ANTONIO SÉRGIO DE CARVALHO HILSDORF

**TRATABILIDADE DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE
INDÚSTRIAS PETROQUÍMICAS – ESTUDO DE CASO**

**Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Engenharia**

**São Paulo
2008**

ANTONIO SÉRGIO DE CARVALHO HILSDORF

**TRATABILIDADE DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE
INDÚSTRIAS PETROQUÍMICAS - ESTUDO DE CASO**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Hidráulica e Sanitária

Orientadora:
Prof^a Dr^a Dione Mari Morita

**São Paulo
2008**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de setembro de 2008.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
DIVISÃO DE BIBLIOTECA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

Hilsdorf, Antonio Sérgio de Carvalho

Tratabilidade de águas residuárias de indústrias petroquímicas – estudo de caso / A.S.C. Hilsdorf. -- ed.rev. -- São Paulo, 2008.

163 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária.

1.Tratamento de águas residuárias 2.Surfactantes 3.Lodo ativado 4.Carvão ativado I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária II.t.

DEDICATÓRIA

Ao meu falecido pai, José Gladston.

À minha mãe, Maria Celeste.

À minha esposa, Maria Valéria.

Aos meus filhos, Vínicius e Vanessa.

Com muito amor, dedico este trabalho e meu Título de Mestre em Engenharia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente a Professora Dione Mari Morita, orientadora no seu verdadeiro significado, pelo trabalho de correções, toda a atenção dispensada e, sobretudo, pelo incentivo que me fez superar as maiores dificuldades.

Sou eternamente grato a minha mãe e ao meu pai, primeiramente porque me proporcionaram a educação e a formação que me tornaram o homem que sou e em segundo lugar, pelo apoio e incentivo para a conclusão deste trabalho.

Agradeço especialmente à minha esposa Valéria pela extrema compreensão, por ter cedido centenas de horas de convívio familiar para que eu pudesse me dedicar à elaboração e conclusão da dissertação.

Obrigado também, Vinícius e Vanessa, meus queridos filhos, por terem “emprestado” seu pai para a Universidade, durante estes três anos, e muito obrigado também pelo apoio em informática; certamente vocês são muito melhores que eu nessa área.

Gostaria de incluir nestes agradecimentos meu irmão Eduardo, que sempre me deu toda força para perseverar.

E finalmente, sou grato a Sueli Alves pelo trabalho de formatação, e à empresa Degremont Ltda, nossa empregadora, primeiramente por ter cedido um estudo de caso, que configurou um tema de dissertação dos mais interessantes entre seus contratos, e também por ter permitido dedicar-me aos estudos por algumas horas úteis de trabalho de cada semana, ao longo destes três anos.

RESUMO

O tratamento de águas residuárias industriais, submetido constantemente a cargas de choque, é pouco estudado no Brasil, sendo limitado o grau de conhecimento que se tem no mundo sobre os mecanismos de remoção de disruptores endócrinos nos sistemas de tratamento físico-químicos e biológicos. O presente trabalho traz um estudo de caso, envolvendo uma indústria com uma composição de produtos muito diversificada, com despejos líquidos de unidades isoladas de qualidades diversas e que tem como uma das principais matérias-primas, nonil fenóis, conhecidos disruptores endócrinos. Os mecanismos de remoção de carga orgânica e a avaliação da toxicidade da água residuária ao processo biológico de tratamento foram estudados em escala de laboratório, enquanto que a sua tratabilidade por coagulação, floculação, flotação com ar dissolvido seguido de sistema de lodos ativados, em escala piloto. Avaliou-se, também, a aplicabilidade do tratamento biológico com carvão ativado em pó. A grande variação qualitativa e quantitativa da água residuária bruta requer uma unidade de equalização com tempo de detenção de pelo menos 30 horas. O maior responsável por esta variação de qualidade é o processo da unidade química, cujo efluente é proveniente de lavagens de tanques e reatores. Apesar da reduzida eficiência de remoção de DQO obtida com a coagulação, floculação e flotação com ar dissolvido (20 a 30%), constatou-se que este tratamento é essencial para a redução da toxicidade ao processo biológico. A dosagem de coagulante e o pH ótimos variam conforme a característica do despejo e devem ser determinadas diariamente. No sistema biológico, observou-se uma remoção significativa da DQO do efluente bruto gerado na indústria, não apenas por biodegradação, mas também por volatilização e adsorção. Os testes de bancada evidenciaram remoções de DQO por arraste com ar de 47 a 77 % e por adsorção no lodo biológico, de 42%. Apesar dos constantes choques de carga orgânica e de poluentes tóxicos, conseguiu-se atingir o estado estacionário com variações máximas da concentração de sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração entre 20 e 30%. Neste período, a idade do lodo situou-se em torno de 25 a 30 dias e o tempo de detenção hidráulico foi de 3,8 dias. A eficiência média de remoção de DQO neste período foi de 86%. Os testes com a unidade piloto demonstraram que a utilização de carvão ativado em pó (CAP) produz resultados satisfatórios, comprovando a redução de poluentes tóxicos da água residuária e refletindo em uma significativa

melhora na biodegradabilidade do efluente, com aumento da concentração de sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração (de 1380 mg/L para 3820 mg/L) e redução da amplitude de variação da DQO do efluente tratado que passou de 600 a 3200 mgO₂/L para o sistema sem CAP para 300 a 600 mgO₂/L para o sistema com CAP. Notou-se, também, com a adição de CAP, melhoria na sedimentação do lodo. Pode-se concluir também que o sistema de tratamento atendeu a legislação atual do Estado de São Paulo, com uma remoção média de 80% da DBO₅.

Palavras Chave: águas residuárias, cargas de choque, regime transiente, surfactantes nonilfenólicos polietoxilados, disruptores endócrinos, tratamento físico-químico, lodos ativados, carvão ativado em pó, adsorção, biodegradação, volatilização.

ABSTRACT

Wastewater treatment systems continuously receiving shock loads and the behavior of contaminants under unsteady state conditions are not very well documented in our country, with limited degree of knowledge in the world on the removal of specific pollutants like endocrine disrupting chemicals (EDC) in physical chemical and biological wastewater treatment systems. The present work brings a case study regarding an industry which wastewaters were generated from plants with multi-products and campaign production with variable composition, and with nonylphenols as one of their raw materials which is known as an endocrine disrupting chemical. The organic load and toxicity removal mechanisms of the wastewater to the biological treatment were studied in bench scale whilst their treatability was evaluated through coagulation, flocculation, dissolved air flotation followed by activated sludge, in pilot scale. The feasibility of the addition of powdered activated carbon to the biological system was also studied. The large qualitative and quantitative variability of the wastewater requires an equalization time of at least 30 hours. The main responsible for this variability in quality is the chemical unit process which wastewaters are originated from reactors and tanks cleanings. Although the low efficiency in COD removal obtained with coagulation, flocculation and dissolved air flotation (20 to 30%), it was found that this process is essential to the toxicity reduction for the biological process. Optimum pH and coagulant dose vary with the wastewater characteristics, and must be determined on a daily basis. On the biological system, it was observed important raw wastewater COD elimination not only through biodegradation, but also through volatilization and adsorption. Bench tests revealed COD elimination of 47 to 77% by air stripping and 42% by adsorption onto the biological sludge. Despite of constant organic and toxic shock loads, it had been possible to reach the steady state during which the maximum variation on the volatile suspended solids concentration was 20 to 30%. During this period, sludge age was around 25 to 30 days, and the hydraulic detention time was 3,8 days. Average efficiency on COD removal in this period was 86%. Tests results with PAC dosage on the pilot plant showed satisfactory, proving the reduction of toxic compounds from the wastewater and resulting in biodegradability improvement. The increase of volatile suspended solids in the aeration tank was from 1380 mg/L to 3820 mg/L, and reduction in the range of variation of remaining treated water COD from 600 to 3200 mgO₂/L (system without

CAP) down to 300 to 600 mgO₂/L (system with CAP). The improvement on the sludge sedimentation with PAC addition was also remarkable.

One can also conclude the treatment system attained the current legislation of the State of São Paulo, with 80% BOD₅ removal.

Key Words: industrial wastewater, shock loads, unsteady state, nonylphenol polyethoxylate surfactants, endocrine disruptor compound; physical chemical treatment, activated sludge, powdered activated carbon, adsorption, biodegradation, volatilization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figuras 1 e 2 – Estruturas dos Compostos Nonilfenol e nonilfenol etoxilado	24
Figura 3 – Relação entre a concentração de surfactantes, idade de lodo e toxicidade.....	26
Figura 4 – Efeito da idade do lodo na redução da toxicidade do nonilfenol	26
Figura 5 – ETE de Kansas – percentagens de remoção de surfactantes por adsorção nos biosólidos, biodegradação e remanescentes no efluente...	30
Figura 6 – Conceito de programa de gerenciamento/tratamento de água residuária industrial tóxica e com elevada carga orgânica	35
Figura 7 – Relações de concentrações de substrato, biomassa e utilização de oxigênio com o tempo em um reator por batelada.....	46
Figura 8 – Curva de pontos críticos para um reator de lodos ativados	48
Figura 9 – Variação da constante de reação (indústria química e laticínio)	50
Figura 10 – Relação da taxa de reação com a carga orgânica aplicada	51
Figura 11 – Estratégia experimental para construção e testes de modelo	54
Figura 12 – Dados dinâmicos da planta piloto para cloreto de metileno no influente e nos estágios indicados.....	55
Figura 13 – Dados de previsão dinâmica do composto 1,2-DCE para 1º estágio da planta e para tanques de aeração secundários	55
Figura 14 – Resposta de uma unidade piloto de lodos ativados tratando efluentes de refinaria a um choque orgânico de fenol.....	58
Figura 15 – Resposta de uma unidade piloto de lodos ativados tratando efluentes de refinaria a um choque de cianetos (choque tóxico).....	59
Figura 16 – Resposta de uma unidade piloto de lodos ativados tratando efluentes de refinaria a um choque de sulfetos (choque tóxico).....	59
Figura 17 – Variação da taxa de crescimento para uma água residuária contendo matéria orgânica biodegradável.....	60
Figura 18 – Escalonamento na posição da alimentação auxilia durante episódios de má sedimentabilidade	61
Figura 19 - Resposta (OUR) de um sistema de lodos ativados que trata efluentes de refinaria a vários choques.....	63

