

Determinação de matéria orgânica em águas residuárias

CARLOS EDUARDO BLUNDI

Prof. Doutor do Depto. de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos — USP — Universidade de São Paulo

JURANDYR POVINELLI

Prof. Titular do Depto. de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos — USP

CECILIA LALLUCE

Prof.^a Doutora do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho" — Campus Araraquara

Propõe-se através deste trabalho o emprego de métodos colorimétricos clássicos de Bioquímica para a determinação de proteínas, carboidratos e lipídios contidos em amostras-controle preparadas em laboratório e em amostras de esgoto sanitário. Os resultados obtidos pelo método colorimétrico são comparados com os valores de DQO e DBO.

PROTEÍNAS

Devido às interferências existentes nos testes de DQO e DBO torna-se evidente a necessidade de um estudo mais detalhado relativo a determinação de matéria orgânica em águas residuárias. As proteínas constituem um dos componentes importantes da matéria orgânica das águas residuárias e, portanto, sua determinação merece atenção especial. O objetivo deste trabalho consiste na aplicação de um método relativamente rápido, econômico e preciso para determinação de proteínas totais em águas residuárias, bem como para acompanhar os níveis protéicos em reatores destinados aos estudos de degradação de matéria orgânica.

CONCEITOS E OCORRÊNCIA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Proteínas, segundo Stryer (4), são compostos orgânicos nitrogenados de origem animal, vegetal ou microbiana que resultam da condensação biológica de elevado número de moléculas de L aminoácidos, sendo portanto polímeros de altos pesos moleculares. São encontradas nas células sob a forma solúvel (moléculas livres) ou ligadas a componentes celulares estruturais tais como paredes e membranas. Apresentam uma proporção aproximadamente constante de nitrogênio da ordem de 16% em peso. Suas moléculas contêm átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e eventualmente outros elementos como fósforo, ferro, enxofre, cálcio e outros constituintes que lhes impõem propriedades diversas e funções específicas conforme des-

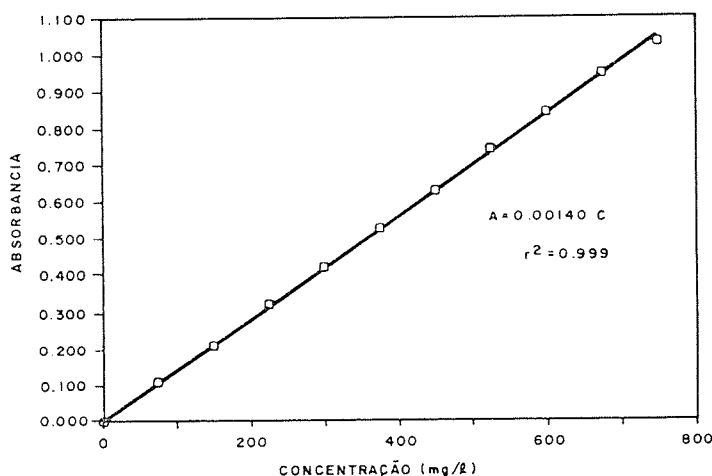
crito por Lehninger (3). Os produtos de hidrólise das proteínas são suas próprias unidades estruturais ou aminoácidos livres, peptídeos, oligopeptídeos e polipeptídeos menores que a proteína original. As enzimas que hidrolisam proteínas são genericamente denominadas proteases. As proteases produzidas por microrganismos são particularmente importantes aos processos biológicos de degradação de matéria orgânica.

As proteínas são componentes orgânicos importantes da fração nitrogenada das águas residuárias que quando presentes em grandes quantidades podem sofrer decomposição e gerar odores desagradáveis. As águas residuárias domésticas podem conter vários tipos de proteínas e, como exemplo, podem-se citar as albuminas, globulinas de diversas origens e enzimas industriais (detergentes) ou resultantes da atividade microbiana do próprio esgoto. Os tipos de proteínas presentes em águas residuárias industriais variam com a natureza dos processos: a) caseína e lactalbumina predominam em despejos de laticínios; b) colágeno, elastina, soroalbumina e outras em despejos de abatedouros; c) enzimas degradativas industriais em despejos de indústrias têxteis e de papel.

METODOLOGIA Procedimentos Gerais

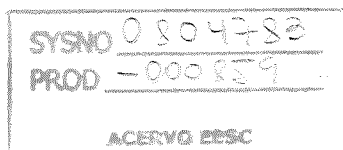
O método utilizado para a determinação de proteínas foi o Método do Microbiureto baseado na metodologia descrita por Itzhaki e Gill (2). No presente trabalho a curva padrão (Figura 1) foi obtida utilizando-se uma solução padrão mista contendo γ -globulina (Sigma, E.G. II), β -lactoglobulina (Sigma, L-1628) e ovoalbumina (Sigma, A-5503), na proporção 1:1:1 (peso/volume).

Figura 1
Curva padrão para proteínas



Duas outras proteínas, caseína (Merck) e soroalbumina (Sigma, A-4503), foram utilizadas para a comparação entre o método proposto e os métodos usados pelos sanitaristas, ou seja, DQO e DBO (Método das Diluições), descritos no Standard Methods (1). Foram estabelecidas, para essas duas proteínas, as seguintes correlações:

a) Concentração protéica (gravimetria) x dosagem colorimétrica (curva padrão do Método do Microbiureto)



- b) Concentração protéica (gravimetria) x DQO
- c) Concentração protéica (gravimetria) x DEO
- d) Dosagem colorimétrica (curva padrão do Método do Microbiureto) x DQO
- e) Dosagem colorimétrica (curva padrão do Método do Microbiureto) x DEO
- f) DQO x DEO

Para a avaliação do grau de recuperação de proteína adicionada a um esgoto sanitário *in natura* e filtrado (Whatman n.º 40, 8 μ) foi preparado um "esgoto modificado" constituído pela adição dos seguintes compostos ao filtrado: soroalbumina bovina (900mg/l), sacarose (500mg/l), óleo de soja (200mg/l), detergente em pó (200mg/l) e ácido aspártico (200mg/l). Devido a problemas de turbidez, o esgoto "in natura" e o esgoto modificado foram clarificados por nova filtração em filtro de nitrocelulose (Sartorius SM 11307, 0,2 μ) para as determinações colorimétricas. A diferença de concentração de proteína entre as amostras de esgoto modificado e esgoto "in natura" deve ser equivalente à concentração da proteína adicionada.

Método do Microbiureto

O Método do Microbiureto, como descrito por Itzhaki e Gill (2), consiste na reação da proteína com sulfato de cobre em meio fortemente alcalino, originando um complexo de cor violeta característica, cuja absorbância foi medida a 310nm num espectrofotômetro Beckman, modelo DU-25.

Reagentes

Solução de hidróxido de sódio 30%: dissolver 30g de NaOH em 100ml de água destilada.

Reagente de cobre 0,21%: dissolver 0,21g de CuSO_4 em 100ml de hidróxido de sódio 30%.

Procedimento

Adiciona-se 1ml do Reagente de Cobre a 2ml da solução contendo proteína e procede-se a leituras a 310nm, 5 minutos após a adição do reagente. A cor violeta do composto formado é estável por 2,5h. O ensaio em branco é realizado de forma idêntica, substituindo-se o volume da solução de proteína por igual volume de água destilada. Cada absorbância final resulta da diferença entre a absorbância da solução testada, contendo proteína, e a do ensaio em branco.

RESULTADOS

Amostra-Controlle preparadas em Laboratório: Caseína e Soroalbumina

Os resultados (Figuras 2 a 13) referentes à determinação de proteínas são apresentados a seguir, mostrando as diversas correlações descritas na metodologia para os valores das concentrações protéicas obtidas por gravimetria (C), dosagens colorimétricas (D), DQO e DEO para amostras das duas proteínas estudadas separadamente. Nas figuras estão indicadas ainda as equações das curvas ajustadas pelo método dos mínimos quadrados, e os valores obtidos para os coeficientes de correlação.

