apostila de tratamento e controle de efluentes industriais. Disponível em: <http://www.cepuerj.uerj.br/insc_online/itaguaui_2011/edital/superior/biologo/Apostila%20%20Tratamento%20de%20efluentes%20industriais.pdf>, acessado em 22/02/2012.

Guedes, N. C. C. Poluição Aquática na micro-bacia do igarapé do Quarenta, Manaus- AM. Dissertação de mestrado apresentado ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, 2003.

Lages, A. S. Sistema Aquífero Grande Amazônia – SAGA: Um estudo sobre a Composição Química das Águas das Cidades de Itacoatiara e Manacapuru – AM. Tese de doutorado do programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, 2016.

Melo, M. G. Silva, B. A.; Costa, G. S.; Silva Neto, J. C. A.; Soares, P. K.; Val, A. L.; Chaar, J. S.; Koolen, H. H. F.; Bataglion, G. A. Sewage contamination of Amazon Streams crossing Manaus (Brazil) by sterol biomarkers. Environmental Pollution 244, 818 – 826, 2019.

Moita Neto, J. M; Moita, G. C. Uma introdução à Análise Exploratória de Dados Multivariados. Química Nova 21, (4), 1998.

Mophin-Kani, K., & Murugesan, A. G. (2010). Determination of Water Quality

Deterioration Using Coliforms as Pollution Indicators at River Tamirabarani, Tamil Nadu, India. Journal of Basic and Applied Biology, 4, 209-215.

Penn, M. R.; Pauer, J. J.; Mihelcic, J. R.; Biochemical Oxygen Demand. Environmental and Ecological Chemistry – Vol. II, 2009.

Pham, H.; Rahman, M.; Nguyen, N. C.; Vo, P. L.; Van, T. L.; Ngo, H. H. Assessment of Surface Water Quality Using the Water Quality Index and Multivariate Statistical Techniques – A Case Study: The Upper Part of Dong Nai River Basin, Vietnam. Journal of Water Sustainability, Volume 7, 4, 225-245, 2017.

Santana, G. P. Usando o Software R na Química Analítica, e-book – livro Digital, Manaus-AM, 2020.

Santana, G. P.; Barroncas, P. S. R. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na bacia do Tarumã-Açu, Manaus (AM). Acta Amazônica, v 37, n 1 – pp 111 – 118, 2007.

Silva, M. S. R.; Ramos, J. F.; Pinto, A. G. N. Metais de transição nos sedimentos de igarapés de Manaus. Acta Limnológica Brasiliensis vol 11 (2), 89 – 100, 1996.

Torrezani, L.; Sargentini Jr.; Santana, G. P. Índice de Geoacumulação de mercúrio na bacia do Educandos (Manaus/Amazonas). Journal of Chemical Engineering and Chemistry, vol 2, 161-170, 2016.

Topanou, N.; Gbaguidi, J. G.; Essegbemon, A.; Josse, R. G.; Mama, D.; Aminou, T. Assessment of Some Heavy Metals in Fresh Fish (*Oreochromis aureus*): Case of Toho Lake in South Eastern Benin, West Africa. Journal of Geoscience and Environment Pr. Vol.8 No.3, 2020.

Von Sperling, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol. 2. Princípios básicos do tratamento de esgoto. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. 211 p. 2005.