



**Encontro Técnico  
AESABESP**

29º Congresso Nacional  
de Saneamento e  
Meio Ambiente



**FENASAN**

parceiro **IFAT**

2018

## **AVALIAÇÃO DA ADOÇÃO DO PARÂMETRO CARBONO ORGÂNICO TOTAL EM SUBSTITUIÇÃO À DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO PARA MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE CORPOS D'ÁGUA SUPERFICIAIS**

### **Allan Saddi Arnesen**

Engenheiro Sanitarista, Gerente do Departamento de Acervo e Normalização Técnica da SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

### **Fabiana Aparecida Silva Lima**

Supervisora da Divisão Controle Sanitário da Unidade de Negócio Sul da SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

### **Danieli Melissa Rodrigues Lotito**

Técnica em Sistemas de Saneamento da Divisão Controle Sanitário da Unidade de Negócio Sul da SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

### **Priscilla Leandro Silva**

Business Intelligence Coordinator, Analytical Division-Marketing, Shimadzu do Brasil Comércio Ltda.

### **Flávia Roveri**

Product Specialist, Analytical Division, Shimadzu do Brasil Comércio Ltda.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Costa Carvalho, 300, Prédio da Prefeitura – piso superior – Pinheiros – São Paulo – SP - CEP: 05429-900 - Brasil - Tel: +55 (11) 3388-9541 - Fax: +55 (11) 3388-8695 - e-mail:

[aarnesen@sabesp.com.br](mailto:aarnesen@sabesp.com.br).

### **RESUMO**

Os parâmetros tradicionalmente utilizados para determinação da matéria orgânica em águas e esgotos sanitários são a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e a DQO (Demanda Química de Oxigênio). No Município de São Paulo, por exemplo, o Programa Córrego Limpo, desenvolvido através da parceria entre Sabesp e Prefeitura, utiliza a DBO como indicador de qualidade de córregos despoluídos. A DQO também é analisada como etapa preliminar aos ensaios de DQO, com a finalidade de determinação dos fatores de diluição das amostras. Entretanto, estes ensaios apresentam desvantagens como: elevada incerteza do método (DBO), longo tempo para obtenção dos resultados (DBO), vulnerabilidade a perda de amostras em caso de quedas de energia (DBO), adoção de produtos químicos controlados (DQO), entre outras. Neste sentido, a análise do Carbono Orgânico Total (COT) surge como uma alternativa de menor incerteza e de operação mais simples e rápida. Este trabalho propõe a substituição do parâmetro DBO pelo COT para monitoramento da qualidade de córregos superficiais. Os resultados demonstraram que esta substituição é tecnicamente (correlação forte e altos coeficiente de determinação, R<sup>2</sup>, dos modelos de regressão linear) e economicamente (CAPEX equivalente e OPEX do COT menor) viável.

**PALAVRAS-CHAVE:** qualidade da água de córregos, matéria orgânica, carbono orgânico total.

### **INTRODUÇÃO**

O teor de matéria orgânica nos corpos d'água superficiais é um importante indicador de poluição, pois sua presença implica no consumo do oxigênio dissolvido pelos microrganismos em seus processos metabólicos, o que tende a restringir outras espécies aquáticas, ocasiona maus odores, dentre outras consequências negativas (VON SPERLING, 2005). Os esgotos sanitários representam a maior fonte de matéria orgânica nos corpos d'água superficiais.

Os parâmetros tradicionalmente utilizados para determinação da matéria orgânica em águas e esgotos sanitários são a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e a DQO (Demanda Química de Oxigênio). Enquanto a DBO corresponde à fração biodegradável da amostra, no método da DQO é adicionado dicromato de potássio, que promove a oxidação catalisada de um número maior de compostos (PASSOS & KATO, 2005).

Nos últimos anos, a análise de Carbono Orgânico Total (COT) também vem sendo empregada com a mesma finalidade. Através da oxidação da amostra por combustão catalítica à 680°C seguida de detecção por



infravermelho não dispersivo, esta análise se mostra mais conveniente e direta quando comparada com as convencionais.

Devido a esta característica nociva dos produtos químicos utilizados na análise de DQO, a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) atualmente não realiza mais esta análise, fazendo somente o COT e utilizando uma curva de correlação entre estas variáveis para determinação dos teores de DQO.

Mundialmente, a tendência de substituição dos parâmetros para o monitoramento de matéria orgânica também está sendo seguida, legislações tanto na União Européia (Diretiva 91/271/EEC) como nos Estados Unidos (40 CFR 133.104(b)) já preveem o uso de COT em lugar da DBO, desde que comprovada pelo usuário a correlação entre os dois parâmetros.

Com relação à DQO observa-se o mesmo movimento e ainda mais expressivo pelo caráter tóxico das substâncias empregadas no método (prata, cromo e mercúrio). Por exemplo, o cromo hexavalente já se encontra banido na União Europeia e países como Suécia já procuram por alternativas (SWWA, 2017).

As principais motivações para substituição dos parâmetros DBO e DQO pelo COT são: a) o ensaio de DBO demanda muitas horas de trabalho dos técnicos de laboratório, requer necessariamente a realização conjunta de ensaio preliminar de DQO (para determinação dos fatores de diluição), possui precisão e exatidão afetadas por um grande número de fatores (por ser dependente da atividade microbológica), e é altamente vulnerável em caso de falhas energéticas (incubadora); b) o ensaio de DQO requer a utilização de produtos químicos controlados e que necessitam descarte especial, por serem ambientalmente perigosos, e apresentam maior risco ocupacional aos técnicos de laboratório que fazem os ensaios. O Quadro 1 reúne características, vantagens e desvantagens dos três métodos citados (DBO, DQO e COT).

Neste contexto, este trabalho estuda a adoção do parâmetro COT como indicador para monitoramento da qualidade dos cursos d'água do Programa Córrego Limpo. Este Programa consiste na realização de ações conjuntas da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp) e da Prefeitura de São Paulo para despoluição das águas de cursos d'água superficiais. O principal objetivo é preservar o meio ambiente, cuidar da saúde pública e elevar a qualidade de vida da população.