FIGURA 2
Correlação entre dosagem colorimétrica e concentração obtida por gravimetria de caseína

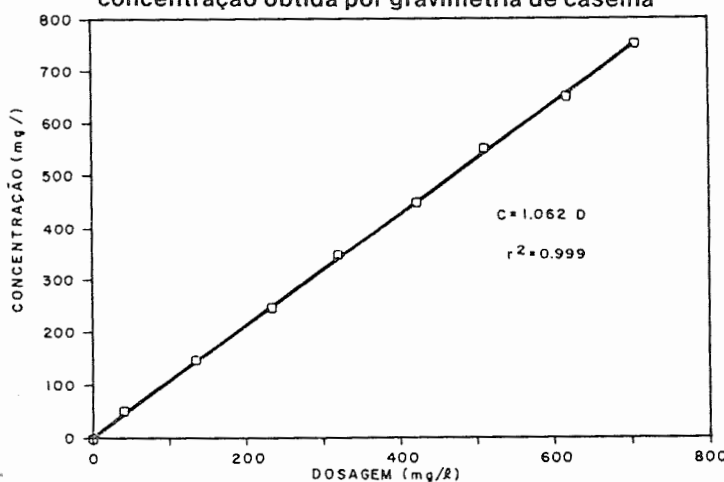


FIGURA 4
Correlação entre DQO e concentração obtida por gravimetria de caseína

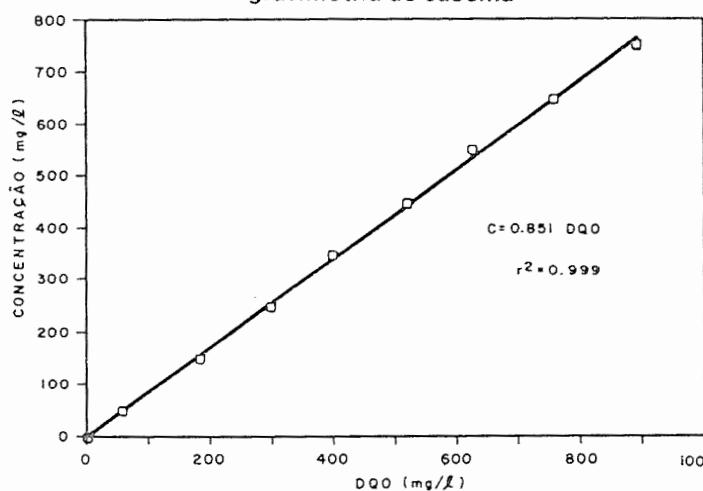


FIGURA 3
Correlação entre dosagem colorimétrica e concentração obtida por gravimetria de soroalbumina

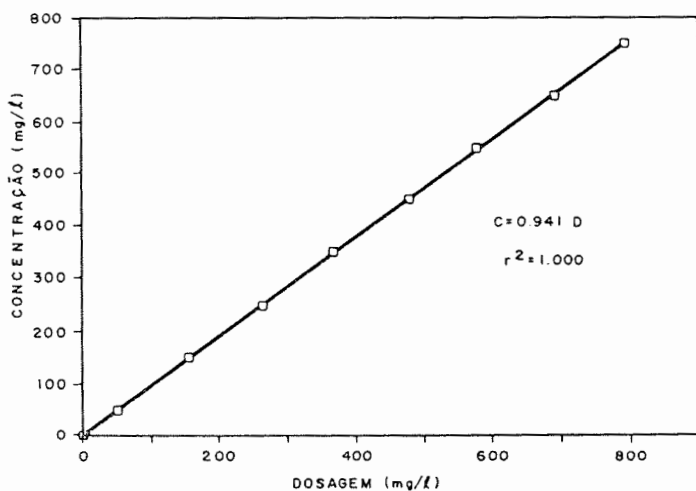


FIGURA 5
Correlação entre DQO e concentração obtida por gravimetria de soroalbumina

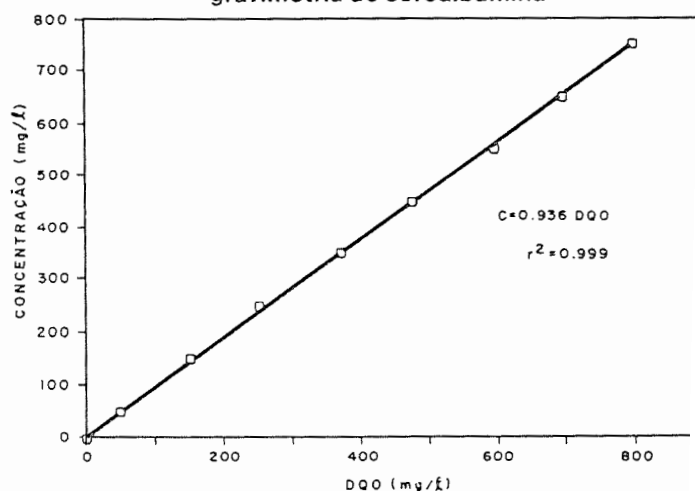


FIGURA 6
Correlação entre DBO e concentração obtida por gravimetria de caseína

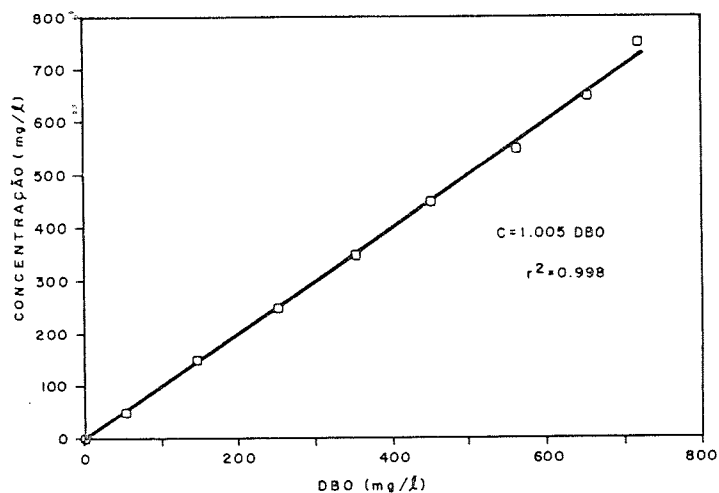


FIGURA 9
Correlação entre dosagem colorimétrica e DQO de soroalbumina

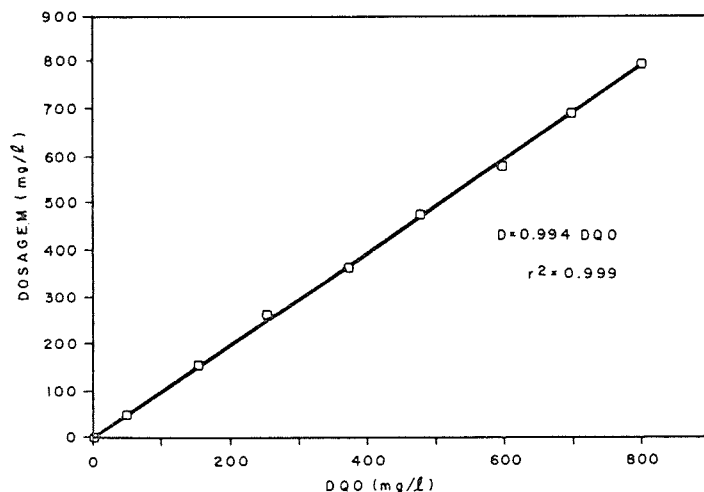


FIGURA 7
Correlação entre DBO e concentração obtida por gravimetria de soroalbumina