Figura 20 -	Fator de resposta (OUR/DQOsol) de um sistema de lodos ativados, que trata efluentes de refinaria, a vários choques, em idade de lodo de 30 dias e tempo de detenção hidráulico de 10 horas	64
Figura 21 -	Determinação da toxicidade pela taxa de utilização de oxigênio endógena.....	65
Figura 22 -	Determinação da toxicidade pela taxa de utilização de oxigênio exógena	66
Figura 23 –	Diagrama Geral de Processo do Sistema “PACT”	68
Figura 24 –	Efeito da idade do lodo no COT solúvel do efluente – Sistema “PACT” x Lodos Ativados	69
Figura 25 –	Remoção de Benzeno em Sistema “PACT”.....	70
Figura 26 –	Fluxograma de Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Refinaria por processo PACT	72
Figura 27 –	Diagrama de processo da estação de tratamento de esgoto sanitário da cidade de Kalamazoo-MI, Estados Unidos	74
Figura 28 –	Fluxograma das unidades produtivas e pontos de geração de águas residuárias	78
Figura 29 –	Fluxograma da Unidade Piloto de Tratamento de Águas Residuárias da Indústria Objeto de Estudo	79
Figura 30 –	Variação na concentração de SSV na saída do sistema biológico e da idade do lodo ao longo do tempo.....	98
Figura 31 –	Variação da concentração de oxigênio dissolvido no interior do reator submetido a um choque de carga orgânica	99
Figura 32 –	Resposta da Unidade Piloto a Choque Orgânico – Evolução da Biomassa	100
Figura 33 –	Variação da eficiência de remoção de DQO e da idade do lodo do sistema biológico ao longo do tempo.....	101
Figura 34 –	Variação da concentração de SSV na saída do sistema e do IVL no tanque de aeração ao longo do tempo	101
Figura 35 –	Variação da concentração de sólidos em suspensão voláteis e OD no reator biológico submetido a um choque de poluente tóxico	102
Figura 36 –	Gráfico de frequência dos valores de K (d-1)	104
Figura 37 –	Gráfico de frequência relativa dos valores de K (d-1)	105
Figura 38 –	Gráfico de frequência relativa acumulada dos valores de K (d-1).....	105
Figura 39 –	Estudo de percentil – valores de K (d-1).....	106

Figura 40 – Gráfico da variação da DQO de entrada e saída da ETAR piloto no período com dosagem de PAC.....	108
Figura 41 – Evolução da DBO _{5,20} na etapa biológica no primeiro mês de operação da ETAR piloto.....	113
Figura 42 – Evolução da DBO _{5,20} na etapa biológica do segundo mês de operação da ETAR piloto.....	114
Figura 43 – Evolução da DBO _{5,20} na etapa biológica no terceiro mês de operação da ETAR piloto.....	114
Figura 44 – Evolução do SSV no tanque de aeração da etapa biológica do período mais representativo dos testes da ETAR piloto	115
Figura 45 – Evolução do IVL no reator biológico da ETAR piloto	115
Figura 46 – Respirograma da biomassa da ETAR piloto (condição padrão) - teste nº 1.....	117
Figura 47 – Respirograma obtido com biomassa da ETAR piloto e Efluente Efluente do físico-químico (alimentação do biológico) - teste nº 1	117
Figura 48 – Respirograma obtido com biomassa da ETAR piloto e Efluente Orgânico Petroquímica - teste nº 1.....	118
Figura 49 – Respirograma obtido com biomassa da ETAR piloto e Efluente Inorgânico - teste nº 1	118
Figura 50 – Respirograma da biomassa da ETAR piloto (condição padrão) – teste nº 2.....	119
Figura 51 – Respirograma obtido com a biomassa da ETAR piloto e o Efluente Orgânico Química - teste nº 2.....	119
Figura 52 – Respirograma obtido com a biomassa da ETAR piloto e o Efluente Orgânico Petroquímica - teste nº 2	119
Figura 53 – Respirograma obtido com a biomassa da ETAR piloto e o Efluente Inorgânico - teste nº 2	120
Figura 54 – Isoterma de equilíbrio para a água residuária tratada com carvão ativado em pó.....	123
Figura 55 – Diagrama de concentrações de DQO remanescentes em função de pHs e dosagem de coagulante – Ensaio 1	124
Figura 56 – Diagrama de concentrações de DQO remanescentes em função de pHs e dosagem de coagulante – Ensaio 2.....	124

Figura 57 – Diagrama de concentrações de DQO remanescentes em função de pHs e dosagem de coagulante – Ensaio 3.....	125
Figura 58 – Diagrama de concentrações de DQO remanescentes em função de pHs e dosagem de coagulante – Ensaio 4.....	125
Figura 59 – Diagrama de concentrações de DQO remanescentes em função de pHs e dosagem de coagulante – Ensaio 5.....	126
Figura 60 – Diagrama de concentrações de DQO remanescentes em função de pHs e dosagem de coagulante – Ensaio 6.....	126
Figura 61 – Gráfico da variação da DQO na entrada e saída da equalização da ETAR Piloto	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características de águas residuárias de uma refinaria tratada com o processo PACT	71
Tabela 2 – Resultados do sistema de lodos ativados com carvão ativado em pó que trata efluente de refinaria de petróleo	73
Tabela 3 – Mercados e respectivas especialidades químicas fabricadas.....	76
Tabela 4 – Compostos químicos produzidos pela indústria estudada e usos preponderantes.....	77
Tabela 5 – Rotina de coleta de amostras para caracterização das três linhas de geração de efluentes	85
Tabela 6 – Parâmetros determinados em cada ponto de coleta de amostras	87
Tabela 7 – Pontos de coleta, horários e dias da semana	88
Tabela 8 – Caracterização das Fontes geradoras de Águas Residuárias da Indústria	97
Tabela 9 – Variação da taxa de remoção de DQO, K (d-1) em função do tempo de detenção hidráulico no reator biológico	103
Tabela 10 – Valores de K(d-1), em ordem decrescente, obtidos no período de operação da	104
Tabela 11 – Estudo da Variação da taxa de remoção de DQO, K (d-1) no período com dosagem de PAC no reator	107
Tabela 12 – Variação do IVL durante o período com dosagem de PAC no reator piloto	109
Tabela 13 – Parâmetros operacionais da etapa biológica da ETAR piloto	111
Tabela 14 – Parâmetros operacionais da etapa físico-química da ETAR piloto.....	112
Tabela 15 – Resultados do teste nº1 de respirometria em bancada	117
Tabela 16 – Resultados do teste nº2 de respirometria em bancada	118
Tabela 17 – Resultados dos testes de arraste com ar em bancada.....	121
Tabela 18 – Testes qualitativos de adsorção em CAP	122
Tabela 19 – Testes Quantitativos de adsorção em CAP	122
Tabela 20 – Resultados dos testes de coagulação/floculação/sedimentação.....	123

Tabela 21 – Valores de DQO da entrada do tanque de equalização da ETAR Piloto ..	128
Tabela 22 – Cálculo do tempo de detenção hidráulico necessário para o tanque de equalização.....	129
Tabela 23 – Resultados de DQO na entrada e na saída da unidade de equalização da ETAR Piloto	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

μ	taxa específica de crescimento microbiológico
μ^*	taxa de crescimento crítica
a	(Y) coeficiente de síntese celular
$C_{IN,SL}$	concentração de entrada, carga de choque
$C_{IN,SS}$	Concentração de entrada estado de equilíbrio
C_{OUT}	concentração de saída
$C_{OUT,SL}$	concentração de saída, carga de choque
$C_{OUT,SS}$	concentração de saída, estado de equilíbrio
D	taxa de diluição (vazão/volume)
$DBO_{5,20}$	demanda bioquímica de oxigênio, 5 dias a 20°C
DQO	demanda química de oxigênio
H	constante da lei de Henry
H'	constante adimensional da lei de Henry
K_d	(b) coeficiente endógeno, ou de decaimento microbiano
K_I	coeficiente de inibição de Haldane
$KLas$	coeficiente de transferência de massa do composto orgânico da fase líquida para a gasosa
K_{ow}	coeficiente de partição octanol/água
K_p	coeficiente de partição
K_s	constante de Monod
NP	nonilfenol-n-etoxilado
OUR	taxa de utilização de oxigênio
P	coeficiente estatístico para determinado intervalo de confiança
q	gramas de composto adsorvido por grama de adsorvente
q_m	taxa máxima de remoção de substrato
R	constante Universal dos gases
r_{sv}	perdas devido à volatilização
S	concentração do composto orgânico no líquido
s	solubilidade em água
S^*	concentração de substrato efluente solúvel crítica
S_e	desvio padrão dos valores de saída

S_i	desvio padrão dos valores de entrada
SRT	Tempo de detenção celular
T	Temperatura
t	tempo de detenção hidráulico
t^*	tempo de detenção hidráulico crítico
TDH	tempo de detenção hidráulico
UT	unidades tóxicas
VP	pressão de vapor
X	concentração de microorganismos ou de sólidos em suspensão voláteis (mg/L)
X_d	fração biodegradável do lodo
$X_{\max}$	máximo dos valores de entrada
X_{med}	média dos valores de entrada
Θ_c	idade do lodo

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA

AGRADECIMENTO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1.	INTRODUÇÃO.....	20
2.	OBJETIVOS	23
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1.	MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DA INDÚSTRIA ESTUDADA E SEU COMPORTAMENTO NO MEIO AMBIENTE E EM SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS.	24
3.2.	EQUALIZAÇÃO.....	31
3.3	PROCESSO BIOLÓGICO AERÓBIO DE LODOS ATIVADOS	35
3.3.1	Introdução	35
3.3.2	Mecanismos de Remoção de Carga Orgânica de Águas Residuárias Industriais.....	36
3.3.3	Modelagem de perdas bióticas e abióticas	41
3.3.4	Cinética do tratamento de lodos ativados de uma água residuária contendo compostos orgânicos tóxicos	43
3.3.5	Cargas de Choque.....	48
3.3.6	Critério de Dimensionamento do Sistema de Lodos Ativados para Águas Residuárias de Composição Variável	49
3.3.7	Modelos Dinâmicos Preditivos da Qualidade do Efluente Tratado, para Águas Residuárias Tóxicas.....	53
3.3.8	Estratégias para operação e controle de sistemas de lodos ativados para tratamento de águas residuárias de indústrias petroquímicas	57
3.3.9	Avaliação da Toxicidade pela Respirometria	64
3.3.10	Redução de Toxicidade e PACT (Tratamento Biológico com Carvão Ativado em Pó)	67
3.3.11	Estudos de Casos com o Processo PACT	71
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	76
4.1.	DESCRIÇÃO DA INDÚSTRIA OBJETO DO ESTUDO	76
4.2.	DESCRIÇÃO DA UNIDADE PILOTO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS	79

4.3.	CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES GERADORAS DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS	84
4.4.	MONITORAMENTO DA UNIDADE PILOTO.....	85
4.5.	TESTES DE LABORATÓRIO	89
4.5.1.	Testes de respirometria e arraste com ar	89
4.5.2.	Testes com Carvão Ativado em Pó (CAP).....	91
4.5.3.	Ensaio de coagulação, floculação e sedimentação	95
4.6	ESTUDO DA EQUALIZAÇÃO.....	95
4.7	TESTES DE TOXICIDADE CRÔNICA A CERIODAPHNIA DÚBIA.....	96
5.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	97
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS DIFERENTES LINHAS DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA.....	97
5.2	RESULTADOS DO MONITORAMENTO DA UNIDADE PILOTO	98
5.3.	RESULTADOS DOS TESTES DE LABORATÓRIO	116
5.3.1.	Resultados dos testes de respirometria e arraste com ar.....	116
5.3.2.	Resultados dos testes de adsorção em carvão ativado em pó (CAP)	121
5.3.3.	Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação	123
5.4.	RESULTADOS DO ESTUDO DA EQUALIZAÇÃO.....	127
6.	CONCLUSÕES.....	132
7.	RECOMENDAÇÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	135
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137
9.	ANEXOS.....	146

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável de uma sociedade passa pelo controle rigoroso da poluição industrial. As indústrias químicas e petroquímicas, de um modo geral, geram efluentes líquidos bastante complexos, de difícil tratabilidade, apresentando via de regra, uma maior ou menor toxicidade para o meio receptor, ou para os próprios sistemas biológicos de tratamento.