A Prefeitura cuida da limpeza do leito e das margens dos córregos – com corte de mato e retirada de entulho – e faz a manutenção das galerias de águas pluviais e bocas de lobo. É sua função também fiscalizar imóveis que não estejam conectados às redes coletoras e realocar moradores instalados irregularmente às margens dos riachos.

O papel da Sabesp é mapear, fiscalizar e manter redes coletoras, por meio de obras que evitem o despejo de esgoto em córregos e rios. Cabe à Companhia ainda, monitorar mensalmente a qualidade das águas e conscientizar a população sobre o impacto de seus hábitos na preservação ambiental. O curso d'água é considerado despoluído quando a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) fica abaixo de 30 mg/L.

Desde seu início, em 2007, já despoluiu 151 córregos em uma área de cerca de 200 km<sup>2</sup> e já beneficiou 2,2 milhões de pessoas. Todos os córregos do Programa são afluentes dos principais rios de São Paulo: Pinheiros, Tietê e Tamandateí.



Método	Descrição básica	Vantagens	Desvantagens
DBO5	<p>Medida do oxigênio consumido pelos microrganismos, principalmente bactérias, na conversão de matéria orgânica presente na amostra em carbono e água, mantida num período de incubação durante cinco dias a uma temperatura constante de <math>20 \pm 1^\circ\text{C}</math>.</p> <p>Método SMEWW 23ª edição - 5210 D</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Importante parâmetro para projetos e controle de eficiência de Estações de Tratamento de Esgotos;</li><li>- Amplamente adotado em legislações para classificação de corpos d'água.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Dependente da atividade bacteriana, influenciável pelas condições de pH, temperatura e agitação. Consequente elevada incerteza do método;</li><li>- A quantidade de ensaios analíticos é limitada pela disponibilidade de incubadora;</li><li>- É necessário fazer previamente a análise de DQO para determinação das diluições;</li><li>- Outro problema da incubadora ocorre quando há falta de energia no laboratório, algo que implica na perda de amostras.</li></ul>
DQO	<p>Medição do oxigênio equivalente ao conteúdo de matéria orgânica de uma amostra, que é susceptível à oxidação por um reagente oxidante forte. A demanda se dá pela presença de compostos orgânicos oxidáveis na presença de dicromato de potássio em meio ácido a altas temperaturas. Durante a oxidação da matéria orgânica pelo dicromato de potássio o cromo hexavalente passa a trivalente, ambas as espécies são coloridas e absorvem luz na região visível do espectro, podendo assim ter suas concentrações estimadas por um espectrofotômetro.</p> <p>Método SMEWW 23ª edição - 5220 D</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Parâmetro muito eficiente (até mais do que a DBO) para projetos e controle de eficiência de Estações de Tratamento de Esgotos, especialmente de sistemas de tratamento anaeróbio;</li><li>- Menores desvios de resultados e maior confiabilidade do que os resultados de DBO.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Dificuldade de estabelecimento de diluições corretas das amostras;</li><li>- Utilização de produtos químicos tóxicos, como ácido sulfúrico, sulfato de prata, sulfato de mercúrio e dicromato de potássio. Necessidade de descarte especial destes produtos.</li></ul>
COT	<p>Adição de uma quantidade conhecida de amostra em forno a alta temperatura, oxidação do carbono a <math>\text{CO}_2</math> na presença de um catalisador, e quantificação do <math>\text{CO}_2</math> por meio de um detector infravermelho.</p> <p>Método SMEWW 23ª edição - 5310 B</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Maior potencial de oxidação;</li><li>- Medição rápida e precisa;</li><li>- Detecção de baixas concentrações,</li><li>- Não é influenciada pela amônia.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Especialmente aplicável para menores concentrações de matéria orgânica na água.</li></ul>

Quadro 1. Comparação dos métodos de DBO, DQO e COT por meio de suas descrições, vantagens e desvantagens (PASSOS & KATO, 2005).



## OBJETIVO

O presente trabalho visa discutir a viabilidade técnica e econômica da substituição dos parâmetros DBO e DQO pelo COT para o monitoramento de qualidade de águas superficiais.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado no âmbito da área de atuação da Unidade de Negócio Sul – MS, da Sabesp na Região Metropolitana de São Paulo. Há atualmente 41 córregos monitorados (35 despoluídos), sendo que desses 34 estão dentro do Município de São Paulo e fazem parte do Programa Córrego Limpo.

O indicador acompanhado mensalmente é a Taxa de córregos despoluídos com  $DBO \leq 30 \text{ mgO}_2/\text{L}$ , cuja meta na MS é de que seja maior ou igual a 90%.

$$\text{Taxa de Córregos Despoluídos} = \frac{n^{\circ} \text{ de amostras com } DBO \leq 30 \frac{\text{mgO}_2}{\text{L}}}{n^{\circ} \text{ total de córregos com medição}}$$

### Coleta de amostras

Mensalmente são realizadas coletas em pontos pré-determinados nos córregos despoluídos e monitorados, em cada córrego há um ponto de coleta fixo, normalmente à jusante de contribuições para o curso d'água. A Divisão de Controle Sanitário Sul possui um laboratório acreditado junto ao INMETRO segundo os requisitos da norma ISO:IEC 17025 e é responsável pelos ensaios realizados nas amostras coletadas.

As coletas são realizadas segundo um procedimento operacional baseado no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da ANA. A amostragem é considerada como um fator crítico em todo o processo analítico. Na verdade é frequentemente o ponto mais frágil do processo e necessita de cuidado especial. A preocupação com a real influência da coleta nos resultados tem sido cada vez maior, para isso a amostragem faz parte do escopo da acreditação do laboratório na NBR ISO:IEC 17.025 e segue rigorosos controles de qualidade.

O coletor realiza a amostragem do corpo d'água utilizando frascos de coleta e reagentes para os ensaios em campo devidamente identificados e dentro da validade. Confirma o tipo de preservação adequado para cada ensaio, verificando se todos os reativos para preservação estão adequados para uso.