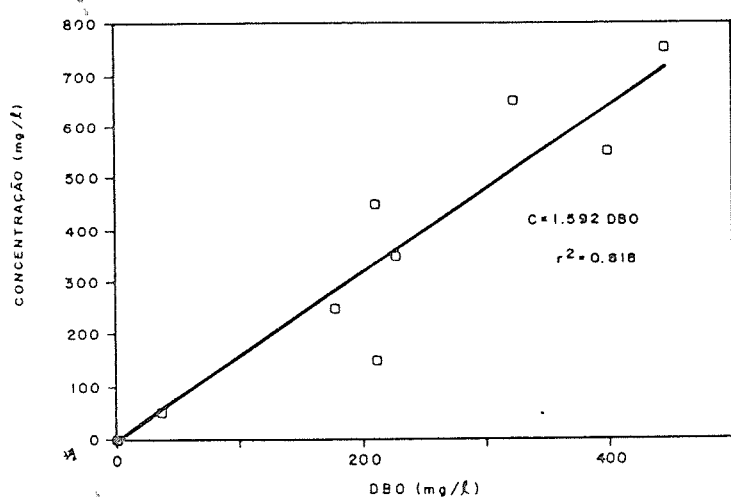


FIGURA 10
Correlação entre dosagem colorimétrica e DBO de caseína

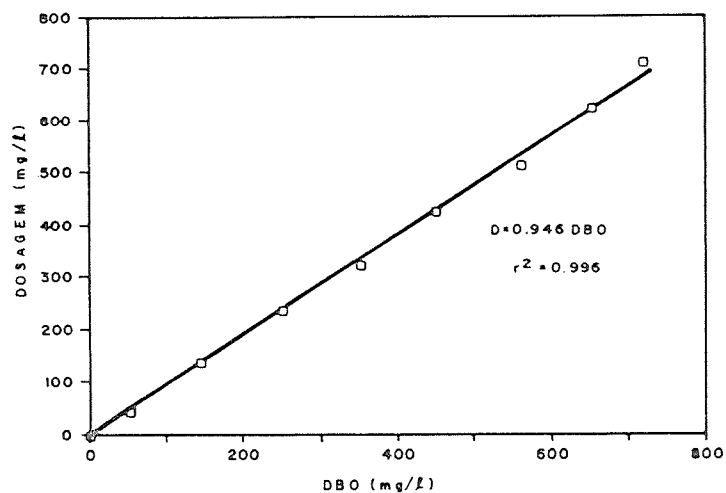


FIGURA 8
Correlação entre dosagem colorimétrica e DQO de caseína

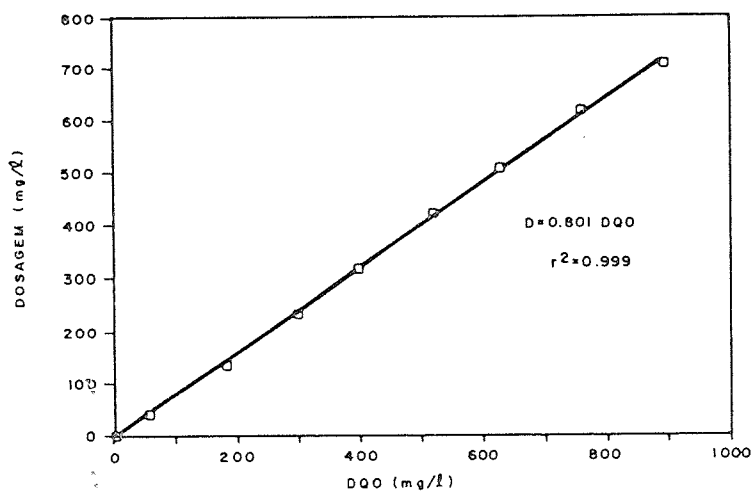


FIGURA 11
Correlação entre dosagem colorimétrica e DBO de soroalbumina

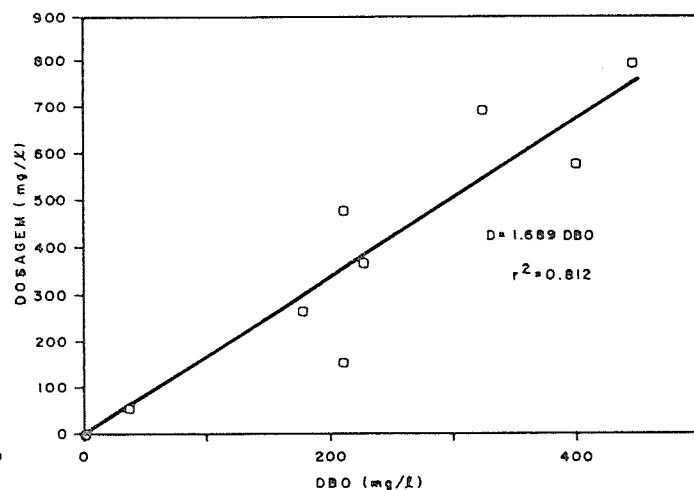


FIGURA 12
Correlação entre DQO e DBO de caseína

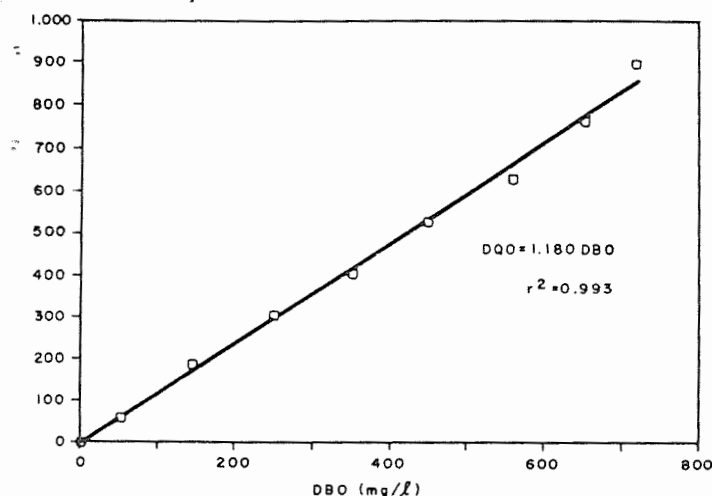


FIGURA 13
Correlação entre DQO e DBO de soroalbumina

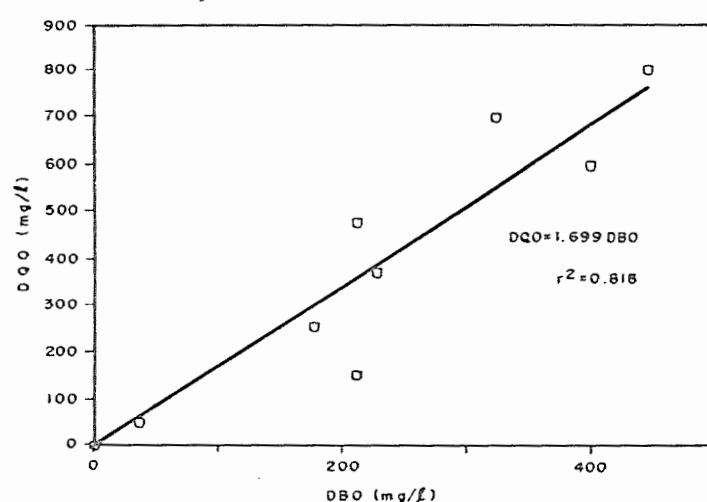


TABELA I
Recuperação de soroalbumina adicionada ao esgoto sanitário^a

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO		RECUPERAÇÃO		
	C _p (mg/L)	D (mg/L)	ΔD (mg/L)	ΔD _c (mg/L)	C _p /ΔD _c
ESGOTO	—	396	—	—	—
			1 325	1 247	1,39
ESGOTO MODIFICADO	900	1 721	—	—	—
ESGOTO CLARIFICADO	—	125	—	—	—
			975	918	1,02
ESGOTO MODIFICADO E CLARIFICADO	900	1 100	—	—	—

^a significado dos símbolos
C_p: concentração de soroalbumina adicionada (gravimetria)
D: concentração pelo Método do Biureto
ΔD: do esgoto modificado — D do esgoto
ΔD_c: valores de ΔD corrigidos conforme Figura 3.

TABELA II
Resultados de DQO e DBO_{5,20} e recuperação de matéria orgânica total adicionada ao esgoto sanitário^a

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO			RECUPERAÇÃO			
	C (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO _{5,20} (mg/L)	ΔDQO (mg/L)	ΔDQO _{5,20} (mg/L)	ΔDQO/C _T	ΔDBO _{5,20} /C _T
ESGOTO	—	325	180	—	—	—	—
				2 234	1 391	1,12	0,70
ESGOTO MODIFICADO	2 000	2 559	1 571	—	—	—	—

^a significado dos símbolos
C_T: concentração de matéria orgânica total adicionada (gravimetria)
ΔDQO: DQO de esgoto modificado — DQO do esgoto
ΔDBO_{5,20}: DBO_{5,20} do esgoto modificado — DBO_{5,20} do esgoto

TABELA III
Comparação das correlações entre a concentração de sacarose determinada pelo Método da antrona e a matéria orgânica total por gravimetria, DQO e DBO_{5,20}

C _p / C _T	ΔD _c / C _T	ΔD _c / ΔDQO	ΔD _c / ΔDBO _{5,20}
0.45	0.46	0.41	0.66

Amostras de Esgoto Sanitário

A recuperação da quantidade da proteína (soroalbumina) adicionada ao esgoto sanitário, empregando-se o Método do Microbiureto, está descrita na Tabela I.

Os resultados de $\text{DBO}_{5,20}$ e de DQO para as amostras de esgoto estudadas são mostrados na Tabela II.

A Tabela III apresenta as correlações obtidas entre os valores de sacarose, recuperada do esgoto pelo Método da Antrona, e a matéria orgânica total adicionada, determinada por gravimetria, DQO, $\text{DBO}_{5,20}$.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

As dosagens colorimétricas de caseína e soroalbumina em amostras controles, preparadas em laboratório, apresentaram resultados muito próximos dos valores obtidos por gravimetria. Como os valores de DQO correspondentes foram igualmente muito próximos aos gravimétricos, pode-se verificar que os resultados das dosagens colorimétricas também se aproximam daqueles obtidos por DQO.

Com relação aos ensaios em amostras modificadas de esgoto sanitário, observa-se que o Método do Micro-Biureto pode ser utilizado para a determinação de proteínas da fração solúvel do esgoto sanitário, fornecendo bons resultados, não apresentando

interferências em relação aos outros componentes orgânicos presentes. A relação de 1,02, obtida entre a quantidade de soroalbumina recuperada e a adicionada ao esgoto, mostrada na Tabela I, comprova a eficiência do referido método.

Os resultados de DQO, referentes à recuperação da matéria orgânica total adicionada ao esgoto sanitário, encontram-se mais próximos do verdadeiro valor dessa concentração, obtida por gravimetria, do que os apresentados pelas determinações de DBO. Devido a esse fato os valores das relações $\Delta D_C/C_T$ e $\Delta D_C/\Delta DQO$ são próximos entre si e próximos também de C_p/C_T . Porém a relação $\Delta D_C/\Delta \text{DBO}_{5,20}$ apresenta valor ligeiramente superior devido às limitações próprias do teste de DBO.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — American Public Health Association. American Water Works Association. Water Pollution Control Federation — Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16.^a Ed., Washington, American Public Association, 1982.
- 2 — Lehninger, A.L. Principles of Biochemistry. New York, Worth Publishers, 1982. 1011 p.
- 3 — Itzhaki, R.F. & Gill, D.M. A Micro-Biuret Method for Estimating Proteins. Anal. Biochem. 9:401-410, 1964.
- 4 — Stryer, L. Bioquímica. Barcelona, Editorial Reverté, 1979, 875 p.

CARBOIDRATOS

Os carboidratos são constituintes importantes da matéria orgânica das águas residuárias e, portanto, sua determinação pode constituir-se de grande interesse para os sanitaristas.