A indústria química/petroquímica cobre uma ampla gama de empresas: de um lado, empresas menores com um único tipo de produção, com uma ou poucas fontes de águas residuárias e de outro lado, empresas maiores com uma composição de produtos muito diversificada, com muitos despejos líquidos complexos e de qualidade diversa.

A toxicidade refratária de uma água residuária, que significa sua toxicidade residual para o corpo hídrico receptor após tratamento, é um indicador de risco potencial para a saúde de usuários destas águas à jusante do ponto de lançamento. Muitos dos poluentes encontrados nas águas residuárias das indústrias petroquímicas são considerados cancerígenos para o homem e outros mamíferos, enquanto que outros são considerados disruptores endócrinos, que são compostos químicos que podem alterar os níveis de hormônios que controlam o crescimento, a reprodução e o desenvolvimento de animais. Os fatores mais importantes relacionados à toxicidade são a dose e o tempo de exposição. Por isso, é primordial considerar os efeitos crônicos que pequenas doses de certas substâncias podem exercer sobre um indivíduo exposto por um longo tempo a elas. Nos Estados Unidos da América, como parte do “Safe Drinking Water Act”, foram estabelecidos os Níveis Máximos de Contaminantes (sigla MCLs em inglês), para proteger a saúde do público que bebe água durante uma vida inteira (WATTS, 1997).

Os sistemas de tratamento de águas residuárias submetidos a cargas de choque e o comportamento dos poluentes em regime transiente são pouco estudados no Brasil sendo limitado o grau de conhecimento que se tem no país sobre os mecanismos de remoção de carga orgânica e de poluentes específicos como os disruptores endócrinos.

Nos Estados Unidos da América, busca-se em primeiro lugar o controle da emissão dos poluentes na fonte, e é comum a aplicação de protocolos que permitem a seleção de correntes de águas residuárias que podem seguir para o tratamento biológico diretamente e a identificação de correntes problemáticas que requerem pré-tratamento. Estes protocolos incluem procedimentos laboratoriais para caracterização química e toxicológica das fontes de águas residuárias e a determinação do potencial de remoção dos poluentes por biodegradação, volatilização e adsorção. As correntes que não podem ser enviadas diretamente ao tratamento biológico, são aquelas que contêm elevada fração de DQO refratária e/ou substâncias tóxicas, que inibem o tratamento biológico. É comum pré-tratar correntes de efluentes industriais com fração recalcitrante relevante através de técnicas não convencionais como oxidação química, que são processos de degradação química que transformam compostos refratários (“Hard COD”) em biodegradáveis, passíveis de serem encaminhados a uma estação de tratamento biológica, seja na própria indústria, seja para uma estação de tratamento de esgoto municipal.

A Comissão Europeia estabelece as linhas mestras do gerenciamento ambiental e as melhores técnicas disponíveis (BAT-Best Available Techniques) de tratamento de resíduos do setor químico e petroquímico, através do IPPC-Integrated Pollution Prevention and Control. Entende-se que o termo BAT, além de técnicas de tratamento, engloba uma estratégia de gerenciamento para se obter um ótimo controle e prevenção de geração de resíduos na fonte. Medidas integradas de gerenciamento e otimização de processos, como reúso de água, uso de resíduos como matéria-prima para outros processos produtivos, entre outras, são empregadas de modo a minimizar a quantidade de efluentes a tratar em instalações individuais ou centrais “end-of-pipe”.

O presente trabalho traz um estudo de caso envolvendo uma indústria com uma composição de produtos muito diversificada, com muitos despejos líquidos complexos e de qualidade diversa. Tendo em vista a elevada carga poluente e tóxica destes despejos industriais, o estudo das formas de seu tratamento, mecanismos de remoção de seus poluentes e de redução de sua toxicidade ao meio receptor, reveste-se de importância capital e motiva o desenvolvimento deste trabalho.

A parte experimental deste trabalho foi desenvolvida a partir de estudos de tratabilidade em unidade piloto dos efluentes de uma indústria, que produz uma série muito grande de produtos e opera sob demanda de mercado, em que ao menos uma de suas fontes de efluentes é derivada de processos diários em batelada. Esta linha de produção envolve também matérias-primas com características tóxicas aos sistemas biológicos de tratamento de efluentes, como por exemplo, surfactantes nonilfenólicos polietoxilados, o que em última análise, significa que os mesmos são de difícil tratabilidade.

Uma vez que a linha de produção denominada de especialidades químicas envolve processos diários em batelada, significando modificação dos produtos sintetizados diariamente, seus efluentes são variáveis qualitativamente e quantitativamente. Isto porque uma vez que os compostos químicos orgânicos das matérias-primas são diferentes entre si, os substratos ou fontes de carbono diferem também em qualidade (tipos de compostos e elementos) e em quantidade (concentração e vazão). A variabilidade destes efluentes deu a tônica do desenvolvimento deste trabalho, porque refletiu diretamente na sua tratabilidade, no regime de funcionamento da estação de tratamento e na dificuldade de obtenção/impraticabilidade do uso dos valores numéricos das constantes biocinéticas.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi o estudo de tratabilidade dos efluentes de uma indústria petroquímica pelo processo de coagulação/floculação/flotação com ar dissolvido seguido de sistema de lodos ativados com a investigação do comportamento do efluente submetido a cargas de choque de diferentes tipos e operação em regime transiente.

Os objetivos específicos foram:

- ✓ Estudo da equalização dos efluentes, com a determinação do tempo de detenção necessário;
- ✓ Determinação, em escala de laboratório, das remoções de poluentes (carga orgânica) por volatilização e adsorção em carvão ativado (remoções abióticas) e por biodegradação;
- ✓ Avaliação da toxicidade das diferentes linhas de águas residuárias geradas na indústria ao sistema de tratamento por lodos ativados, através da respirometria;
- ✓ Determinação do pH e dosagem de coagulantes ótimos para o tratamento físico-químico das diversas correntes de efluentes da indústria;
- ✓ Avaliação da possibilidade de utilização do processo “PACT” – tratamento biológico com carvão ativado em pó.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DA INDÚSTRIA ESTUDADA E SEU COMPORTAMENTO NO MEIO AMBIENTE E EM SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS.

Os surfactantes (substâncias tensoativas) não iônicos e aniônicos são dois dos principais produtos fabricados pela indústria estudada. Os primeiros têm por base compostos aromáticos como o nonilfenol etoxilado e os aniônicos, o nonilfenol etoxilado fosfatado. Os surfactantes não iônicos alifáticos são produzidos a partir de alcoóis graxos etoxilados e propoxilados.

Considerando a produção bruta mundial, que era de 600.000 toneladas métricas em 1999 (TANGHE et al, 1999), cerca de 80% dos alquilfenóis polietoxilados são nonilfenóis etoxilados e os outros 20%, octilfenóis etoxilados, uma classe de compostos muito similar com oito carbonos na molécula ao invés de nove.

As figuras 1 e 2 mostram as fórmulas estruturais dos compostos nonilfenol e nonilfenol etoxilados.

Figuras 1 e 2 – Estruturas dos Compostos Nonilfenol e nonilfenol etoxilado.
Fonte - COX (1996).

Os surfactantes etoxilados constituem um importante grupo de compostos sintetizados pelo homem. Em 1990, este grupo respondia por 15% do mercado norte-americano de surfactantes (PATOCZCA, 1990).

Devido ao grande volume de produção e preocupações ambientais crescentes, um substancial esforço de pesquisa foi dedicado nos últimos anos ao estudo da biodegradação destes surfactantes.

Na indústria estudada, uma das principais matérias-primas é o nonilfenol, que reagindo com o óxido de eteno, forma o nonilfenol etoxilado. Este produto também é utilizado na fabricação de pesticidas.

O nonilfenol é agudamente tóxico (COX, 1996); alguns de seus etoxilados são disruptores endócrinos, são estrogênicos, isto é, eles mimetizam a ação do hormônio estrogênio. Estudos têm demonstrado a influência desta substância na redução da fertilidade de animais de laboratório. Nonilfenol é um composto persistente e bioacumulativo a organismos aquáticos, carcinogênico e mutagênico (COX, 1996).

A regulamentação de qualidade das águas do Canadá estabelece o limite de 1µg/l em águas naturais para os compostos nonilfenol e seus etoxilados como forma de proteção da vida aquática (CANADÁ, 2001).

De uma forma geral, a remoção destes compostos das águas residuárias em sistemas de tratamento resultará em redução da toxicidade final dos efluentes. No entanto, ao se estudar as formas de remoção depara-se com um outro problema: a toxicidade destes compostos à própria biomassa dos sistemas biológicos de tratamento.

Duas referências bibliográficas diferentes trazem, na verdade, o mesmo gráfico, que faz referência à toxicidade do nonilfenol e a influência da idade do lodo em um sistema de lodos ativados na remoção desta toxicidade.

Eckenfelder (2000) relaciona o efeito da idade do lodo na redução da toxicidade expressa em Unidades Tóxicas (UT), que por definição:

$$UT = \frac{100}{LC_{50}} \quad (1)$$

Figura 3 – Relação entre a concentração de surfactantes, idade de lodo e toxicidade
Fonte – ECKENFELDER (2000).

E o “Manual de Evaluacion y Manejo de Sustancias Tóxicas em Águas Superficiais” do CEPIS (Centro Panamericano de Ingenieria Sanitária y Ciências del Ambiente) relaciona o efeito da idade do lodo na redução da toxicidade, expressa diretamente em CL_{50} (CEPIS, 1999)

Figura 4 – Efeito da idade do lodo na redução da toxicidade do nonilfenol.
Fonte – CEPIS (1999)

Diversos trabalhos têm sido publicados sobre a degradação e o comportamento de surfactantes nonilfenólicos polietoxilados em sistemas de lodos ativados. (LANGFORD et al, 2005).

Todos os trabalhos concluíram que o destino dos surfactantes nonilfenólicos polietoxilados nos processos de lodos ativados das estações de tratamento de águas residuárias é motivo de preocupação, devido à formação de nonilfenóis estrogênicos e que estes estão presentes nos efluentes das estações de tratamento de esgoto (ETEs) municipais. Ou seja, é muito freqüente a ocorrência de nonilfenóis como um intermediário nos efluentes das ETEs municipais. Pesquisas e levantamento em estações em escala real nos Estados Unidos mostraram concentrações de nonilfenóis da ordem de 2,2 a 330 µg/L nos efluentes das ETEs e de 1 a 7,2 g/kg de matéria seca nos lodos destas mesmas estações (TANGHE et al, 1999).