Deve ser verificado se o ponto de coleta não está próximo de fatores possíveis de contaminação. Com o auxílio de um balde de inox realiza a coleta no corpo d'água, enche os frascos de coleta e em seguida separa alíquota para realizar os ensaios de campo, por exemplo, pH, temperatura e oxigênio dissolvido.

As amostras são transportadas em caixa térmica até o laboratório a temperatura inferior a oito graus centígrados. Para controle de qualidade da coleta são realizados branco de amostragem, branco de temperatura e duplicata de campo de acordo com as diretrizes do documento normativo NIT-DICLA-057 do INMETRO.

### Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO

Entre os métodos disponíveis para determinar a DBO, o método respirométrico foi o adotado. O mesmo consiste na incubação da amostra em garrafa âmbar sob quantidade suficiente de microrganismos e nutrientes a temperatura controlada de  $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$  e sob agitação para que o  $\text{O}_2$  presente na câmara de ar se dissolva no líquido. Os microrganismos utilizam esse oxigênio dissolvido no processo de degradação da matéria orgânica, liberando  $\text{CO}_2$ , que é absorvido pelo NaOH contido em um reservatório de borracha, produzindo uma diferença de pressão na garrafa, que é medida pelo sensor manométrico digital de pressão Oxitop® Control.

O pH da amostra interfere no comportamento dos microrganismos, sendo assim, o pH deve estar entre 6,0 e 8,0. Caso não esteja, é ajustado para a faixa de 7,0 a 7,2.

O limite de quantificação do método respirométrico na Divisão de Controle Sanitário Sul foi confirmado em  $10 \text{ mg/L O}_2$  e a incerteza de medição  $\pm 7\%$ .



As amostras são coletadas em frascos de polipropileno, o volume mínimo necessário é 1 litro. A amostra é armazenada a temperatura entre  $> 0$  e  $\leq 4^{\circ}\text{C}$ . O prazo máximo para ensaio é de 24 horas.

Para este método é necessário realizar uma estimativa inicial da DBO através do ensaio de Demanda Química de Oxigênio – DQO. Portanto, necessariamente o laboratório realiza a medição de DQO de todas as amostras antes de realizar o ensaio de DBO.

Todas as amostras são incubadas com sementes para garantir a presença suficiente de microrganismos. O volume de semente (efluente da estação de tratamento de esgotos) adicionado é 10% do volume total de acordo com a faixa escolhida, em função da estimativa inicial de DBO.

#### *Demanda Química de Oxigênio - DQO*

Durante a oxidação da matéria orgânica pelo dicromato de potássio, o cromo hexavalente passa a trivalente, ambas as espécies são coloridas e absorvem luz na região visível do espectro, podendo assim ter suas concentrações estimadas.

O interferente mais comum é o cloreto. O cloreto reage com a prata precipitando cloreto de prata, desse modo inibe a ação catalisadora da prata. As dificuldades causadas pela presença de cloreto podem ser controladas, ainda que não completamente, complexando o cloreto com sulfato de mercúrio.

O limite de quantificação do método colorimétrico na Divisão de Controle Sanitário Sul foi confirmado em 25 mg/L O<sub>2</sub> e a incerteza de medição  $\pm 6,2\%$ .

A amostra é coletada em frasco de plástico ou de vidro em volume mínimo de 100 mL, a amostra é preservada através da acidificação com ácido sulfúrico para um pH  $< 2$ . Deve ser armazenada sob refrigeração  $> 0^{\circ}\text{C}$  e  $\leq 6^{\circ}\text{C}$ . O prazo de análise é de 7 dias.

Para a utilização do método colorimétrico é importante garantir que a amostra esteja homogeneizada, portanto, para amostras com alto teor de materiais suspensos utiliza-se um liquidificador industrial.

Em uma cubeta do kit de ensaio são adicionados 2 ml de amostra, em seguida, procede-se à digestão em reator a uma temperatura de 148 à 150°C por duas horas. Após o término da digestão, as cubetas são resfriadas, ao atingirem a temperatura ambiente, são homogeneizadas e medidas em um espectrofotômetro UV-Vis.

Os controles de qualidade dos ensaios são: branco de ensaio, padrão de verificação, duplicata de laboratório, amostra fortificada.

#### *Carbono Orgânico Total – COT*

O analisador de carbono orgânico total utilizado neste projeto é da marca Shimadzu®, modelo TOC-L<sub>CPH</sub>, acoplado ao autoamostrador para amostras líquidas ASI-L, conforme Figura 1. O software utilizado é o TOC-Control L.

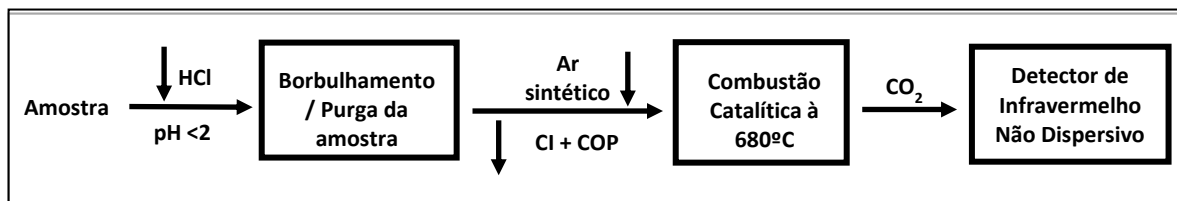
O princípio do método de análise se baseia na oxidação por combustão catalítica à 680°C transformando todo o carbono presente na amostra em dióxido de carbono - CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> é então mensurado pelo detector de infravermelho não dispersível (NDIR).



**Figura 1:** TOC-L<sub>CPN</sub> acoplado ao ASI-L. Fonte: Shimadzu.

A determinação de COT foi realizada através da análise direta de carbono orgânico não purgável (CONP). Neste método, tanto CI quanto o carbono orgânico purgável (COP) são removidos previamente da amostra, podendo-se assumir que a quantidade de CONP presente é igual a de COT. Vale ressaltar que em amostras ambientais a quantidade de COP é praticamente desprezível.