CONCEITOS E OCORRÊNCIA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Carboidratos, segundo White et alii (4), são poli-hidroxi aldeídos ou poli-hidroxi cetonas e seus derivados. De acordo com Lehninger (2), são classificados em monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos. Monossacarídeos são os carboidratos constituídos por um único poli-hidroxi aldeído ou por uma única poli-hidroxi cetona. Glicose é o principal representante desse grupo e é o monossacarídeo mais abundante na natureza. Oligossacarídeos são carboidratos constituídos por cadeias curtas de monossacarídeos unidos por ligações covalentes. A sacarose é um oligossacarídeo que por hidrólise fornece glicose e frutose. Polissacarídeos são carboidratos que possuem longas cadeias de monossacarídeos. Amido e celulose são exemplos bastante comuns de polissacarídeos de diferentes estruturas, cuja unidade polimérica é a glicose.

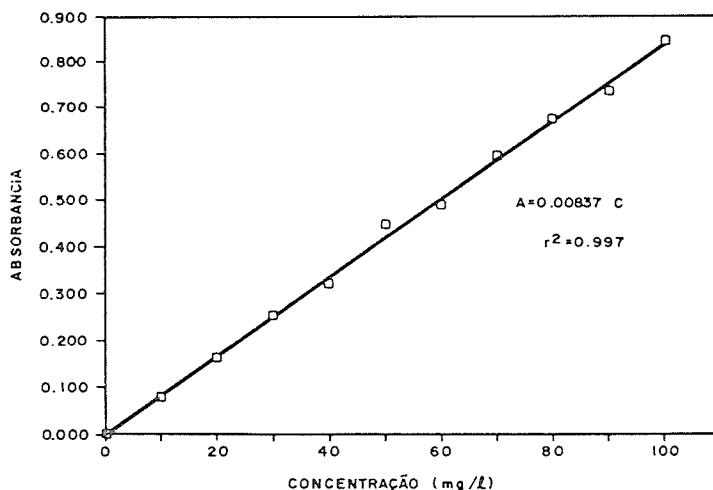
Os carboidratos são componentes de águas residuárias, estando presentes nas suas formas mais comuns, tais como glicose, amido, celulose e seus produtos de hidrólise. Alguns carboidratos, como glicose e sacarose, são mais facilmente degradados por microrganismos, sendo os polissacarídeos mais resistentes ao ataque microbiano. O amido é mais facilmente decomposto pela atividade biológica dos microrganismos que a celulose. Por esta razão a celulose constitui um sério problema para o trata-

mento de águas residuárias que a contêm, como é o caso dos despejos de indústrias de papel e celulose.

METODOLOGIA Procedimentos Gerais

O método utilizado para a determinação de carboidratos totais foi o Método da Antrona, baseado na metodologia descrita por Weiner (3). No presente trabalho, a curva padrão (Figura 1) foi obtida utilizando-se uma solução padrão mista contendo amido (Riedel de Haen), glicose (Reagen) e lactose (Merck), na proporção: 1:1:1 (peso/volume).

Figura 1
Curva padrão para carboidratos



Dois outros carboidratos, celubiose (Sigma, C-7252) e sacarose (Reagen), foram utilizados para a comparação entre o método proposto e os métodos usados pelos sanitaristas, ou seja, DQO e DEO (Método das Diluições), descritos no Standard Methods (1). Foram estabelecidas, para esses dois carboidratos, as seguintes correlações:

- a) concentração de carboidrato (gravimetria) x dosagem colorimétrica (curva padrão do Método da Antrona)
- b) concentração de carboidrato (gravimetria) x DQO
- c) concentração de carboidrato (gravimetria) x DEO
- d) dosagem colorimétrica (curva padrão do Método da Antrona) x DQO
- e) dosagem colorimétrica (curva padrão do Método da Antrona) x DEO
- f) DQO x DEO

Para a avaliação do grau de recuperação de carboidrato adicionado a um esgoto sanitário *in natura* e filtrado (Whatman n.º 40, 8µ) foi preparado um "esgoto modificado" constituído pela adição dos seguintes compostos ao filtrado: soroalbumina bovina (900 mg/l), sacarose (500 mg/l) óleo de soja (200 mg/l) e ácido aspártico (200 mg/l). Devido a problemas de turbidez, o esgoto "in natura" e o esgoto modificado foram clarificados por nova filtração em filtro de nitrocelulose (Sartorius SM 11307, 0,2µ) para as determinações colorimétricas. A diferença de concentração de carboidrato entre as amostras de esgoto modificado e esgoto *in natura* deve ser equivalente à concentração do carboidrato adicionado.

Método da Antrona

O Método da Antrona, como descrito por Weiner (3), consiste na reação de um carboidrato com uma solução ácida de antrona, originando um complexo de cor verde característica, cuja absorbância foi medida a 625 nm num espectrofotômetro Micronal, modelo B-342.

Reagentes

Reagente de antrona: dissolver 0,1 g de antrona numa solução contendo 85 ml de ácido sulfúrico concentrado e 22 ml de água destilada.

Procedimento

Adicionam-se 3,3 ml do reagente a 1 ml da amostra de carboidrato contida num tubo de ensaio, mantendo-se tanto o reagente como a amostra entre 2 e 4°C. Agita-se a mistura, aquecendo-se através de um banho de água a 95°C por 20 minutos. Em seguida, resfria-se a 20°C o tubo contendo o produto formado e mede-se sua absorbância a 625 nm, dentro do intervalo de uma hora. O ensaio em branco é realizado de forma idêntica, substituindo-se o volume da solução de carboidrato por igual volume de água destilada. Cada absorbância final resulta da diferença entre a absorbância da solução testada, contendo carboidrato, e a do ensaio em branco.

RESULTADOS

Amostras Controles Preparadas em Laboratório: Celubiose e Sacarose

Os resultados (Figuras 2 a 13) referentes à determinação de carboidratos são apresentados a seguir, mostrando as diversas correlações descritas na metodologia, para os valores das concentrações de carboidratos obtidos por gravimetria (C), dosagens colorimétricas (D), DQO e DEO para amostras dos dois carboidratos estudados separadamente. Nas figuras estão indicadas, ainda, as equações das curvas, ajustadas pelo método dos mínimos quadrados, e os valores obtidos para os coeficientes de correlação.

Figura 2
Correlação entre dosagem colorimétrica e concentração obtida por gravimetria de celubiose

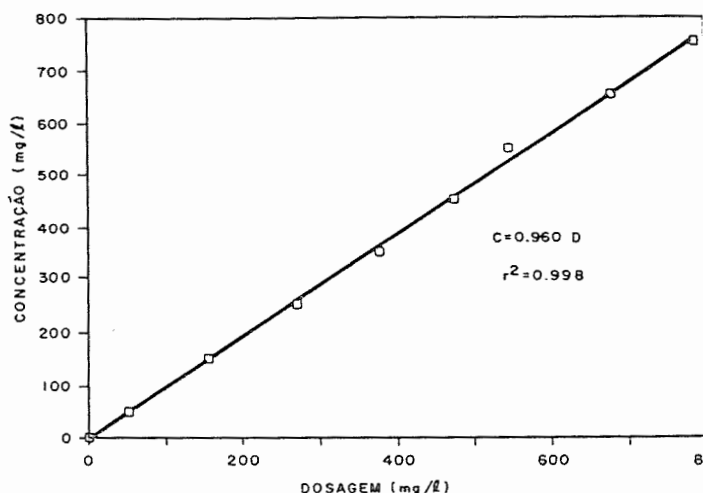


Figura 3
Correlação entre dosagem colorimétrica e concentração obtida por gravimetria de sacarose