O que ocorre é que um consórcio de bactérias ataca a cadeia (com 12 ou mais grupos de óxido de eteno) do surfactante nonilfenólico polietoxilado, deixando como intermediário metabólico, polietoxilados de cadeia curta e o nonilfenol, este último muito mais tóxico, como já mencionado anteriormente. Nestes estudos fica demonstrado que os nonilfenóis polietoxilados sofrem uma transformação biótica começando na parte hidrofílica de sua molécula e envolve atividade enzimática intracelular, o que resulta que o parâmetro idade do lodo tem influência. Com o aumento da idade do lodo, há um aumento da concentração de sólidos voláteis no lodo ativado, que resulta em maior número de bactérias e potencial para uma diversidade superior de espécies, que finalmente incrementa a degradação do composto (LANGFORD et al, 2005).

Está claro, entretanto, que embora a degradação dos compostos de longa cadeia seja mais rápida com elevadas idades de lodo, há, neste caso, maior acumulação de compostos de cadeia mais curta. Esta última referência também esclarece a partição dos compostos na fase sólida, sendo que os teores dos metabólitos NP (nonilfenol) e os nonilfenóis mono ou dietoxilados (curta cadeia) são maiores na fase sólida do que na aquosa. Oligômeros com mais de 5 grupos etoxilados na molécula foram encontrados em maiores concentrações na fase aquosa do que no lodo biológico. Este padrão de distribuição de compostos reflete a maior natureza hidrofóbica quanto maior for a cadeia. Por exemplo, NP (nonilfenol) apresenta um coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) igual a 4,1, enquanto que NP10EO (Nonilfenol decaetoxilado) apresenta um $\log K_{ow}$ de 0,7 (LANGFORD et al, 2005).

Um outro trabalho de Tom Tanghe (TANGHE et al,1998) demonstra que a remoção de nonilfenóis de águas residuárias através de sistemas de lodos ativados é extremamente dependente da temperatura. O estudo mostra que para um reator alimentado com NP puro (como única fonte de carbono e energia), houve degradação quase completa em temperatura de 28°C e ausência de remoção em 10 a 15°C. É importante notar, entretanto, que nesta última referência, foi utilizado NP puro como substrato, enquanto na maior parte dos estudos sobre o assunto, o substrato é nonilfenol polietoxilado. Este fato parece indicar que a natureza da molécula dos nonilfenóis polietoxilados aliada a mais fácil degradação da parte etoxilada da molécula, no mínimo inicialmente, “protege” o NP contra ação das bactérias que tem habilidade de degradá-lo.

Alcoóis etoxilados são produtos intermediários na fabricação de detergentes para máquinas lava-louças. Estes compostos são rapidamente biodegradados. No trabalho de Kiewiet et al (1997), foram calculadas as constantes da Lei de Henry (H) a partir de dados de solubilidade e pressão de vapor para os diversos alcoóis etoxilados, de dez a treze carbonos na molécula, para determinação do papel da volatilização nos tanques de aeração como mecanismo de remoção destes compostos. Como os resultados não excederam 10^{-1} Pa.m³/mol, concluiu-se que as perdas por volatilização são desprezíveis, já que este mecanismo contribui significativamente para o processo de remoção quando os valores de H são maiores que 10^{-1} Pa.m³/mol.

Outro parâmetro utilizado no estudo foi o coeficiente de partição n-octanol/água para os diversos alcoóis etoxilados, para a estimativa das frações adsorvíveis na fase sólida, seja nos lodos primários, seja nos secundários. Os valores de logK_{ow} variaram de 3,18 a 4,09, e a conclusão geral deste estudo é que alcoóis etoxilados são removidos por biodegradação e por adsorção. A contribuição de remoção via lodo primário depende principalmente do comprimento da cadeia alquílica e variou de 6% para o C₁₀E₉ a 60% para o C₁₆E₉. Alguns componentes para detergentes fabricados pela indústria estudada são alcoóis etoxilados e propoxilados com 12 a 14 carbonos na molécula, portanto, com boa aptidão para remoção via adsorção em lodos primários.

Os éteres glicólicos são produzidos pela reação de alcoóis ou fenol com óxido de eteno. Estes produtos são utilizados na indústria de tintas, como solventes em geral. Os éteres metílicos são excelentes solventes para resinas naturais e sintéticas. Uma vez que éteres glicólicos são conhecidos por produzir metabólitos tóxicos durante a biodegradação, como o teratogênico ácido metoxiacético (FISCHER et al, 2005), o tratamento biológico de éteres glicólicos pode ser perigoso e deve ser monitorado com relação à formação daquele composto que é, na verdade, recalcitrante.

No estudo citado, foi avaliada a oxidação dos éteres metílicos com o emprego do reagente de Fenton, de modo a se evitar a formação de ácido metoxiacético, entretanto foi observada a formação de um aldeído tóxico, o metoxiacetaldeído (MALD). É preciso levar em consideração que éteres metílicos, bem como seus subprodutos de degradação biótica e abiótica, não são usualmente monitorados rotineiramente em estações de tratamento, sendo necessário um acompanhamento através de laboratório especializado.

O estudo de Keller et al (2003) traz a investigação de três estações municipais de tratamento de esgoto no estado do Kansas (USA), onde foram encontrados nonilfenóis polietoxilados e nonilfenóis nos afluentes destas em concentrações de até 200 µg/L. Processos convencionais de tratamento utilizados nestas estações (lodos ativados) não foram completamente efetivos na remoção destes contaminantes. Concentrações de até 23 µg/L de NPnEOs e NP foram detectadas nos efluentes das ETEs e descarregados no rio Kansas. Uma grande fração de NPnEOs e NP foi adsorvida no lodo, sendo detectados teores de até 898 mgNP/kg nos biossólidos da estação # 3. Esta é a única que possuía decantação primária e foi a que apresentou maior percentagem de NP nos biossólidos, mostrando que os NPnEOs são adsorvidos no lodo logo que entram na estação. Embora a digestão anaeróbia presente nesta estação tenha promovido a transformação de NPnEOs em NPs, a quantidade de NP associada aos biossólidos foi 93,5% da quantidade total entrando na ETE. Apenas a estação # 2 apresentou um percentual de remoção por biodegradação de relativa importância, conforme pode ser visto na figura 5.

Figura 5 – ETE de Kansas - percentagens de remoção de surfactantes por adsorção nos biosólidos, biodegradação e remanescentes no efluente.
Fonte: KELLER et al (2003)

Devido ao fato que uma significativa fração de nonilfenóis e nonilfenóis polietoxilados não foram degradados durante os processos de tratamento, mas suas massas foram transferidas para os biosólidos, o estudo de caso chegou às seguintes conclusões:

- ✓ Sendo dado que aproximadamente sete milhões de toneladas de biosólidos são produzidos anualmente em estações de tratamento de esgoto nos Estados Unidos da América, milhares de toneladas de NPnEOs e seus metabólitos podem ser potencialmente liberados para o solo e águas subterrâneas através de “landfarming”, um método muito difundido de disposição de lodo desaguado naquele país.
- ✓ Para minimizar os efeitos potencialmente negativos dos biosólidos ao meio ambiente, é essencial a realização de pesquisas sobre estratégias efetivas para a remoção de contaminantes orgânicos como os nonilfenóis polietoxilados e seus metabólitos dos lodos.
- ✓ A compostagem dos biosólidos parece ser efetiva na degradação de NP1EO, NP2EO e NP. O fator temperatura, neste caso, desempenha papel fundamental, promovendo elevadas taxas de degradação bioquímica dos compostos mencionados. As temperaturas na pilha de composto chegam a 40 e 50°C.

Ressalta-se que a importante remoção dos NP e NPnEOs por adsorção nos lodos primários apresentada no estudo de caso citado, mostra que um tratamento primário (físico ou físico-químico) contribui para a remoção de toxicidade ao tratamento biológico subsequente.

3.2. EQUALIZAÇÃO

O conceito para o entendimento da equalização de concentrações de quaisquer constituintes de uma água residuária é relacionado com a análise de distribuição de tempo de detenção no estudo de reatores. O estudo de distribuição de tempos de detenção fornece uma ferramenta de medida do grau de mistura de elementos de um fluido em um tanque ou reator. A mistura é maximizada em um reator de mistura completa, enquanto não há mistura em um reator pistonado ideal. Na referência Santiago et al (1990), é apresentada uma comparação feita entre os dois tipos de reatores ideais (PFR e CSTR), no que tange ao seu comportamento relacionado a cargas de choque. O estudo mostra que reatores de mistura completa CSTR são melhores que os PFR para cargas de choque tóxicas, severas e persistentes, mas para inibições leves, os reatores PFR comportam-se melhor. O estudo mostra também que aumentos em idades de lodo têm um efeito mais pronunciado em matéria de resistência a cargas de choque do que aumentos nos tempos de detenção hidráulicos.

À medida que a maioria dos efluentes industriais flutua em vazão e/ou concentrações com o tempo, a equalização é necessária para amortecer estas variações e manter estável o processo de tratamento subsequente, que via de regra, é um processo biológico.

A referência Weber (1996) indica um método para determinação do tempo mínimo de equalização, para que uma determinada concentração máxima de saída não seja ultrapassada.

Se for considerado um choque de carga de duração “t” no tanque de equalização, um balanço de massa para uma substância conservativa (parâmetro para o qual a taxa de reação é igual a zero no volume de controle), pode ser representado pela equação (2):

$$Q_0 \cdot C_{IN,SL} - Q \cdot C_{OUT} = V_R \cdot \frac{dC_{OUT}}{dt} \quad (2)$$

Onde os subscritos SL e SS significam cargas de choque (shock loads) e regime permanente (steady-state), respectivamente. Os subscritos IN e OUT para as concentrações significam entrada e saída, respectivamente.

Se for considerado um aumento (choque) do parâmetro DQO na entrada do tanque de equalização com uma duração de tempo igual a t, e integrando a equação precedente, obtém-se:

$$C_{OUT} = \frac{C_{IN,SL}}{1 + k \cdot \bar{t}} \left\{ 1 - e^{\left[-\left(\frac{1+k \cdot \bar{t}}{\bar{t}} \right) t \right]} \right\} + C_{OUT,SS} \cdot e^{\left[-\left(\frac{1+k \cdot \bar{t}}{\bar{t}} \right) t \right]} \quad (3)$$

Onde tbarra é o tempo de detenção hidráulico do reator e “t” é a duração do choque.

A solução da equação (3) pode ser usada para reação de ordem zero, fazendo k = 0, e correspondentemente, C_{OUT,SS} = C_{IN,SS}. A equação (3) pode então ser escrita :

$$C_{OUT} = C_{IN,SL} + (C_{IN,SS} - C_{IN,SL}) \cdot e^{-t/\bar{t}} \quad (4)$$

Considerando um máximo valor na saída que não pode ser ultrapassado (C_{OUT}) pode-se obter o tempo de equalização necessário, através da equação:

$$\bar{t} = \frac{t}{\ln \frac{C_{IN,SL} - C_{IN,SS}}{C_{IN,SL} - C_{OUT}}} \quad (5)$$

Sabendo-se que na prática, o parâmetro DQO não é conservativo no tanque de equalização (uma parte é removida por volatilização) e se fosse possível adotar uma percentagem de remoção por arraste com ar e considerando esta uma reação de

primeira ordem, poder-se-ia obter a taxa “r” da reação de arraste com ar, pela equação: (“r” aqui denominado “K_s”)

$$k_s = \left(\frac{(C_{IN,SS} / C_{OUT,SS}) - 1}{\bar{t}} \right) \quad (6)$$

E a partir deste K_s e do tempo t_{barra}, determina-se, através da equação (3) precedente, a concentração de saída C_{OUT} para o choque de intensidade e duração considerado.