O método de CONP está esquematizado na Figura 2.

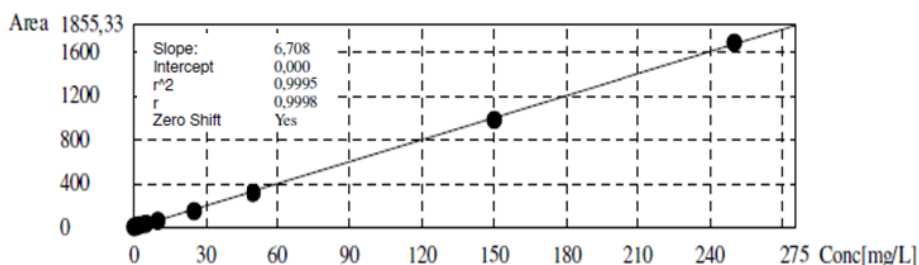


**Figura 2:** Procedimento para determinação de COT pelo método de CONP.

A coleta das amostras foi realizada em frascos âmbar, previamente acidificados, e estes foram armazenados em geladeira com temperatura entre 2 a 8°C por um período de 28 dias.

Para adequação e verificação do sistema analítico foram utilizados diferentes lotes de material de referência certificado, proveniente da marca Fluka®, com concentração de 1000 mg/L de COT. As diluições para a construção da curva de calibração, amostras controle e fortificadas foram realizadas com água ultrapura. Para eliminar quaisquer efeitos do carbono presente na água ultrapura a curva de calibração foi deslocada contemplando o ponto de origem.

A curva de calibração elaborada compreendeu 10 pontos nas seguintes concentrações: zero, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0, 10, 25, 50, 150 e 250 mg/L. O critério de aceitação foi  $R^2 \geq 0,995$ , como apresentado no gráfico da Figura 3.



**Figura 3:** Curva de calibração CONP.

As amostras controle compreenderam as seguintes concentrações 2,5 mg/L e 25 mg/L. Para verificar a recuperação amostras randomizadas foram fortificadas com 10, 25 e 50 mg/L, não ultrapassando 5% do volume da amostra. As amostras branco, controle e fortificada foram analisadas sempre no início e fim de cada lote e a cada 20 amostras. Além disso, a primeira amostra de cada lote foi reanalisada no final do processo para avaliar a existência de tendência. O critério de aceitação para as amostras controle e fortificadas foi de coeficiente de variação (CV) <20% (precisão) e recuperação (%R) 80 a 120% (exatidão).

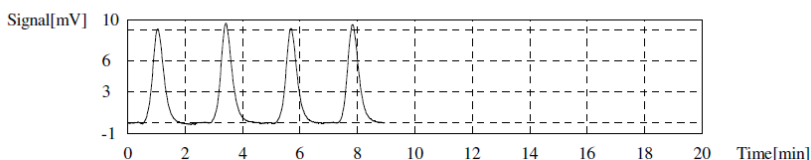


A seguir a Figura 4 apresenta o resultado de uma amostra real com concentração de 3,804 mg/L de COT.

Anal.: NPOC

No.	Area	Conc.	Inj. Vol.	Aut. Dil.	Ex.	Cal. Curve	Date / Time
1	25,22	3,760mg/L	100ul	1,000		Curva_NPOC_250_051217.2017_12_05_16_28_46.cal	07/02/2018 09:06:39
2	26,67	3,976mg/L	100ul	1,000	E	Curva_NPOC_250_051217.2017_12_05_16_28_46.cal	07/02/2018 09:09:11
3	25,12	3,745mg/L	100ul	1,000		Curva_NPOC_250_051217.2017_12_05_16_28_46.cal	07/02/2018 09:11:39
4	26,21	3,908mg/L	100ul	1,000		Curva_NPOC_250_051217.2017_12_05_16_28_46.cal	07/02/2018 09:14:01

Mean Area 25,52  
Mean Conc. 3,804mg/L



**Figura 4:** Resultado de uma amostra real com concentração de 3,804 mg/L de COT.

### Análise estatística

Para avaliar se havia correlação entre as variáveis, inicialmente foram descartados os pontos em que os valores foram inferiores ao Limite de Quantificação (LQ) dos métodos. Em decorrência disto, dos 182 resultados, como se tratavam de córregos despoluídos, apenas 58 pontos foram utilizados por estarem acima do LQ da DBO (LQ=10 mgO<sub>2</sub>/L) e DQO (LQ=25 mgO<sub>2</sub>/L).

Inicialmente verificou-se se as variáveis DBO5 e COT e DQO e COT possuíam correlação significativa, por meio da avaliação do coeficiente de correlação de Pearson (r) e do valor-p do teste de hipóteses (hipótese alternativa: existe correlação entre as variáveis).

Após a verificação de correlações lineares entre as variáveis, utilizou-se o método da regressão linear para determinação de equações que relacionassem as variáveis. Foram realizados ajustes de regressão linear entre as variáveis DBO5 e COT e entre DQO e COT, analisando graficamente os intervalos de confiança (IC, 95%) e de predição (IP, 95%).

O IC é útil para avaliar a estimativa do valor ajustado para os valores observados das variáveis, enquanto que o IP apresenta as faixas de predição do modelo, dentro das quais se pode ter 95% de confiança de que novas observações cairão dentro do intervalo.

Ao analisar o resultado das regressões de DBO5 x COT e DQO x COT, removeram-se, respectivamente, dois e quatro pontos com resíduos maiores considerados *outliers*, com base na análise dos resíduos de observações atípicas do método de correlação.

Para os modelos lineares ajustados, determinou-se o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e a equação da reta de regressão. Também se verificou o atendimento dos modelos quanto à pressuposição de normalidade de seus resíduos, considerando um nível de significância de 5%.

### Avaliação Econômica

A avaliação econômica foi realizada comparando a solução proposta (utilização do parâmetro COT) com a solução atual (utilização do parâmetro DBO) para o caso do monitoramento mensal realizado pela Divisão Controle Sanitário Sul. Como a análise de DQO é necessária como etapa preliminar à análise de DBO, seus custos também foram considerados.