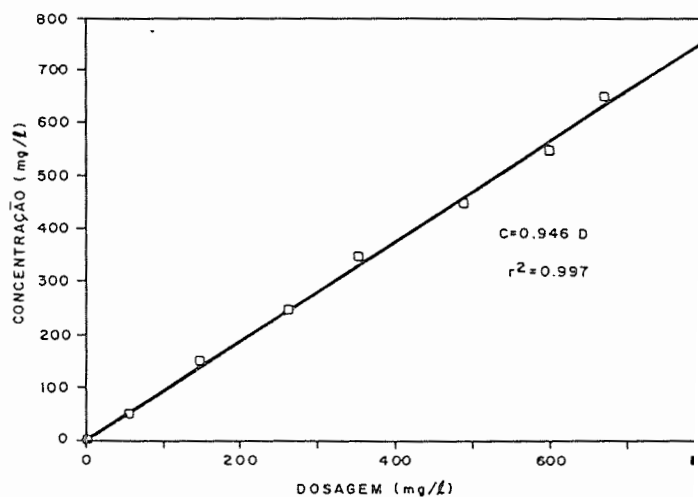


FIGURA 4
Correlação entre DQO e concentração obtida por gravimetria de celubiose

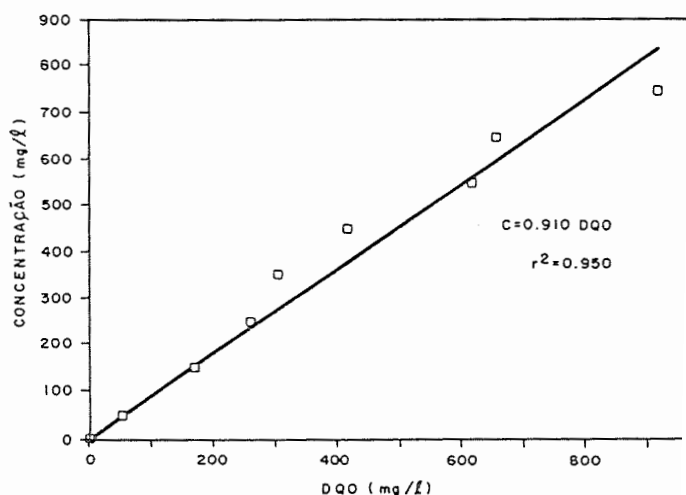


FIGURA 5
Correlação entre DQO e concentração obtida por gravimetria de sacarose

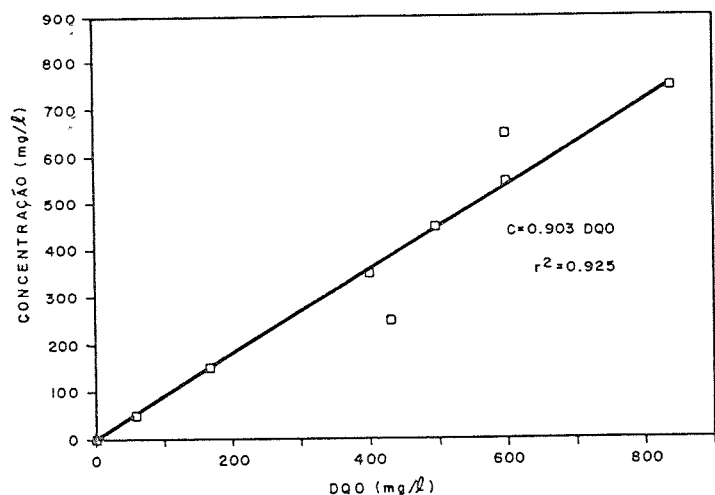


FIGURA 8
Correlação entre dosagem colorimétrica e DQO de celubiose

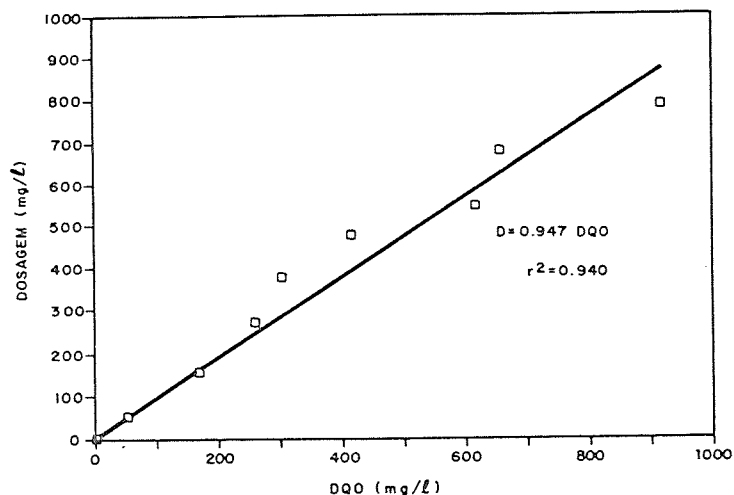


FIGURA 6
Correlação entre DBO e concentração obtida por gravimetria de celubiose

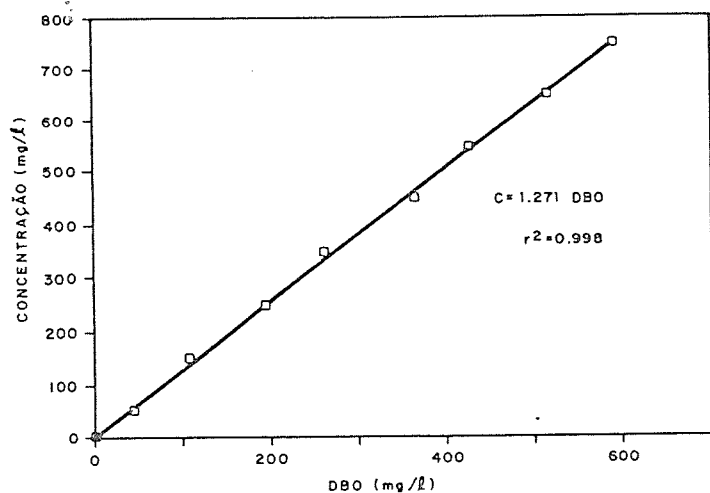


FIGURA 9
Correlação entre dosagem colorimétrica e DQO de sacarose

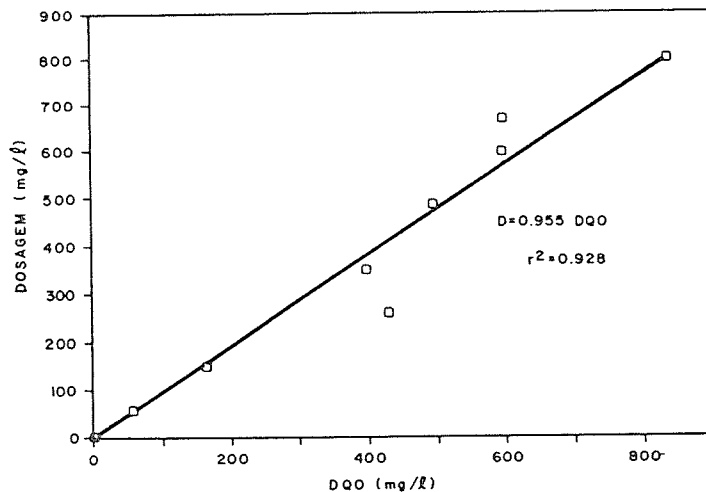


FIGURA 7
Correlação entre DBO e concentração obtida por gravimetria de sacarose

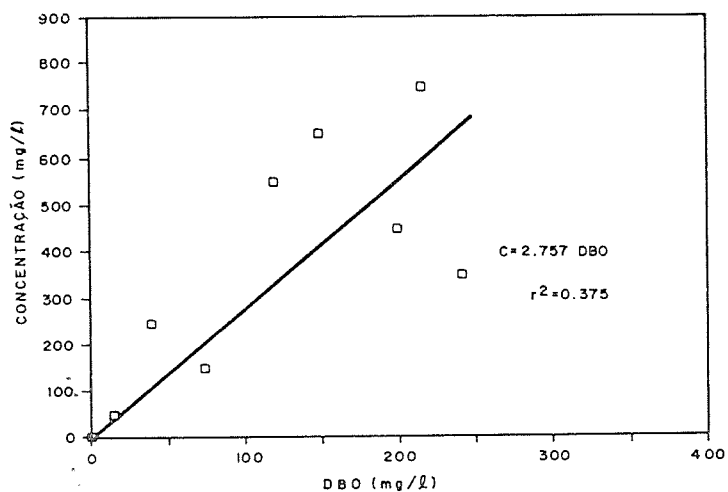


FIGURA 10
Correlação entre dosagem colorimétrica e DBO de celubiose

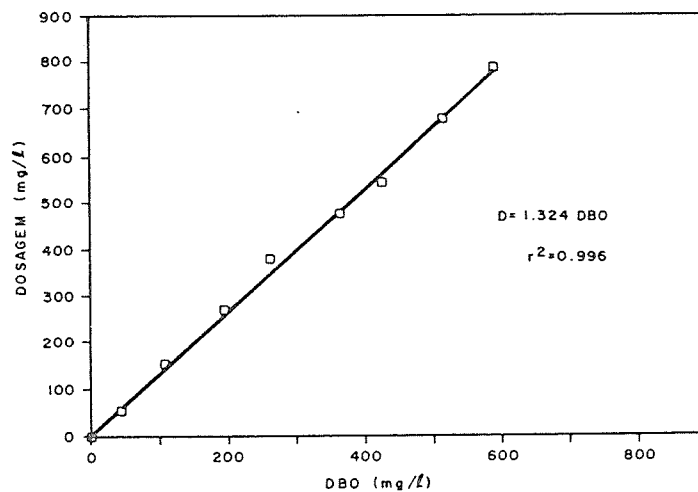


FIGURA 11
Correlação entre dosagem colorimétrica e DBO de sacarose

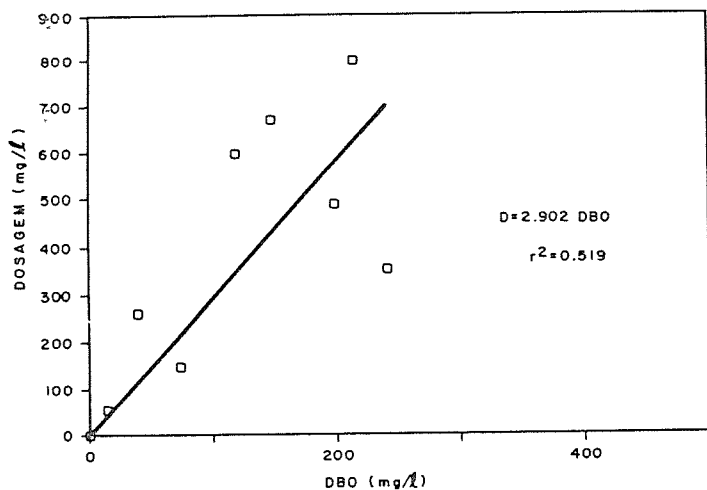


FIGURA 13
Correlação entre DQO e DBO de sacarose

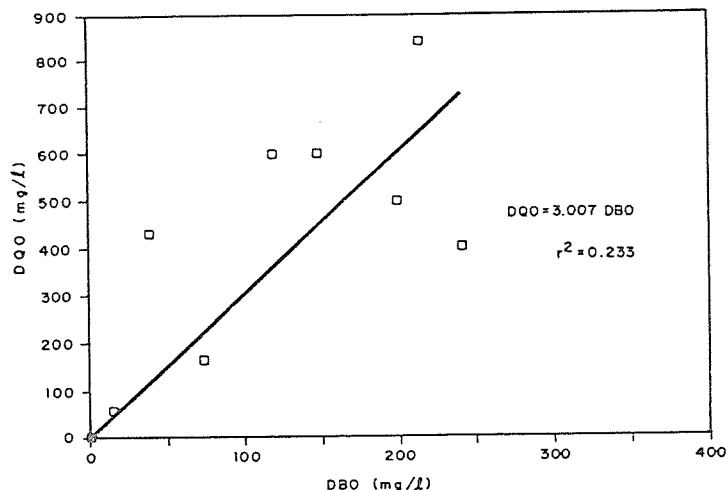
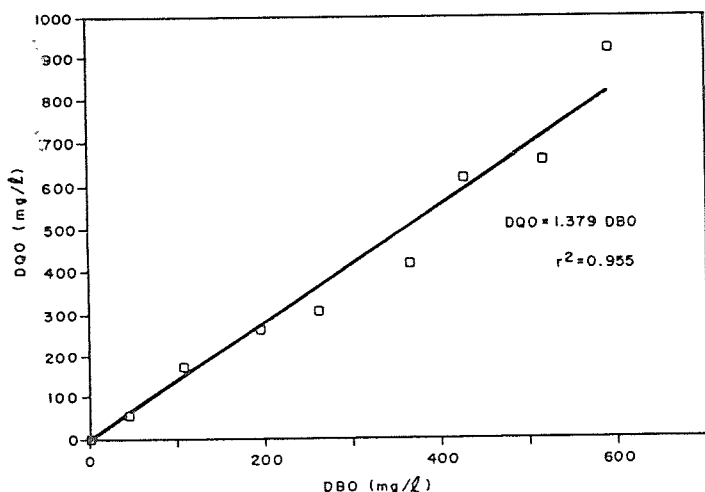


FIGURA 12
Correlação entre DQO e DBO de celubiose



Amostras de Esgoto Sanitário

A recuperação da quantidade de carboidrato (sacarose) adicionada ao esgoto sanitário, empregando-se o Método da Antrona, está descrita na Tabela I.

Os resultados de $DBO_{5,20}$ e de DQO para as amostras estudadas são mostrados na Tabela II.

A Tabela III apresenta as correlações obtidas entre os valores de soroalbumina, recuperada pelo Método do Micro-Biureto, e a matéria orgânica total recuperada por DQO e $DBO_{5,20}$

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A proximidade dos resultados entre as dosagens colorimétricas e as concentrações obtidas por gravimetria, para as amostras-controles de celubiose e sacarose, mostram que a ado-

TABELA I
Recuperação de sacarose adicionada ao esgoto sanitário^a

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO		RECUPERAÇÃO		
	C_h (mg/l)	D (mg/l)	ΔD (mg/l)	ΔD_c (mg/L)	$C_h/\Delta D_c$
ESGOTO	-	10	-	-	-
			489	463	0.93
ESGOTO MODIFICADO	500	499	-	-	-
ESGOTO CLARIFICADO	-	14	-	-	-
			521	493	0.99
ESGOTO MODIFICADO E CLARIFICADO	500	535	-	-	-

^a Significado dos símbolos

C_h : concentração de sacarose adicionada (gravimetria)

D: concentração pelo Método da Antrona

ΔD : D do esgoto modificado — D do esgoto

ΔD_c : valores de ΔD corrigidos conforme Figura 3

TABELA II

Resultados de DQO, DBO_{5,20} e recuperação de matéria orgânica adicionada ao esgoto sanitário^a

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO			RECUPERAÇÃO			
	C_T (mg/l)	DQO (mg/l)	DBO _{5,20} (mg/l)	ΔDQO (mg/l)	$\Delta DQO_{5,20}$ (mg/l)	$\Delta DQO/C_T$	$\Delta DBO_{5,20}/C_T$
ESGOTO	-	325	180	-	-	-	-
				2 234	1 391	1,12	0,70
ESGOTO MODIFICADO	2 000	2 559	1 571	-	-	-	-

^a

Significado dos símbolos

 C_T : concentração de matéria orgânica total adicionada ΔDQO : DQO do esgoto modificado — DQO do esgoto $\Delta DBO_{5,20}$: DBO_{5,20} do esgoto modificado — DBO_{5,20} do esgoto

TABELA III

Comparação das correlações entre a matéria orgânica protéica determinada pelo método do micro-biureto e a matéria orgânica total por gravimetria, DQO e DBO_{5,20}

C_h / C_T	$\Delta D_c / C_T$	$\Delta D_c / \Delta DQO$	$\Delta D_c / \Delta DBO_{5,20}$
0.250	0.247	0.221	0.354