O método apresentado anteriormente é válido para um determinado tipo de “Input”, denominado “determinístico não periódico – função pulso ou degrau”.

Entretanto, na pesquisa bibliográfica, pôde-se encontrar um método estatístico que, apesar de conter certas simplificações como a consideração de substância conservativa, é de aplicação prática direta para a indústria estudada, porque apresenta uma metodologia de cálculo de volumes necessários de equalização para tipos de “inputs” randômicos (NOVOTNI et al 1974; WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 1994 e ECKENFELDER Jr., 2000). Na própria conceituação que faz a referência bibliográfica sobre o tipo de “input” randômico, aparece: “The purely random process is a rare situation. It might be approached by an industry with diversified process contributing batch discharges with no rigid periodicity¹”. Ora, é justamente isso que se encontra na corrente de efluentes orgânicos da linha química da indústria estudada.

Deseja-se então projetar uma bacia de equalização, para prover uma concentração estável na corrente de saída de água residuária. Considera-se uma variação permitida da DQO no efluente (saída) igual a 20%, que é uma variação normalmente aceita para a alimentação de um sistema subsequente de lodos ativados.

A referência consultada demonstra que para o caso de um efluente com vazão aproximadamente constante e variações randômicas na entrada, e ainda com

¹ O processo puramente randômico é uma situação rara de se encontrar. Um exemplo desta situação seria uma indústria com processo diversificado, contribuindo com descargas em batelada, sem nenhum controle rígido de periodicidade

intervalos constantes de amostragem e análises, por exemplo, a cada 4 horas, o tempo de equalização necessário é:

$$TDH = \frac{\Delta}{2} \cdot \left(\frac{S_i}{S_e} \right)^2 \quad (7)$$

Onde:

TDH..... tempo de retenção necessário (T)

Δ Intervalo de tempo entre as análises da entrada (T)

S_i desvio padrão dos valores de entrada (M.L⁻³)

S_e desvio padrão dos valores de saída(*) (M.L⁻³)

S_i^2 variância dos valores de entrada (M².L⁻⁶)

S_e^2 variância dos valores de saída (*) (M².L⁻⁶)

(*) Para computar o desvio padrão e portanto a variância dos valores de saída assume-se uma distribuição Gaussiana normal da concentração de saída em relação à média, e através de tabelas de distribuição normal de probabilidades, para cada intervalo de confiança, obtém-se um coeficiente P, tal que:

$$S_e = \left(\frac{X_{\max} - X_{\text{med}}}{P} \right) \quad (8)$$

Onde:

S_e desvio padrão dos valores de saída (M.L⁻³)

X_{med} média dos valores na entrada (M.L⁻³)

$X_{\text{máx}}$ máximo dos valores na entrada (M.L⁻³)

P..... coeficiente estatístico para determinado intervalo de confiança

3.3 PROCESSO BIOLÓGICO AERÓBIO DE LODOS ATIVADOS

3.3.1 Introdução

Tratamentos biológicos convencionais nem sempre podem ser aplicados para efluentes industriais. Muitos dos compostos presentes nestes efluentes resistem ao ataque bacteriano ou são metabolizados muito lentamente. Entretanto, sempre que possível, quando se têm elevadas concentrações de matéria orgânica deve-se privilegiar este tipo de tratamento por ser mais econômico do que outros.

Embora a aplicação do tratamento biológico para muitos efluentes industriais seja uma solução factível, ela requer uma judiciosa avaliação prévia.

Um critério alternativo ao tratamento “end-of-pipe” de efluentes complexos e tóxicos é a introdução de um plano de controle no processo produtivo, com segregação na fonte e tratamento de certos efluentes junto a esta fonte geradora, como mostra a figura 6:

Figura 6 – Conceito de programa de gerenciamento/tratamento de água residuária industrial tóxica e com elevada carga orgânica.

Fonte: BRENNER (1999)

Duas principais questões devem ser consideradas quando do desenvolvimento de um programa de controle “In-Plant”, para uma água residuária complexa destinada a um tratamento biológico (BRENNER,1999)

- ✓ Em primeiro lugar, fontes de substâncias tóxicas/refratárias e tóxicas/inibidoras devem ser caracterizadas. Esta caracterização pode ser através de testes padronizados de toxicidade à biota e águas receptoras, ou ainda através de bioensaios como o Microtox™. Porém, ao se avaliar a toxicidade para um sistema biológico de lodos ativados, o teste indicado é a respirometria (GUTIÉRREZ et al, 2002). Na referência citada, foi desenvolvido um estudo comparativo entre o Microtox® e a respirometria do lodo ativado: sete compostos orgânicos tóxicos e cinco inorgânicos foram utilizados para a comparação dos dois métodos. O Microtox® provou ter maior sensibilidade para poluentes tóxicos, porém menos representativo dos efeitos no lodo ativado comparado à respirometria. A determinação respirométrica da toxicidade é subordinada à teoria da inibição enzimática, e na prática, é dividida em duas partes: testes de toxicidade aos microrganismos (taxa de utilização de oxigênio endógena) e testes de inibição do consumo de substrato ou seja, taxa de utilização de oxigênio exógena (ROS, 1993).
- ✓ Em segundo lugar, deve ser examinada cuidadosamente a presença de compostos orgânicos voláteis nos efluentes industriais que serão biologicamente tratados. Mistura intensa e aeração dos processos aeróbios pode resultar em massiva transferência destes compostos para atmosfera, causando problema de saúde ocupacional para os operadores e na população que habita no entorno da estação.

3.3.2 Mecanismos de Remoção de Carga Orgânica de Águas Residuárias Industriais.

Os principais mecanismos de remoção da carga orgânica no tratamento de efluentes líquidos industriais são: adsorção, volatilização e biodegradação. Embora outras transformações abióticas ocorram, como hidrólise, fotólise e oxido-redução, os três primeiros são mais significativos.

3.3.2.1. Sorção

Sorção é um fenômeno de equilíbrio no qual compostos hidrofóbicos se repartem em um sistema bifásico contendo um líquido, como a água, e uma fase sólida, como um carvão ativado (WATTS, 1997). Por definição, adsorção é a separação de um composto da solução e sua deposição em uma interface sólido-líquido. Dessorção é o oposto de adsorção e envolve a dissociação ou desprendimento do composto da fase sólida. A tendência para um composto adsorver é função das propriedades do adsorvente, do adsorvato e do meio líquido. Características dos adsorventes que favorecem a adsorção incluem a hidrofobicidade (i.e. sua natureza apolar) e a área superficial específica.

Uma característica dos adsorvatos que mais se correlacionam com adsorbabilidade de contaminantes orgânicos é a hidrofobicidade. Compostos que são hidrofóbicos tendem a adsorverem na fase sólida em vez de permanecerem dissolvidos na aquosa. Não é surpreendente que a baixa solubilidade em água tem sido correlacionada com a tendência de o composto ser adsorvido. Outra medida de hidrofobicidade, o coeficiente de partição octanol-água K_{OW} , é um indicador da adsorbabilidade comumente usado e ainda mais importante e efetivo. Valores de K_{OW} variam de 0,001 a mais de 100.000.000. Por causa desta larga faixa, os dados usualmente são reportados em $\log K_{OW}$. Os valores deste parâmetro estão tabelados para a maioria dos compostos perigosos.

Pode-se calcular diretamente a massa do composto orgânico adsorvido por grama de adsorvente, através da isoterma modificada de Freundlich, considerando uma relação de equilíbrio linear ($n = 1$), para adsorção em sólidos, de baixas concentrações do composto orgânico no líquido (METCALF&EDDY, 2003).

$$q = K_p \cdot S \quad (9)$$

Onde:

q = g de composto adsorvido/g adsorvente

K_P = Coeficiente de partição, L/g

S = Concentração do composto orgânico no líquido, g/L

A equação proposta por Dobbs et al (2003) e apresentada em Metcalf&Eddy (2003), pode ser usada para obter uma estimativa do coeficiente de partição K_p como uma função do coeficiente de partição octanol-água K_{ow} do composto.

$$\log K_p = 0,58 \log K_{ow} + 1,14 \quad (10)$$

Onde:

K_p = Coeficiente de partição, L/g

K_{ow} = Coeficiente de partição octanol/água (adimensional)

3.3.2.2. Volatilização

Volatilização ou evaporação é a transferência de compostos químicos de sólidos ou líquidos para a fase gasosa. Dependendo do contaminante e características do local, a volatilização pode ser um importante mecanismo de remoção de poluentes perigosos. Devido à lei de conservação de massas, os contaminantes volatilizados da fase líquida são transferidos para a atmosfera, podendo causar poluição atmosférica e efeitos deletérios à saúde.

Uma vez que ocorre a volatilização, ela se dá primeiramente como uma função da pressão de vapor do composto (se ele estiver numa forma relativamente pura) e da constante da Lei de Henry.

Lei de Henry

Em um sistema aquoso fechado contendo um contaminante diluído, existe um equilíbrio entre a concentração em solução e a concentração na fase gasosa, no espaço acima do líquido. A Lei de Henry estabelece que a concentração de um composto na fase aquosa é diretamente proporcional a sua pressão parcial na fase gasosa (WATTS, 1997).

$$P = H \cdot X \quad (11)$$

Onde:

P = Pressão parcial (atm)

H = Constante da Lei de Henry (atm.m³/mol)

X = Concentração do composto em água (moles/m³)

A constante da Lei de Henry pode ser também considerada como um coeficiente de partição entre a fase gasosa e aquosa assim como o coeficiente de partição octanol-água descreve a partição de um composto químico entre a água e fases apolares. Como uma base racional para esta partição, a constante da Lei de Henry pode ser escrita como:

$$H = \frac{VP}{S} \quad (12)$$

Onde:

VP = Pressão de vapor (atm)

H = Constante da Lei de Henry (atm.m³/mol)

S = Solubilidade em água (moles/m³)

Elevadas solubilidades em água e baixas pressões de vapor tendem a reduzir o potencial de volatilização de espécies dissolvidas em água.

Um valor da constante de Henry menor que 10⁻⁷ atm.m³/mol indica que o composto é essencialmente não volátil.

A constante da lei de Henry pode ser também expressa como um valor adimensional, que é usada em muitas aplicações, como teoria do duplo filme e projetos de torres de arraste com ar. A constante adimensional da lei de Henry pode ser calculada da seguinte maneira:

$$H' = \frac{H}{RT} \quad (13)$$

Onde:

H = Constante da Lei de Henry (atm.m³/mol)

H' = Constante adimensional da Lei de Henry

R = Constante Universal dos gases (8,2 x 10⁻⁵ m³.atm/mol.°K)

T = Temperatura (°K)

As pressões de vapor e as constantes da Lei de Henry, para a maioria dos compostos químicos perigosos, estão tabeladas.