Para avaliar os custos de implantação (CAPEX) e de operação (OPEX) dos métodos analíticos que se deseja comparar (COT, DBO e DQO), foram levantadas informações pelo Laboratório desta Unidade e assumidas as seguintes premissas:

- Quantidade de ensaios laboratoriais realizados: 43 análises/mês;
- Método utilizado: **Valor Presente Líquido**;
- Taxa de desconto de **8,06% ao ano**;



- Tempo de alcance do projeto: **10 anos**;
- Custos de investimento (CAPEX):
- Vida útil dos equipamentos considerada para os equipamentos, sem valor residual: **10 anos**;
  - Custos de investimento dos equipamentos:
    - DBO:
      - Cotações de Fevereiro/18;
      - Medidores por respirometria: para atender a demanda atual, são necessários 4 sistemas (SERIE OXITOP CONTROL) x R\$52.995,00 = R\$211.980,00.
      - Armário Termostatizado (SERIE TS 606, com 4 estantes para 4 sistemas de medição por respirometria) = R\$21.391,65.
      - Kit medidor de bancada Orion Star A111 PH = R\$5.986,33.
      - **Total = R\$239.357,98.**
    - DQO:
      - Cotações de Fevereiro/18;
      - Reator DQO DRB200 25 Tubos Bivolt = R\$9.160,02.
      - Espectrofotômetro DR 6000 UV/VIS Bivolt = R\$ 45.431,29.
      - **Total = R\$54.591,31.**
    - DBO+DQO: **Total = 293.949,29.**
    - COT: **Total = R\$ 295.000,00** (incluindo o Analisador, acessórios e impostos).
  - Custos de operação (OPEX):
    - Custos dos ensaios laboratoriais:
      - Insumos e manutenção:
        - DBO: R\$ 699,00/ano (padrão de trabalho) + R\$ 3227,50/ano (Calibração medidores de DBO) + R\$ 1204,20/ano (Material de Referência Certificado) + R\$ 7645,05/ano (Kit de reposição para oxitop) → **Total = R\$12.775,75/ano**;
        - DQO: R\$ 6144,00 / ano (Kit DQO) + R\$ 500,00 / ano (Padrão de trabalho) + R\$ 1500,00/ano (Calibração do espectrofotômetro) + R\$ 1000,00/ano (Lâmpada do espectrofotômetro) → **Total = R\$9.144,00/ano**;
        - COT: R\$1009,00 / ano (ácido clorídrico e padrões para calibração e controle) + R\$9550,00/ ano (manutenção, incluso mão de obra e peças) → **Total = R\$ 10.559,00.**
      - Horas trabalhadas:
        - DBO: **30 horas/mês**;
        - DQO: **8 horas/mês**;
        - COT: **4 horas/mês.**
      - Profissional responsável: Técnico em química (custo da hora à Sabesp, com encargos: **R\$59,44**, considerando meio de régua do Plano de Cargos e Salários);
    - Custo anual de manutenção dos equipamentos.



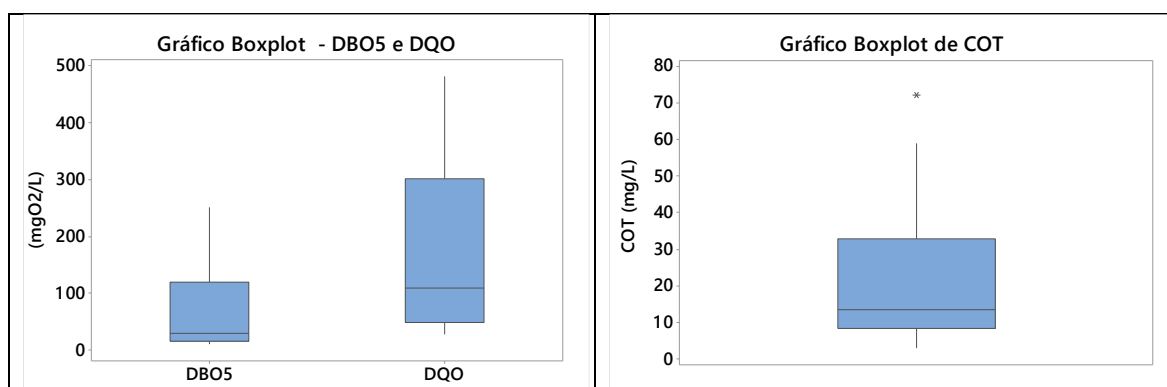


## RESULTADOS

As estatísticas básicas dos resultados analíticos de DBO5, DQO e COT estão apresentadas na Tabela 1 e no gráfico *boxplot* da Figura 5.

Variável	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Mediana	Máximo
DBO5 (mgO <sub>2</sub> /L)	63,6	66,4	10,0	29,5	251,0
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	163,7	135,6	28,0	109,5	482,0
COT (mg/L)	21,5	18,1	3,1	13,5	72,1

**Tabela 1. Estatísticas básicas dos parâmetros analisados (DBO5, DQO, em mgO<sub>2</sub>/L, e COT, em mg/L) para os meses de Outubro/17 a Janeiro/18.**



**Figura 5. Gráficos boxplot dos resultados analíticos dos parâmetros DBO5, DQO (em mgO<sub>2</sub>/L) e COT (em mg/L) para os meses de Outubro/17 a Janeiro/18.**

A análise dos resultados das análises tradicionalmente realizadas no período permite a verificação de uma maior dispersão dos dados de DQO do que dos de DBO5, o que pode ser verificado tanto nos valores de desvio padrão (Tabela 1) quanto no gráfico *boxplot*.

Na análise de correlação entre as variáveis DBO5 x COT e DQO x COT, observou-se forte correlação linear positiva para os dois casos (Tabela 2), com valores de coeficientes de Pearson positivos e superiores a 0,9. A análise dos valores-p indicou que as variáveis são significativamente correlacionadas, considerando um nível de confiança de 5% (aceite da hipótese alternativa H1: existe correlação entre as variáveis).