ção da curva-padrão utilizada é adequada, fornecendo dados coerentes nas condições fixadas. Outro aspecto importante é a proximidade observada entre os valores de DQO e da concentração gravimétrica, para as amostras-controles, e consequente proximidade entre as correlações C/D (figuras 2 e 3) e C/DQO (Figuras 4 e 5). Já os valores de DBO especialmente o caso da sacarose, não apresentam o mesmo tipo de comportamento e o desvio pode ser atribuído à utilização de um inóculo não específico ao carboidrato utilizado.

Os ensaios de açúcares totais pelo Método da Antrona, em amostras da fração solúvel do esgoto sanitário modificado apresentam bons resultados, sem interferência aparente dos outros componentes orgânicos presentes. A relação de 0,99, obtida entre a sacarose recuperada e a adicionada ao esgoto, mostrado na Tabela I, comprova a eficiência do método.

Os resultados de DQO, referentes à recuperação da matéria orgânica total adicionada ao esgoto sanitário, encontram-se próximos do verdadeiro valor da concentração, obtida por gravimetria. Consequentemente as relações $\Delta D_c / C_T$ e $\Delta D_c / \Delta DQO$ são também próximas entre si (Tabela III). As relações $\Delta D_c / C_T$ e $\Delta D_c / \Delta DBO_{5,20}$ não são tão próximas devido as características próprias do teste de DBO.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — American Public Health Association. American Water Works Association. Water Pollution Control Federation — Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16.^a ed. Washington, American Public Association, 1985.
- 2 — Lehninger, A. L. Principles of Biochemistry. New York, Worth Publishers, 1982. 1011 p.
- 3 — Weiner, J. Determination of Total Carbohydrate in Beer. J. Inst. Brew., 84:222-223, 1978.
- 4 — White, A. et alii. Principles of Biochemistry. 3.^a ed. New York, McGraw-Hill, 1964. 1106 p.

LIPÍDIOS

Os óleos, gorduras e graxas são constituintes importantes de águas residuárias. Óleos e gorduras, geralmente, provêm dos alimentos e constituem um grupo de compostos significativos, principalmente na composição do esgoto sanitário. O objetivo deste trabalho consiste na aplicação de um método relativamente rápido, econômico e preciso para a determinação de lipídios em águas residuárias, bem como o conhecimento de sua concentração nos ensaios relativos aos estudos da degradação de matéria orgânica.

CONCEITOS E OCORRÊNCIA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS

O termo óleo e graxas inclui óleos, gorduras, ceras e outros constituintes solúveis em hexano. Óleos, gorduras e graxas são insolúveis em água.

Os óleos, gorduras e ceras podem ser classificados como lipídios simples. Lipídios, segundo Villela et alii (3), são todas as substâncias solúveis em solventes orgânicos apolares ou de baixa polaridade. Óleos e gorduras, também denominados de glicéridos, são ésteres do glicerol (glicerina) com ácidos graxos. Os óleos apresentam-se no estado líquido à temperatura ambiente e as gorduras são sólidas nas mesmas condições. Ceras, também denominadas de cêrídios, são lipídios simples, sólidos resultantes da reação de ácido graxo com alcôois superiores. Existem ainda, os lipídios complexos, constituídos pelos fosfolipídios, cerebrosídeos e outros que são lipídios combinados com certos grupos ou radicais químicos que lhes conferem funções específicas no metabolismo dos seres vivos.

Os glicéridos podem reagir com os álcalis, originando glice-

rol e o sal do ácido graxo correspondente, normalmente denominado de sabões sendo essa reação conhecida por saponificação.