As perdas por volatilização podem ser estimadas através da expressão:

$$r_{sv} = -K_L a_s \cdot S \quad (14)$$

Onde:

r_{sv} = perdas devido à volatilização, mg/L.d

$K_L a_s$ = coeficiente de transferência de massa do composto orgânico da fase líquida para a gasosa, d⁻¹

S = Concentração do composto orgânico no líquido, mg/L

3.3.2.3. Biodegradação

A habilidade de um processo de lodos ativados em reduzir a concentração de compostos orgânicos específicos, denominados xenobióticos (biorefratários ou recalcitrantes) depende de sua estrutura química (HAAS,VAMOS, 1995). As seguintes regras gerais qualitativas puderam ser identificadas através de estudos citados nesta última referência:

- ✓ Compostos altamente ramificados são mais resistentes à biodegradação;
- ✓ Compostos contendo cadeias curtas são degradados mais rapidamente do que os de cadeias mais longas;

- ✓ Compostos altamente oxidados e halogenados podem resistir a uma maior oxidação sob condições aeróbias, mas podem ser mais rapidamente degradadas sob condições anaeróbias;
- ✓ Compostos mais polares tendem a ser mais biodegradáveis do que os menos polares;
- ✓ Compostos alifáticos insaturados são mais rapidamente biodegradados do que os alifáticos saturados;
- ✓ Alcoóis, aldeídos, ácidos, ésteres, amidas e aminoácidos são mais suscetíveis à decomposição biológica do que seus análogos alcanos, oleofinas, cetonas, ácidos dicarboxílicos, nitrilas e cloroalcanos;
- ✓ O incremento de substituições em compostos alifáticos impede a biodegradação;
- ✓ O aumento de halogenação impede a biodegradação em meio aeróbio;
- ✓ Os substituintes metil, cloro, nitro e amino em anéis aromáticos inibem a biodegradação do anel em meio aeróbio.

Tabak et al (1990) tratam deste assunto quando usam a respirometria, neste caso um respirômetro eletrolítico (Voith Sapromat), que mede continuamente a taxa de utilização de oxigênio e a DBO, para determinar o percentual de biodegradação de diversas compostos individualmente, como tetrahidrofurano, naftol, ácido tioglicólico, etc. O percentual de biodegradação foi determinado pela relação DBO/ThOD, utilizando apenas medições de consumo de oxigênio em reatores de respirometria em batelada.

3.3.3 Modelagem de perdas bióticas e abióticas

Para estado estacionário com concentrações constantes de compostos orgânicos na alimentação de um reator de mistura completa e com uma cultura adaptada, pode-se estabelecer o seguinte modelo matemático para determinação da concentração de biomassa capaz de degradar um composto orgânico específico (METCALF&EDDY, 2003).

$$X_s = \frac{Y[(S_0 - S) - K_p \cdot S \cdot X_T(\tau / SRT) - K_L a_s \cdot S(\tau)]}{K_d(\tau) + (\tau / SRT)} \quad (15)$$

Onde T e SRT são os tempos de detenção hidráulico e celular respectivamente e os outros parâmetros são conforme identificados anteriormente. A concentração do constituinte no líquido, para casos em que as perdas por volatilização e adsorção não são dominantes, pode ser dada por:

$$S = \frac{K_s [1 + (k_d)SRT]}{SRT(\mu_m - k_d) - 1} \quad (16)$$

ou ainda, se substituir a taxa de crescimento μ pela taxa específica máxima de remoção de substrato, q_m , chamar de a o coeficiente de síntese celular e introduzir-se o conceito de fração biodegradável do lodo (X_d), a equação (16) pode ser escrita como (FORD, 1992 e ECKENFELDER Jr., 1992):

$$S = \frac{K_s (1 + k_d \cdot X_d \cdot \theta_c)}{\theta_c \cdot (a \cdot q_m - k_d \cdot X_d) - 1} \quad (17)$$

O pesquisador Wayne Parker e colaboradores (PARKER et al, 1993), determinaram experimentalmente em uma instalação piloto de lodos ativados tratando esgoto municipal e submetido a compostos orgânicos voláteis (clorados e não clorados), a percentagem de remoção destes por biodegradação, volatilização e sorção em biossólidos. Para tal, foi utilizado um reator piloto coberto, com uma saída para a atmosfera, onde foram instalados cartuchos contendo adsorventes. Os compostos adsorvidos foram dessorvidos termicamente e injetados em um cromatógrafo gasoso equipado com um detector seletivo de massa. Os compostos orgânicos voláteis empregados neste estudo de caso foram tolueno, p-xileno, 4-etil-tolueno e os clorados foram: diclorometano, clorofórmio, tricloroetano, tricloroetileno e diclorobenzeno. Os valores do coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{OW}$) destes compostos são menores que 3,0 (com exceção do 1,4-diclorobenzeno cujo valor é 3,4). Os valores da constante da lei de Henry destes compostos são da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} atm.m³/mol. Os resultados do estudo mostraram que os compostos não clorados tiveram 80% de remoção por biodegradação e 20% por volatilização, enquanto que os clorados foram 45,5% removidos por biodegradação e 47,3% por

volatilização. Uma massa desprezível dos compostos estudados foi removida por adsorção no lodo descartado do sistema.

3.3.4 Cinética do tratamento de lodos ativados de uma água residuária contendo compostos orgânicos tóxicos

Quando a água residuária contém substratos inibidores ao crescimento bacteriano, a cinética de crescimento obedece a equação de Haldane:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{\left(K_s + S + \frac{S^2}{K_I} \right)} \quad (18)$$

Onde:

$\mu_{\max}$ = coeficiente de máxima produção de lodo (mg/mg)

K_I = coeficiente de inibição de Haldane.

Valores numéricos pequenos da constante K_I indicam elevada inibição, enquanto altos, ao contrário.

A taxa específica de crescimento, μ , também pode ser relacionada com a idade do lodo e o coeficiente de decaimento microbiano, pela relação:

$$\mu = \frac{1}{\theta_c} + b \quad (19)$$

Onde:

θ_c = Tempo médio de residência celular ou idade de lodo (dias)

b = coeficiente de decaimento microbiano, dia^{-1}

Uma expressão relacionando a taxa máxima de crescimento específico e a constante de utilização do substrato é dada por:

$$\mu_{\max} = Y_{\max} \cdot k \quad (20)$$

Onde:

k = coeficiente máximo de utilização de substrato por unidade de massa de microorganismos (dia^{-1}).

Combinando-se as equações (18), (19) e (20), consegue-se uma relação entre a idade de lodo, θ_c , e a concentração de substrato efluente :

$$\theta_c = \frac{1}{\frac{Y_{\max} \cdot k}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{S}{K_i}} - b} \quad (21)$$

A equação (21) indica que existe uma idade de lodo mínima para cada valor de K_i para que o tratamento seja possível (GODREJ, 1988).

Para se empregar as equações precedentes, é necessário se determinar q_m (ou $\mu_{\max}$), K_s , a (Yield), K_d , K_i e X_d , para a água residuária em questão. As constantes a (Y), K_d , e X_d , são prontamente determináveis através de técnicas convencionais (FORD,1992). As demais, K_s , K_i , q_m (ou $\mu_{\max}$), entretanto, representam um grande desafio. Templeton and Grady, citados na referência anterior, mostraram que a história da biomassa dita os valores dos coeficientes das equações precedentes, sendo que os valores de K_s , K_i , q_m (ou $\mu_{\max}$) refletem as condições operativas nos reatores biológicos, dependem da composição do substrato, da presença de compostos tóxicos, da temperatura e da diversidade da microbiota presente (ROZICH et al, 1992).

Para estado estacionário, pode-se concluir que as constantes biocinéticas têm que ser determinadas para a biomassa com a mesma idade de lodo (SRT) e contendo os mesmos constituintes na água residuária. Gaudy et al (1989) explicam que o maior impedimento para um uso mais geral de modelos cinéticos na operação de estações de tratamento tem sido a necessidade de avaliações periódicas das constantes biocinéticas e a compreensão de que os procedimentos para obtenção das mesmas é

bastante laborioso. E explica também que seus valores numéricos dependem largamente da **natureza da água residuária** e da composição biológica do lodo ativado. Embora existam limitações no emprego da respirometria, Gaudy Jr. et al (1990) defendem o uso do método respirométrico para a determinação das constantes biocinéticas, tanto para poluentes tóxicos como não tóxicos. Uma das limitações conhecidas da respirometria é a existência de fenóis com substituintes halogenados, sendo os mais comuns os clorofenóis, que são desacopladores da fosforilação oxidativa, isto é, degradam o substrato sem um conseqüente incremento no consumo de oxigênio (PATOCZKA et al 1989).

Entretanto, Gaudy Jr et al (1990) argumentam que este efeito parece ter uma significância quantitativa menor quando há uma concentração de substrato suficiente em relação à concentração inicial de células, de modo que a duplicação de células (crescimento) é a razão principal para a remoção de substrato no sistema. Desta forma, considera que o método usual em batelada pode ser mais facilitado se for possível converter as curvas de consumo de oxigênio em curvas de crescimento. O método substitutivo do consumo de oxigênio representa uma economia de mão-de-obra e tempo na compilação dos dados.

Através das relações energéticas existentes entre S, X e O₂, o autor Alan F. Rozich (ROZICH, 1992) deduz importantes equações para o cálculo de concentrações de biomassa e de substrato solúvel remanescentes no sistema a partir de dados de consumo de oxigênio. O procedimento respirométrico para calibrar o modelo, isto é, determinação dos valores das constantes biocinéticas de crescimento, envolve a geração de dados respirométricos, os quais são traduzidos em um conjunto de dados de crescimento ou de remoção de substrato (ou seja, pontos de μ e de S), que na seqüência são testados para adesão às funções de Monod ou de Haldane, para enfim determinar-se os valores das constantes K_S , K_I , q_m (ou μ_{max}).

Figura 7 – Relações de concentrações de substrato, biomassa e utilização de oxigênio com o tempo em um reator por batelada.

Fonte: ROZICH (1992)

Há uma relação entre remoção de substrato, crescimento de biomassa e taxa de consumo de oxigênio implícita no gráfico da figura 7. Ele mostra que a DQO que está sendo removida da solução é devida à oxidação bioquímica e ao crescimento de biomassa. Desde que o poluente não seja facilmente volatilizado ou oxidado quimicamente, esta relação é sempre válida.

As principais equações são:

$$\Delta COD_t = \Delta O_2 + \Delta X_t \quad (22)$$

Esta equação estabelece que a quantidade de DQO removida em qualquer tempo é igual à soma do consumo acumulado de O_2 naquele tempo e a quantidade de células produzidas. A partir desta equação básica, o autor deduz as seguintes:

$$X_t = X_c + \frac{\Delta O_{2,t}}{R} \quad (23)$$

$$COD_t = COD_0 - \frac{\Delta O_{2,t}}{R \cdot Y_t} \quad (24)$$

Onde R , é definida como a razão respirométrica e tem significado físico definido. (ROZICH et al,1992). “ R ” é representado pelos miligramas de O_2 consumido por miligrama de biomassa produzida.

As equações (23) e (24) constituem uma importante ferramenta para a obtenção de dados de crescimento e remoção de substrato, que são usados para a determinação

dos valores numéricos dos parâmetros biocinéticos de sistemas de tratamento biológico.