Medida estatística	DBO5 e COT	DQO e COT
Coefficiente de Pearson (r)	0,953	0,917
Valor-p	<0,001	<0,001

Tabela 2. Resultados das medidas estatísticas Coeficiente de Pearson (r) e valor-p das correlações entre DBO5 e COT e entre DQO e COT.

A Figura 6 apresenta os resultados da regressão linear entre as variáveis DBO5 e COT, incluindo o gráfico de dispersão, modelo ajustado com os intervalos de confiança e de predição, a equação da reta e o R<sup>2</sup>.

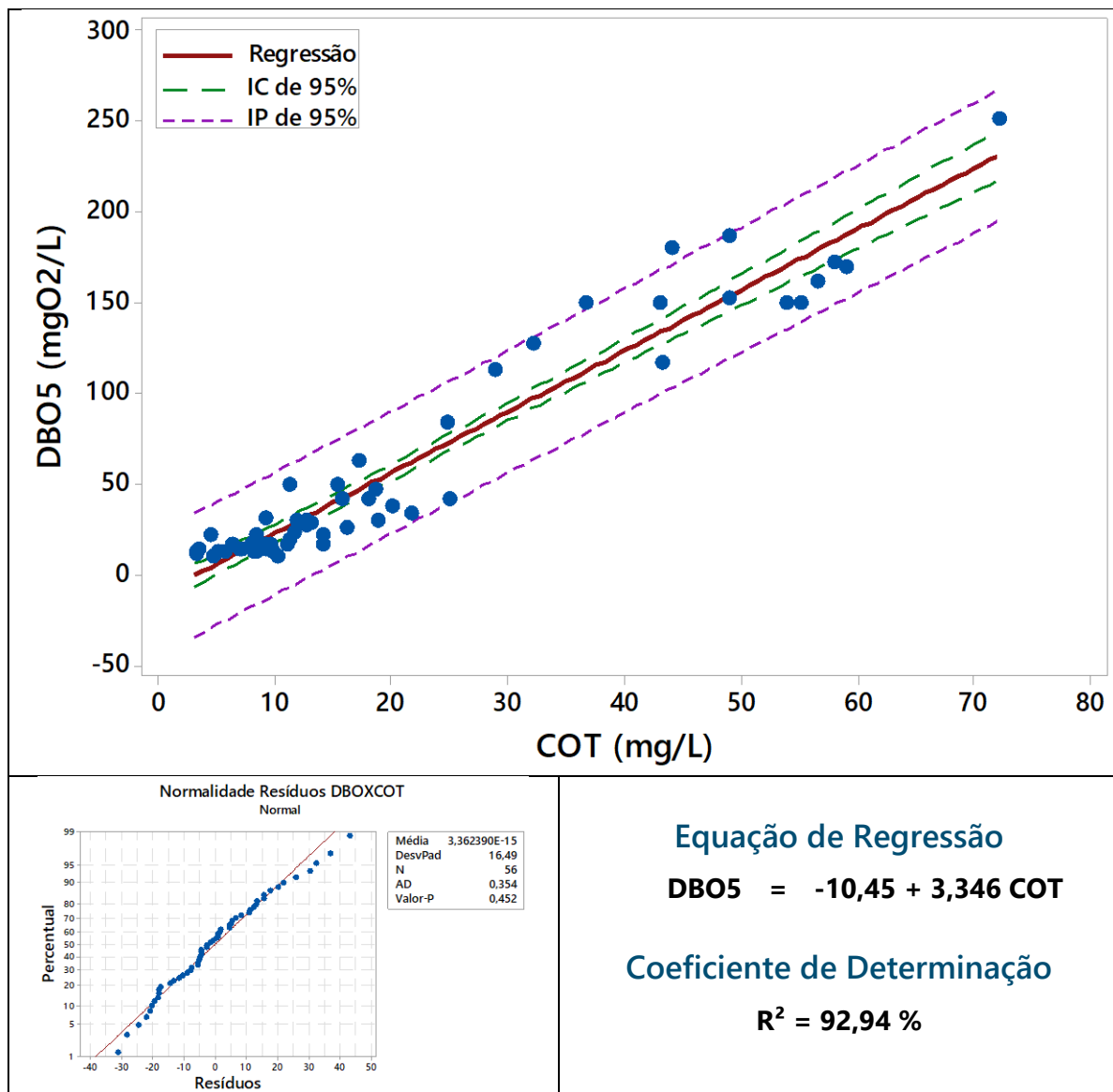


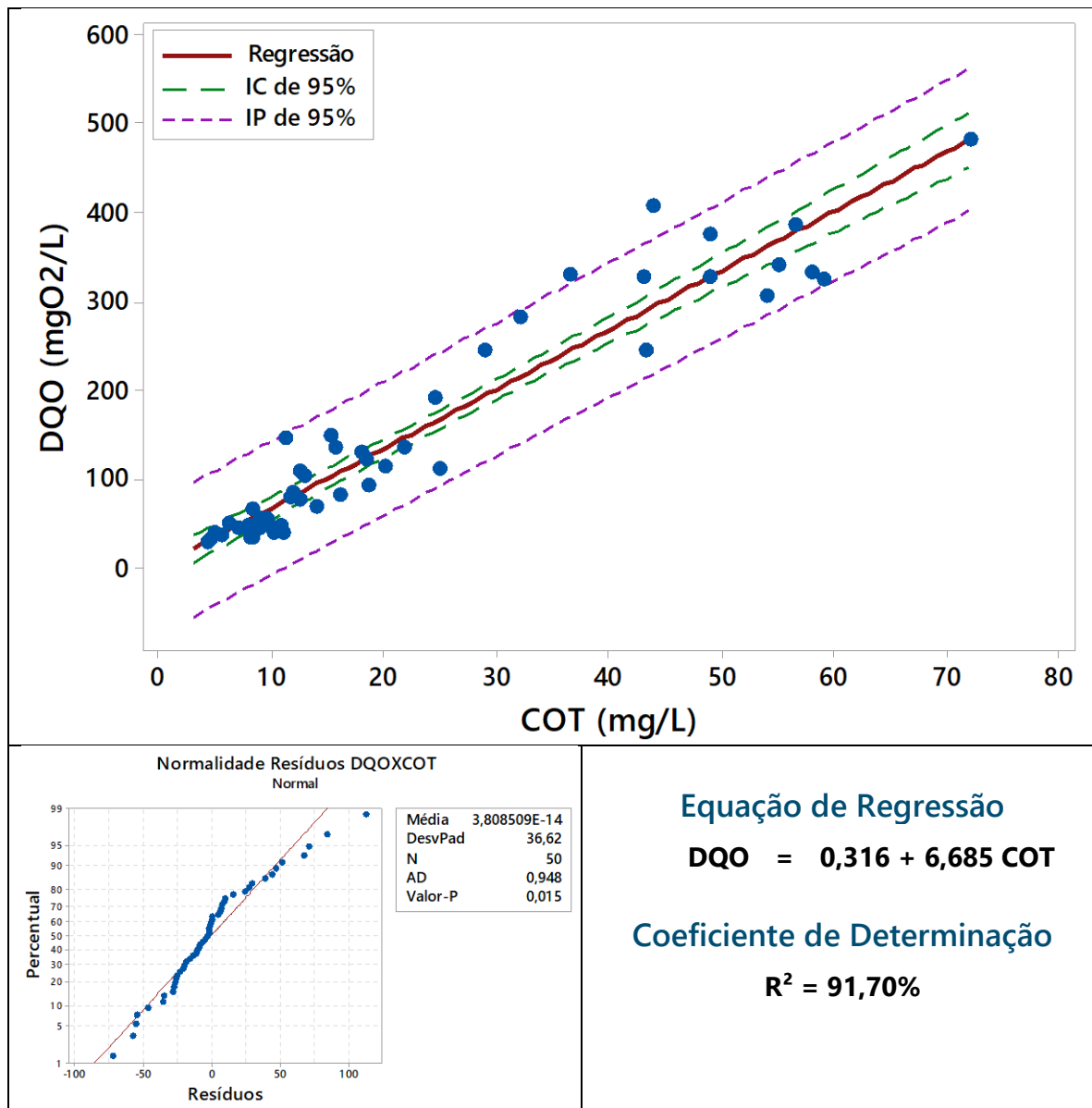
Figura 6. Análise de correlação linear entre as variáveis DBO5 e COT para os dados levantados nos meses de Outubro/17 a Janeiro/18.

Verificou-se um R<sup>2</sup> elevado (92,94%) o que indica que mais de 90% da variação de DBO5 pode ser explicada pela relação entre DBO5 e COT. A distribuição dos resíduos da regressão atende à pressuposição de normalidade, uma vez que o valor-p foi de 0,455 (> 0,05: aceita a hipótese alternativa, de que os resíduos possuem distribuição normal).