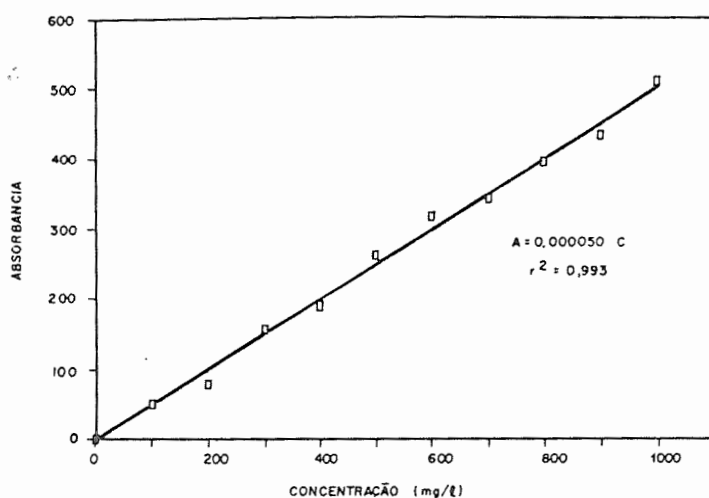
O esgoto sanitário contém óleos e gorduras provenientes de alimentos como manteiga, banha, gorduras e óleos vegetais. A gordura pode ter sua origem em diversas fontes como carnes, sementes e frutas. São compostos orgânicos muito estáveis, não sendo facilmente decompostos por bactérias e, por esse fato, podem causar sérios problemas ao tratamento das águas residuárias nas quais se encontram presentes.

METODOLOGIA

Procedimentos Gerais

O método utilizado para a determinação de lipídios foi o Método da Sulfofosfovanilina, baseado na metodologia de Postma e Stroes (2). No presente trabalho a curva padrão (Figura 1) foi obtida através de uma curva padrão mista contendo uma mistura de lipídios hidrossolúveis fabricada pela Labtest.

FIGURA 1
Curva-padrão para lipídios



Dois lipídios, óleo de soja e margarina, ambos comestíveis, foram utilizados para a comparação entre o método proposto e o método usado pelos sanitaristas, ou seja, óleos e Graxas (extração Soxhlet), descritos no Standard Methods (1). Foram estabelecidas as seguintes correlações:

- concentração do lipídio (gravimetria) x dosagem colorimétrica (curva padrão do Método da Sulfofosfovanilina);
- concentração do lipídio (gravimetria) x concentração fornecida através do ensaio de óleos e graxas (extração Soxhlet);
- dosagem colorimétrica (curva padrão do Método de Sulfofosfovanilina) x concentração fornecida através do ensaio de óleos e graxas (extração Soxhlet).

Para a avaliação do grau de recuperação de lipídio adicionado a um esgoto sanitário in natura e filtrado (Whatman n.º 40, 8 µ foi preparado um "esgoto modificado" constituído pela adição dos seguintes compostos ao filtrado: soroalbumina bovina (900 mg/L, sacarose (500 mg/L, óleo de soja (200 mg/L, detergente em pó (200 mg/L e ácido aspártico (200 mg/L. A diferença de concentração de lipídio entre as amostras de esgoto modificado e esgoto in natura deve ser equivalente à concentração do lipídio adicional.

Método da Sulfofosfovanilina

O método utilizado para a determinação de lipídios foi o Método da Sulfofosfovanilina, baseado na metodologia descrita por Postma e Stroes (2). A absorvância do composto obtido foi determinada num espectrofotômetro MICRONAL, modelo B-342.

Reagentes

Ácido sulfúrico concentrado.

Ácido fosfórico concentrado.

Solução da vanilina: dissolve-se 0,6 g de vanilina em 100 ml de água destilada.

Procedimento

Pipeta-se 2 ml de ácido sulfúrico concentrado num tubo de ensaio, adiciona-se 0,1 ml da amostra e aquece-se por 10 minutos num banho de água em ebulição. Esfria-se rapidamente em água gelada. Adiciona-se 0,1 ml da mistura a 2 ml de ácido fosfórico e 0,5 ml do reagente de vanilina. Mistura-se bem e deixa-se num banho a 37.ºC por 15 minutos. Após resfriamento, mede-se a absorvância, referente a cor desenvolvida, dentro de um prazo de 10 minutos a 537 nm, contra um teste de branco. O teste de branco é realizado misturando-se 0,1 ml de ácido sulfúrico com 2 ml de ácido fosfórico e 0,5 ml do reagente de vanilina e procedendo-se de forma idêntica à da amostra do lipídio. O padrão utilizado para lipídios foi uma solução contendo uma mistura de lipídios hidrossolúveis fabricada pela Labtest.

As amostras de esgoto sanitário, submetidas à dosagem pelo Método da Sulfofosfovanilina devem ser inicialmente evaporadas em estufa a 100.ºC, concentradas num volume conveniente de uma mistura de éter e álcool (1:2), centrifugadas e submetidas a nova evaporação.

FIGURA 2

Correlação entre dosagem colorimétrica e concentração obtida por gravimetria de óleo de soja

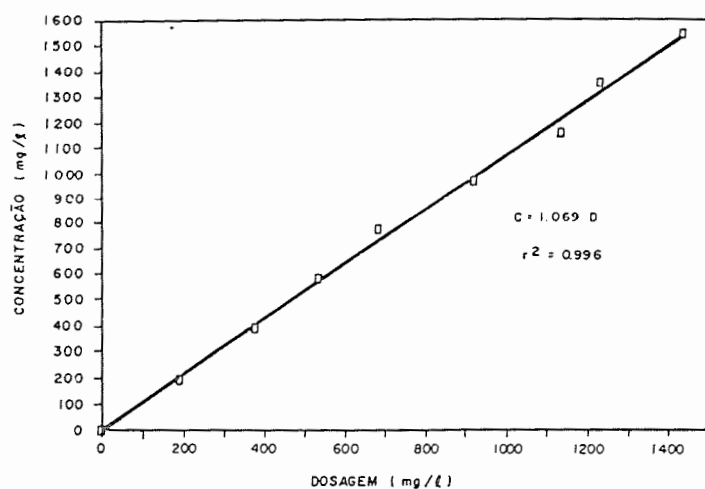


FIGURA 3

Correlação entre dosagem colorimétrica e concentração obtida por gravimetria de margarina

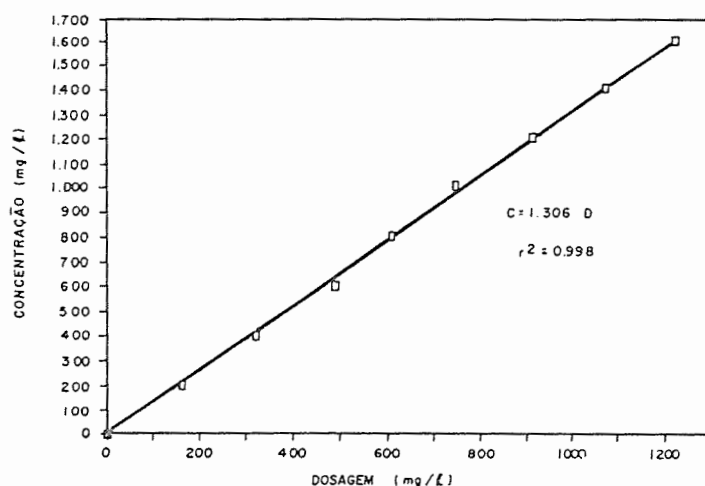


FIGURA 4

Correlação entre valores de óleos e graxas (Soxhlet) e concentração obtida por gravimetria de óleo de soja

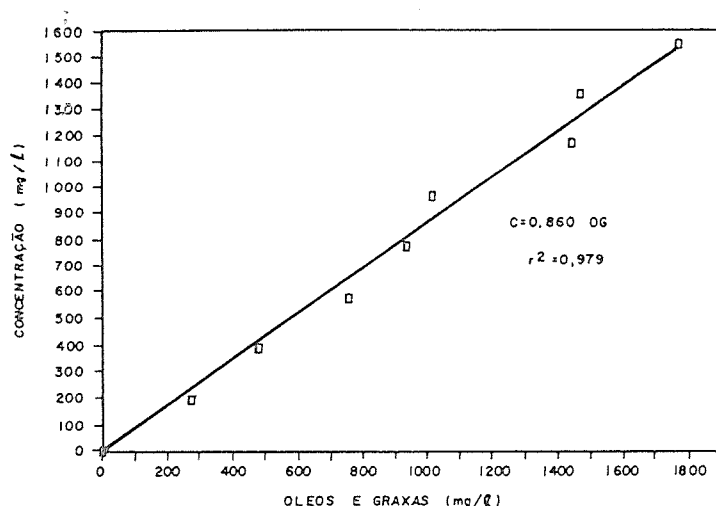


FIGURA 6

Correlação entre dosagem colorimétrica e valores de óleos e graxas (Soxhlet) de óleo de soja

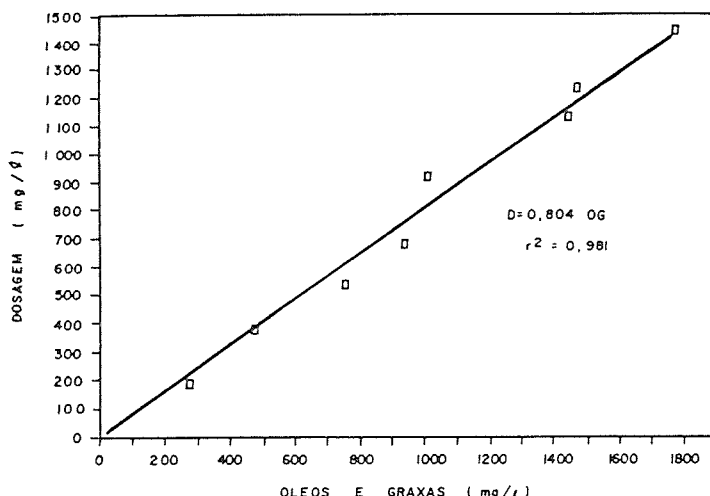


FIGURA 5

Correlação entre valores de óleos e graxas (Soxhlet) e concentração obtida por gravimetria de margarina