É também apresentado por este mesmo autor uma **análise de ponto crítico** para tratamento de águas residuárias contendo componentes tóxicos. Para Rozich et al (1992), a significância do pico da curva de Haldane ou μ^* , em reatores biológicos tratando águas residuárias contendo poluentes tóxicos ou inibidores, é simplesmente que, uma vez que o reator atinja esta taxa de crescimento, ele é submetido à repentina deterioração da qualidade do efluente e ao processo de lavagem. Estas características apresentadas por efluentes tóxicos tornam imperativo que se operem os reatores a taxas de crescimento que não se aproximem de μ^* . Em outras palavras, segundo o autor, existe uma concentração de substrato S^* e uma taxa de crescimento μ^* acima das quais o sistema não pode trabalhar sob pena de haver uma “lavagem” do reator, com completo insucesso no tratamento. Estas concentrações podem obtidas matematicamente, derivando-se e igualando-se a zero a equação (18) e resolvendo-se para S e para μ . As expressões são:

$$\mu^* = \frac{\mu_{\max}}{1 + 2\sqrt{\frac{K_S}{K_I}}} \quad (25)$$

$$S^* = \sqrt{K_S \cdot K_I} \quad (26)$$

Estas duas últimas equações resultam em valores numéricos de concentração de substrato e de taxa de crescimento específico, além das quais um sistema de lodos ativados tratando a água residuária tóxica não poderá crescer e falhará. A biomassa será lavada do sistema e a qualidade do efluente irá deteriorar totalmente. (K_I é a constante de inibição de Haldane e K_S , a constante de meia saturação de Monod). Da mesma forma, o autor deduz uma equação para o tempo de detenção crítico, t^* , para o reator do sistema de lodos ativados tratando uma água residuária contendo componentes tóxicos.

A ilustração gráfica da figura 8 mostra a relação do tempo de detenção hidráulico crítico com a concentração de substrato afluente ao reator de lodos ativados.

Figura 8 – Curva de pontos críticos para um reator de lodos ativados tratando uma água residuária contendo compostos inibidores.
Fonte: ROZICH (1992)

No gráfico da figura 8, a linha sólida representa os valores do tempo de detenção hidráulico que resultam em uma taxa de crescimento μ^* para determinados valores das constantes biocinéticas, e de certas variáveis de engenharia de controle, como taxa de recirculação de lodo, em função da concentração de substrato na entrada do reator. A área hachurada acima da curva compreende a região operacional segura na qual o sistema não estará propenso a experimentar uma súbita deterioração na qualidade do efluente tratado ou um processo de lavagem. O parâmetro “D”, é definido como o inverso do tempo de retenção, ou a taxa de diluição (Vazão/Volume).

3.3.5 Cargas de Choque

Existem, geralmente, três diferentes tipos de cargas de choques: (ROZICH, et al,1992).

- ✓ Qualitativo;
- ✓ Quantitativo;
- ✓ Tóxico.

Uma carga de choque qualitativo consiste em uma mudança radical na composição dos compostos presentes no afluente ao sistema biológico. Um choque quantitativo consiste em um aumento na carga mássica do substrato do afluente ao sistema

biológico; este aumento pode ser causado por um incremento na vazão ou na concentração do substrato (aumento na concentração dos componentes orgânicos do efluente). Um choque de carga tóxica envolve uma repentina descarga de substâncias, por exemplo íons metálicos ou compostos orgânicos tóxicos que podem inibir a capacidade da biomassa de degradar a água residuária.

Devido a estes citados choques de carga, regimes transientes (unsteady-state) se estabelecem e a aplicação do modelo respirométrico para determinação das constantes biocinéticas, o qual é derivado assumindo condições de regime estacionário, fica prejudicada. Rozich et al (1992) consideram que esta crítica é válida apenas em parte, porque embora o modelo seja derivado de condição de equilíbrio, este fato não invalida sua aplicação para predizer respostas finais do sistema para novas condições operacionais ou para a formulação de estratégias que possam proteger a estação de perturbações devido aos eventos de choques de carga. O autor menciona que, em um evento decorrente de uma carga de choque, o sistema passa de um estado de equilíbrio a outro; a condição pré-choque representa o “estado de equilíbrio velho”, enquanto a pós-choque, o “novo”. Segundo o autor, o novo conjunto de constantes biocinéticas definem o “pior cenário” para a biomassa na nova condição, uma vez que ela não teve chance de adaptação à mudança do efluente.

3.3.6 Critério de Dimensionamento do Sistema de Lodos Ativos para Águas Residuárias de Composição Variável

Um parâmetro de maior importância para projeto dos sistemas de lodos ativados é a taxa de reação ou taxa de remoção de substrato, K . Para um reator de mistura completa, a taxa de remoção global de substrato diminui com o decréscimo da concentração de compostos orgânicos remanescentes no reator. Isto se dá porque os compostos orgânicos mais facilmente biodegradáveis são removidos primeiro, resultando em uma mistura de substratos e metabólitos que são progressivamente mais difíceis de degradar. A relação que define a remoção de substrato para um reator de mistura completa é a seguinte (ECKENFELDER Jr, 1992) :

$$\frac{S_0 - S}{X_v \cdot t} = K \cdot \frac{S}{S_0} \quad (27)$$

Eckenfelder Jr. (2000) cita que uma vez que a composição orgânica da água residuária se altera, o valor da taxa de reação K também se altera. Isto não é um problema para águas residuárias de um laticínio ou de indústrias agroalimentícias em geral, uma vez que sua composição permanece substancialmente inalterada e portanto K permanece constante. Entretanto, indústria multi-produtos com campanhas de produção baseadas em demanda de mercado, experimenta uma constante variação na composição da água residuária e portanto, valores de K altamente variáveis, como mostra a figura 9:

Figura 9 – Variação da constante de reação K em águas residuárias de uma indústria química e uma de laticínio

Fonte: ECKENFELDER Jr.(2000)

O coeficiente de reação combina os efeitos de todos os mecanismos de remoção: bioissorção, biodegradação e volatilização, a não ser que medidas sejam tomadas para avaliar os efeitos individualmente. Taxas de reação estranhamente elevadas podem ser observadas quando compostos voláteis constituem uma grande parte da água residuária. A volatilização do substrato deve ser considerada quando o valor calculado de K exceder aproximadamente 30 d^{-1} a $20\text{-}25^\circ\text{C}$ (ECKENFELDER Jr, 2000).

Uma evidência de volatilização é demonstrada na figura 10, para uma indústria química orgânica, onde K aumentou com um acréscimo da carga de DBO (ECKENFELDER Jr, 1992).

Figura 10 – Relação da taxa de reação com a carga orgânica aplicada
Fonte: ECKENFELDER Jr (1992)

Foi posteriormente demonstrado pelos autores que as elevadas taxas de K e cargas de DBO eram devido a crescentes concentrações de compostos orgânicos voláteis que exerciam DBO na água residuária, mas eram removidas do tanque de aeração por volatilização antes de serem metabolizadas.

A legislação ambiental norte-americana estabelece duas condições limitantes para a descarga de águas residuárias industriais nos corpos receptores: um limite para a média mensal e outro limite superior para a média ou máxima diária. Desta forma, Eckenfelder Jr. (1992) sugere um critério de projeto baseado em uma distribuição estatística do coeficiente de remoção K e o desempenho do tanque de equalização situado à montante do reator biológico.

O dimensionamento do tanque de aeração é condicionado à determinação do produto $X_v \cdot t$ da equação

$$\frac{S_0 - S}{X_v \cdot t} = K \cdot \frac{S}{S_0} \quad (28)$$

De modo que para condições médias de descarga, o valor médio de K (percentil de 50%) é assumido com o limite médio de descarga e cargas médias afluentes e para limite superior permissível para descarga, o percentil de 5%. Exemplificando:

$$\frac{\overline{S_0} - \overline{S_e}}{f_b \cdot X_v \cdot t} = K_{50\%} \cdot \frac{\overline{S_e}}{\overline{S_0}} \quad (29)$$

Onde:

$\overline{S_0}$ = Concentração média afluyente de DBO₅, mgO₂/L

$\overline{S_e}$ = limite de DBO₅ do efluente tratado para as condições médias, mgO₂/L

$K_{50\%}$ = O valor de K, percentil de 50%, em d⁻¹

f_b = fração dos SSV que é biomassa

e também,

$$\frac{S_{0m} - S_{em}}{f_b \cdot X_v \cdot t} = K_{5\%} \cdot \frac{S_{em}}{S_{0m}} \quad (30)$$

Onde:

S_{0m} = Concentração máxima afluyente de DBO₅, mgO₂/L do tanque de equalização

S_{em} = Limite máximo de DBO₅ do efluente tratado, mgO₂/L

$K_{5\%}$ = O valor de K, percentil de 5%, em d⁻¹

f_b = fração dos SSV que é biomassa

Os valores do produto ($X_v \cdot t$) são calculados através das duas equações (29) e (30) e o maior dos dois é utilizado para projeto. Entretanto se o valor do produto ($X_v \cdot t$) calculado para a condição de máxima exceder em duas vezes o valor computado para as condições médias, mudanças na capacidade de equalização (ver item 3.2 deste trabalho) ou alterações nas programações da produção da estação devem ser consideradas para reduzir esta diferença. Alternativamente, um valor menos conservativo de K (> $K_{5\%}$) deveria ser empregado.

3.3.7 Modelos Dinâmicos Preditivos da Qualidade do Efluente Tratado, para Águas Residuárias Tóxicas

O'Brien (1995) aborda a questão da necessidade de modelos dinâmicos para prever a qualidade do efluente tratado quando compostos de características tóxicas ou inibidoras são descarregados em batelada na estação de tratamento de águas residuárias. Estas descargas podem ser não somente provenientes de lavagens de reatores, mas também de partidas de outros reatores do processo produtivo, perturbações e acidentes diversos. Estas condições invalidam a hipótese de equilíbrio. O artigo trata de um estudo de caso de uma indústria química (Du Pont) localizada em Chambers Works. Foi constatado que os resultados obtidos no estudo em planta piloto diferiam dos encontrados em escala real, mesmo operando nas mesmas condições de carga, porque hidraulicamente os reatores eram diferentes. Estudos com traçadores demonstraram tal fato. As condições de mistura e distribuição de tempos de detenção eram diferentes nas duas estações. Além disso, diferenças nas concentrações de saída de compostos voláteis foram exacerbadas devido a diferentes condições de volatilização. Todavia, o estudo mostrou que uma estação piloto pode e deve ser utilizada para a determinação das taxas de reação dos diversos mecanismos de remoção de poluentes. Neste caso eram poluentes específicos, alguns prioritários da lista da USEPA.

A equação a seguir é a de regime transiente ou dinâmico ("unsteady state"), para um reator de mistura completa (Nesta instalação piloto, ensaios com traçadores mostraram que o tanque de aeração e o decantador comportavam-se como reatores de mistura completa).

$$FS_i - FS_e - K_s S_e V - K_B S_e XV - K_A S_e S_e V = \frac{dVS_e}{dt} \quad (31)$$

[Taxa de entrada por convecção] – [Taxa de saída por convecção] – [Taxa de remoção por stripping] – [Taxa de remoção por biodegradação] – [Taxa de remoção por adsorção no PAC] = [Taxa de acumulação].