Dentre o universo amostral selecionado para a análise, de 56 amostras, apenas duas ficaram fora do IP (linha roxa do gráfico), indicando uma boa condição de previsão do modelo linear ajustado.

Na Figura 7 encontram-se os resultados da análise de regressão linear entre as variáveis DQO e COT, com o gráfico de dispersão, o modelo (e suas medidas estatísticas) e o teste de normalidade dos resíduos.



**Figura 7. Análise de correlação linear entre as variáveis DBO5 e COT para os dados levantados nos meses de Outubro/17 a Janeiro/18.**

O modelo de regressão ajustado entre as variáveis DQO e COT também apresentou elevado R<sup>2</sup> (91,70%), mas ligeiramente menor do que o modelo entre DBO5 e COT. Além disso, a distribuição de seus resíduos não atendeu à pressuposição de normalidade (valor-P < 0,05: aceita a hipótese nula – os resíduos não seguem distribuição normal).

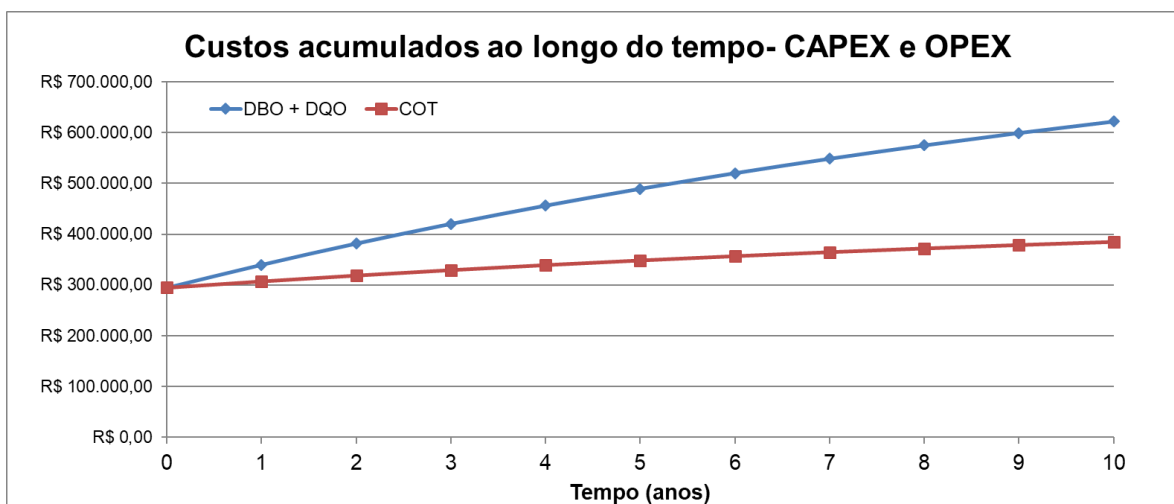
De posse destes resultados, constata-se que, embora ambos os parâmetros (DBO5 e DQO) sejam fortemente correlacionados com o COT, a regressão linear entre DBO5 e COT representou melhor a variação dos dados medidos neste estudo do que o ajuste entre DQO e COT.