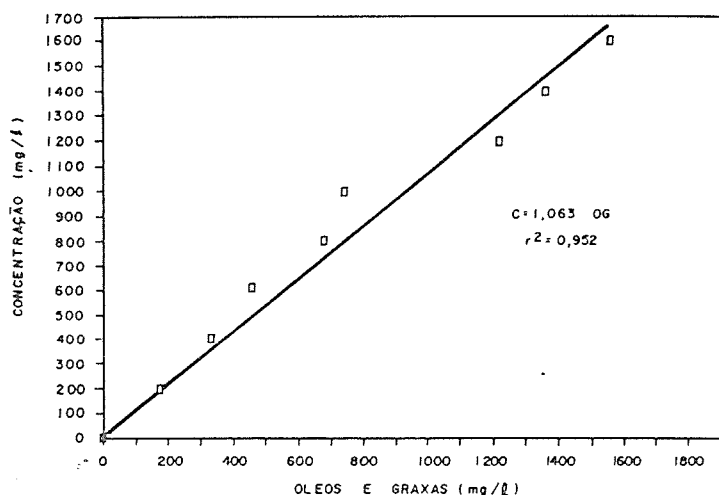


FIGURA 7

Correlação entre dosagem colorimétrica e valores de óleos e graxas (Soxhlet) de margarina

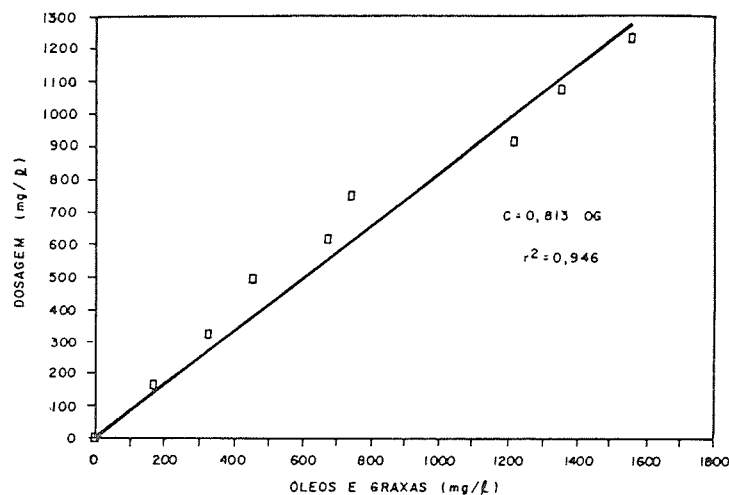


TABELA I
Recuperação de óleo de soja adicionado ao esgoto sanitário^a

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO		RECUPERAÇÃO		
	$C_{\perp}$ (mg/L)	D (mg/L)	ΔD (mg/L)	ΔD_c (mg/L)	$C_{\perp}/\Delta D_c$
ESGOTO	—	41	—	—	—
			195	208	1.04
ESGOTO MODIFICADO	200	236	—	—	—

^a

significado dos símbolos

$C_{\perp}$: concentração de óleo de soja adicionado (gravimetria)

D : concentração pelo Método da Sulfosfosvanilina

ΔD : D esgoto modificado — D esgoto

ΔD_c : valores de D corrigidos conforme Figura 2

TABELA II

Resultados de DQO, DBO_{5,20}, óleos e graxas e recuperação de matéria orgânica adicionada ao esgoto sanitário^a

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO				RECUPERAÇÃO				
	C _T (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO _{5,20} (mg/L)	OG (mg/L)	Δ DQO (mg/L)	Δ DBO _{5,20} (mg/L)	Δ OG (mg/L)	Δ DQO / C _T	Δ DBO _{5,20} / C _T
ESGOTO	—	325	180	40	—	—	—	—	—
ESGOTO MODIFICADO	2000	2559	1571	149	2234	1391	109	1.12	0.70

^a significado dos símbolos:

- C_T : concentração de matéria orgânica total adicionada
 ΔDQO : DQO do esgoto modificado — DQO do esgoto
 ΔDBO_{5,20} : DBO_{5,20} do esgoto modificado — DBO_{5,20} do esgoto
 ΔOG : OG do esgoto modificado — OG do esgoto

RESULTADOS

Amostras-Controles Preparadas em Laboratório: Óleos de Soja e Margarina

Os resultados (Figuras 2 a 6) referentes à determinação de lipídios são apresentadas a seguir, mostrando as diversas correlações descritas na metodologia, para os valores das concentrações de lipídios obtidos por gravimetria (C), dosagens colorimétricas (D) e pelo método de Óleos e Graxas (OG) para os dois lipídios estudados separadamente. Nas figuras estão indicadas, ainda, as equações das curvas, ajustadas pelo método dos mínimos quadrados, e os valores obtidos para os coeficientes de correlação.

Amostras de Esgoto Sanitário

A recuperação da quantidade de lipídio (óleo de soja) adicionada ao esgoto sanitário, empregando-se o Método da Sulfofosovanilina está descrita na Tabela I.

Os resultados de DQO e de DBO_{5,20} e Óleos e Graxas para as amostras estudadas são mostradas na Tabela II.

TABELA III

Correlações entre concentração (gravimetria), dosagem colorimétrica e concentração obtida pelo ensaio de óleos e graxas para o óleo de soja adicionado ao esgoto sanitário.

ΔD _C / C _D	ΔOG / C _D	ΔOG / ΔD _C
1.04	0.55	0.52

A Tabela III apresenta as correlações entre concentração (gravimetria), dosagem colorimétrica e concentração obtida pelo ensaio de óleos e graxas para o óleo de soja adicionado ao esgoto sanitário.

A Tabela IV apresenta as correlações obtidas entre os valores do óleo de soja, recuperado do esgoto pelo Método da Sulfofosovanilina e pelo Método dos Óleos e Graxas, e a matéria orgânica total adicionada, determinada por gravimetria, DQO, DBO_{5,20}.

TABELA IV

Comparação das correlações entre a concentração do óleo de soja, determinada pelo Método de Sulfofosovanilina, pelo Método de Óleos e Graxas, e a matéria orgânica total por gravimetria, DQO e DBO_{5,20}

C _D / C _T	ΔD _C / C _T	ΔOG / C _T	ΔD _C / ΔDQO	ΔOG / ΔDQO	ΔD _C / ΔDBO _{5,20}	ΔOG / ΔDBO _{5,20}
0.100	0.104	0.055	0.093	0.049	0.150	0.078

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Observando os resultados das correlações entre dosagens colorimétricas e concentrações (gravimetria) das amostras- controle de óleo de soja e da margarina testados, pode-se concluir que os valores obtidos foram coerentes e demonstraram boa correspondência entre si (Figuras 2 e 3). No caso da margarina testada, a correlação obtida apresentou um valor superior ao esperado devido ao fato de conter certos aditivos que não são detectados pelo método colorimétrico utilizado. Através das correlações entre os valores obtidos pelo Método de Óleos e Graxas e concentração (gravimetria) para essas mesmas amostras, verifica-se que a margarina apresentou um valor superior ao do óleo de soja (Figuras 4 e 5). Porém, se for considerado o fato de que a margarina contém aditivos não lipídicos, pode-se concluir que o Método de Óleos e Graxas, para ambas substâncias, apresenta valores ligeiramente inferiores ao de suas concentrações de lipídios. Este fato pode ser comprovado ao se analisar a coerência das correlações obtidas entre dosagens colorimétricas específicas a lipídios e valores de óleos e graxas, que fornecem valores muito próximos para essas substâncias, ou seja $D = 0,804$ OG para o óleo de soja e $D = 0,813$ OG para a margarina (Figuras 6 e 7).

Com relação aos ensaios em amostras de esgoto modificado, observa-se que o Método da sulfofosfovanilina, dentro de suas limitações, pode ser utilizado para a determinação de lipídios do esgoto sanitário, fornecendo bons resultados, não apresentando interferências em relação aos outros componentes orgânicos presentes. A relação de 1,04, obtida entre o óleo de soja recuperado e o adicionado, mostrada na Tabela I, comprova a eficiência do método. A Tabela IV também fornece elementos que evidenciam o desempenho positivo do método colorimétrico através das proximidades das relações $\Delta D_c / C_T$ e $\Delta_c / \Delta D_{QO}$ com C_I / C_T .

BIBLIOGRAFIA

- 1 — American Public Health Association. American Water Works Association. Water Pollution Control Federation — *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 16.^a ed. Washington, American Public Association, 1985.
- 2 — Postma, T. & Stroes, J.A.P. Lipid Screening in Clinical Chemistry. *Clin. Chim. Acta*, 22:569-578, 1968.
- 3 — Villela *et alii*. *Bioquímica*. 3.^a ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan S.A., 1966. 842 p.