### Avaliação Econômica

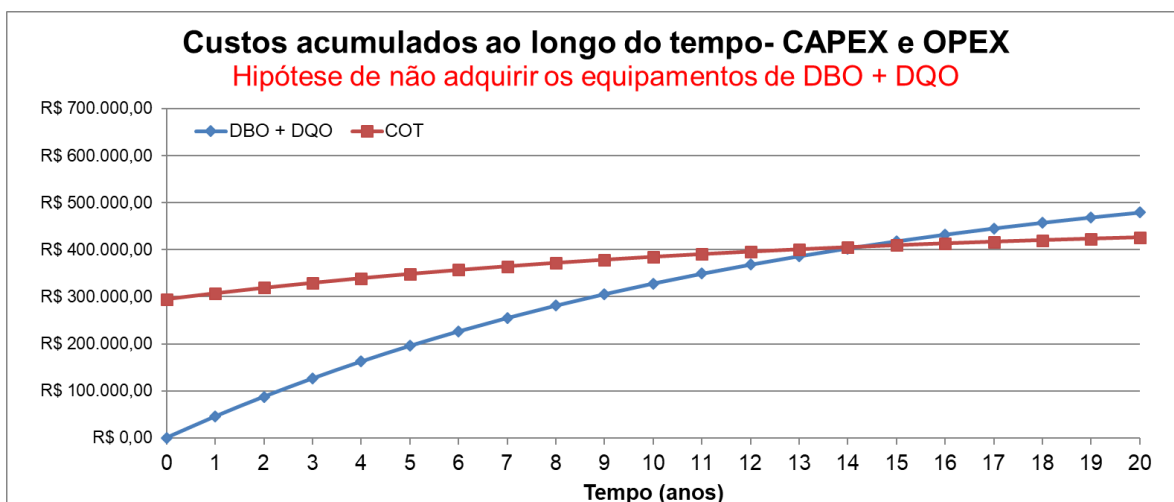
Os resultados da avaliação econômica pelo método do VPL demonstram, conforme ilustrado no gráfico da Figura 8, que:

- Após um período de 10 anos, a diferença de custo entre as alternativas consideradas foi de R\$347.040,15, sendo a alternativa do COT mais econômica;
- Há pouca diferença entre os valores de investimento entre as soluções COT e DBO, já que esta última requer também a aquisição de equipamento de análise de DQO para determinação preliminar da diluição das amostras;
- O custo operacional (OPEX) diferiu, principalmente, devido aos custos de mão-de-obra, pois há menor horas de trabalho do técnico de laboratório para a operação do método do COT.



**Figura 8. Custos acumulados ao longo de 10 anos de operação (CAPEX+OPEX) para as alternativas consideradas: DBO+DQO e COT.**

A diferença de OPEX entre as soluções é tão relevante que, mesmo considerando desnecessária a compra de equipamentos de DBO e DQO (hipótese de um laboratório que já possua equipamentos novos para estas análises), recuperasse o investimento (*payback*) em 14 anos de operação, conforme ilustra o gráfico da Figura 9. Esta extensão de vida útil considerada nesta simulação é coerente, pois há relatos na Sabesp de equipamentos (de COT, DBO e DQO) que operam a mais de 15 anos.



**Figura 9. Custos acumulados ao longo de 10 anos de operação (CAPEX+OPEX) para as alternativas consideradas (DBO+DQO e COT), assumindo a hipótese de um laboratório não necessitar adquirir equipamentos de DBO+DQO.**



## CONCLUSÃO

A avaliação técnica dos resultados deste estudo indicou que é possível substituir o indicador atual de qualidade da água dos córregos (DBO5) pelo Carbono Orgânico Total (COT), tendo em vista a forte correlação ( $r > 0,9$ ) e o elevado  $R^2$  ( $>92\%$ ) da regressão linear entre as variáveis. Além disso, a análise do intervalo de predição (IP 95%) demonstrou a boa condição de previsibilidade do modelo.

A correlação e a regressão linear entre a DQO e o COT também foram significativas ( $r > 0,9$ ), mas piores do que as verificadas entre DBO5 e COT para os dados estudados, especialmente devido ao não atendimento da pressuposição de normalidade dos resíduos do modelo.

Para o caso do Programa Córrego Limpo, em que o indicador de  $DBO5 < 30$  mg/L é adotado, recomendar-se-ia, portanto, o valor de COT de 12 mg/L como limite máximo para qualificar um córrego como despoluído.

A substituição dos parâmetros também se demonstrou economicamente viável, porque o custo de investimento para aquisição do analisador de COT se equivale à soma dos custos dos equipamentos necessários para os ensaios de DBO e DQO, mas o custo operacional é consideravelmente menor devido a menor demanda de horas trabalhadas.

Como vantagens intangíveis do método do COT em comparação com a DBO + DQO, destacam-se: minimiza-se o risco de perda de amostras caso ocorra queda de energia (retrabalho de coleta); aumento da capacidade analítica do laboratório permitindo a realização de ensaios de mais amostras (até mesmo de outras Unidades de Negócio); e descontinuidade da geração de resíduos químicos controlados que necessitam de descarte especial.

Os próximos passos deste trabalho serão: coletas de amostras e ensaios por mais dozes meses das três variáveis monitoradas (COT, DBO e DQO) visando um melhor ajuste de regressão linear; coletas e ensaios em outras unidades da Sabesp que monitoram córregos para verificar a aplicabilidade do modelo ajustado a outras regiões.

## AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem às equipes da Sabesp e da Shimadzu que participaram dos trabalhos de coleta e ensaios de DQO, DBO e COT. Também agradecemos à equipe da Divisão Controle Sanitário Centro (MCEC), em especial à Silvia Schneider Souza e ao Márcio Tiago Zorzella, que participaram de discussões técnicas sobre o assunto e contribuíram muito ao entendimento do método analítico de COT.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PASSOS, R. P. KATO, M.T. Qualidade da água e poluição: aspectos físico-químicos. São Paulo: ABES, 2005.
2. VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3d. Belo Horizonte: UFMS, 2005.
3. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standards Methods for the Examination of Water & Wastewater, 23<sup>rd</sup> ed. Washington, 2017. Métodos 5210D, 5220D e 5310B.