Onde:

F = Vazão ($L^3.T^{-1}$)

K = coeficiente da reação

S = Concentração do poluente ($M.L^{-3}$)

S_C = Concentração de PAC no tanque de aeração ($M.L^{-3}$)

t = tempo (T)

V = volume do tanque de aeração (L^3)

X = concentração de biomassa no tanque de aeração ($M.L^{-3}$)

e subscritos :

A = adsorção

B = biodegradação

e = efluente

i = afluente

s = volatilização (stripping)

A estratégia experimental utilizada para construção e testes com o modelo matemático é mostrada na figura 11:

Figura 11 - Estratégia experimental para construção e testes de modelo
 Fonte: O'BRIEN (1995)

Dados dinâmicos da estação piloto do estudo mencionado para as concentrações de cloreto de metileno na entrada e na saída dos diversos estágios da instalação piloto são mostrados na figura 12.

Figura 12 - Dados dinâmicos da planta piloto para cloreto de metileno no afluente e nos estágios indicados
Fonte: O'BRIEN (1995)

E por fim, dados da previsão dinâmica do composto 1,2-dicloroetano, para entrada e saída da estação piloto são mostrados na figura 13.

Figura 13 - Dados de previsão dinâmica do composto 1,2-DCE para 1º estágio da planta e para tanques de aeração secundários
Fonte: O'BRIEN (1995)

As conclusões gerais deste estudo de caso foram:

- ✓ A eficácia do modelo dinâmico e as expressões das taxas de reação usadas no modelo foram demonstradas através da concordância entre as concentrações previstas e medidas para todos os tipos de compostos (voláteis, semi-voláteis e não voláteis), quando as concentrações na entrada variavam com o tempo;
- ✓ Amostragens pontuais freqüentes do afluente eram essenciais para a previsão da resposta dinâmica;

- ✓ Cada reator ou tanque tinha que ser caracterizado quanto às condições de mistura, para se obter uma simulação dinâmica precisa;
- ✓ A concordância das previsões do modelo com os valores medidos confirmou que os coeficientes de reação para os contaminantes específicos, determinados em estado estacionário, eram aplicáveis sob condições dinâmicas.

Um modelo matemático similar, porém mais completo porque incorpora o controle cinético do transporte de massa entre o lodo e a fase aquosa, em condição de não-equilíbrio foi divulgado em 2003 por Bruce Rittmann e colaboradores (RITTMANN et al, 2003).

Este modelo consiste em estabelecer e resolver um sistema de cinco equações diferenciais, resultantes de balanços de massa.

No artigo em questão, o autor descreve e ilustra um novo modelo matemático que inclui as condições transientes e os mecanismos de sorção, volatilização e biodegradação controlados pela cinética e não pela condição de equilíbrio. As ilustrações mostram que o controle cinético da transferência de massa entre o lodo e a fase aquosa leva a diferentes comportamentos em relação ao que faz o controle pela condição de equilíbrio, mesmo quando todo o processo está operando em regime permanente. O modelo utiliza o conceito de co-metabolismo para o estudo de compostos específicos presentes em baixas concentrações. No conceito de co-metabolismo, a bactéria capaz de biodegradar o composto alvo cresce e se mantém através da utilização do substrato primário de fácil degradação e não através da utilização do composto alvo em si, que está presente em baixa concentração, insuficiente para as necessidades energéticas do processo de crescimento.

As cinco equações diferenciais, obtidas por balanço de massa, que compõem o modelo, são relativas: ao substrato primário; à biomassa ativa; à biomassa inerte; ao composto alvo dissolvido em fase aquosa e ao composto adsorvido nos sólidos. Estas cinco equações também estão sujeitas a uma sexta equação, que define a vazão de descarte de excesso de lodo. Resolvem-se as cinco equações diferenciais

simultaneamente a partir de valores iniciais de C_j (concentração do composto alvo), q_j (quantidade adsorvida do composto alvo), X_a (concentração de biomassa ativa no reator), X_i (concentração de biomassa inerte no reator) e S (DBO última no reator), utilizando-se o método de Runge-Kutta-Feldeberg com um algoritmo computacional específico.

Carvalho et al (2001) propôs um modelo para descrever a adaptação de um lodo ativado a um surfactante não iônico (4-lauril éter polietoxilado). Os testes foram executados em um reator seqüencial em batelada (SBR), utilizando o surfactante não iônico como única fonte de carbono e lodo não adaptado. O modelo que mais se adequou foi aquele baseado na assunção de três frações de DQO seqüencialmente degradadas, onde a segunda fração é um metabólito da molécula original e a terceira, um metabólito mais lentamente biodegradável, resultante da segunda degradação. O pesquisador fez uso da respirometria para a obtenção de dados que posteriormente seriam testados para aderência a vários modelos como os de Monod, Haldane e finalmente o de degradação fracionada da DQO. A primeira degradação foi assumida como sendo na maior parte enzimática, sem crescimento associado. Portanto, uma equação de hidrólise do tipo Michaelis-Menten foi utilizada para descrever este mecanismo (conversão enzimática).

3.3.8 Estratégias para operação e controle de sistemas de lodos ativados para tratamento de águas residuárias de indústrias petroquímicas

Para operar adequadamente um sistema de lodos ativados tratando águas residuárias de indústrias petroquímicas é preciso considerar condições de instabilidade, que são geradas por cargas de choque, orgânicas ou tóxicas.

- a) Choques orgânicos são caracterizados por um rápido aumento no crescimento microbiano e na taxa de utilização de oxigênio ou “Oxygen Uptake Rate” (OUR). A figura 14 abaixo mostra a resposta de um sistema piloto de lodos ativados tratando efluentes de refinaria a um choque orgânico de fenol (THIBAUT 1988).

Figura 14 - Resposta de uma unidade piloto de lodos ativados tratando efluentes de uma refinaria a um choque orgânico de fenol
Fonte: THIBAUT (1988)

Três efeitos secundários podem retardar o retorno à normalidade da qualidade do efluente final: uma limitação de oxigênio dissolvido no tanque de aeração; pobre separação sólido/líquido no decantador secundário devido a crescimento disperso ou intumescimento filamentosos; completa falha do decantador devido à sobrecarga de sólidos.

Problemas com o oxigênio dissolvido ocorrem quando a taxa de utilização de oxigênio supera a capacidade de transferência de oxigênio do sistema de aeração. Crescimento disperso ocorre quando a taxa de crescimento excede a de biofloculação. As bactérias secretam um exopolímero, que é responsável pela floculação, mas com taxas de crescimento rápido, a secreção de polímero não consegue acompanhar a produção de novas bactérias, resultando em pobre floculação. Finalmente, um aumento no nível de sólidos em suspensão, resultante do crescimento durante o choque orgânico, aumenta o fluxo de sólidos no decantador. Este fato geralmente resulta em um aumento da concentração de sólidos em suspensão na saída do tratamento e pode levar a um total insucesso do decantador se o fluxo de sólidos limite for ultrapassado.

b) Choques devido a poluentes tóxicos são caracterizados por uma rápida diminuição na taxa de crescimento dos microrganismos e freqüentemente na diminuição da TUO

(taxa de utilização de oxigênio). A Figura 15 ilustra a resposta de uma unidade piloto tratando efluentes de refinaria a um choque de cianetos (THIBAULT, 1988) :

Figura 15 - Resposta de uma unidade piloto de lodos ativados tratando efluentes de refinaria a um choque de cianetos (choque tóxico)
 Fonte: THIBAULT (1988)

Exceções a esta resposta tóxica são choques causados por sulfetos, porque estes compostos exercem uma DQO. Choques de sulfetos são caracterizados por uma rápida diminuição do crescimento microbiano, mas são acompanhados por um aumento na taxa de utilização de oxigênio - figura 16 (THIBAULT, 1988):

Figura 16 - Resposta de uma unidade piloto de lodos ativados tratando efluentes de refinaria a um choque de sulfetos (choque tóxico)
 Fonte: THIBAULT (1988)

O objetivo do controle do processo é fazer com que a população de microrganismos cresça a taxa μ_e , que produz uma concentração de substrato desejada no efluente, S_e , conforme mostra a figura 17.

Figura 17 - Variação da taxa de crescimento para uma água residuária contendo matéria orgânica biodegradável
 Fonte: THIBAUT (1988)

Em um sistema de mistura completa, a concentração de substrato solúvel na saída do reator é igual à concentração dentro reator, e este sistema é mais adequado para efluentes industriais, devido à sua inerente capacidade de diluição de choques. Para um sistema de fluxo pistão, a taxa de crescimento é maior na entrada, gradualmente diminuindo para um valor igual a μ_e próximo à saída.

Estudos piloto e a experiência em estações de tratamento em escala real têm demonstrado que a resistência do lodo ativado a choques de poluentes tóxicos e de carga orgânica aumenta com o aumento da idade de lodo. Idades de lodo mínimas estão relacionadas a taxas de crescimento máximas. Para efluentes petroquímicos é comum idades de lodo acima de 25 a 30 dias para que o sistema possa apresentar estabilidade.

Através do emprego conjunto de um analisador de carga orgânica “on-line”, como TOD (Demanda Total de Oxigênio) ou TOC (Carbono Orgânico Total), e um respirômetro “on-line”, pode-se detectar situações transientes e tomar decisões operacionais. Se forem comuns choques de compostos orgânicos na forma reduzida,

um analisador de TOC é melhor que o TOD. Entretanto, o emprego do analisador de TOC tem limitação para efluentes de unidades multiprodutoras, em função dos diversos conteúdos de carbono dos diferentes compostos orgânicos e ausência de um parâmetro de comparação.

Durante quaisquer choques, o pessoal de operação deve detectar sua natureza e sua fonte (THIBAUT,1988): uma das possibilidades de controle de processo é a manutenção da relação OUR/TOD mais próxima possível do seu valor pré-choque. Esta relação deve ser usada para determinar a extensão do desvio requerido para um tanque de contenção e a taxa na qual o efluente desviado deverá ser reintroduzido no sistema.

A efetiva medição da taxa específica de utilização de oxigênio na entrada do reator biológico permite detectar mudanças na taxa de crescimento dos microrganismos e assim, permitir que operador tome certas decisões como desviar o fluxo, aumentar a taxa de aeração, ajustar a descarga e a recirculação de lodo.

Se for necessário reduzir a carga de sólidos para o clarificador secundário, a técnica mais efetiva é a mudança do ponto de alimentação do efluente no tanque de aeração como mostra a figura 18.

Figura 18 - Escalonamento na posição da alimentação auxilia durante episódios de má sedimentabilidade do lodo
Fonte: THIBAUT (1988)

A introdução da alimentação nos pontos 1, 2 e 3 é feita durante operação normal enquanto que em situações de má sedimentabilidade do lodo, ela é feita apenas nos pontos 3 e 4.

A decorrência de curto prazo deste procedimento é a rápida transferência do lodo do decantador para o tanque de aeração, reduzindo assim a concentração de sólidos na saída do sistema. O efeito de longo prazo é a melhoria nas características de sedimentabilidade do lodo.

TUR MAO-YUAN et al (1990) apresentaram um critério inovador, que técnicos do departamento de engenharia ambiental da Corporação Chinesa de Petróleo desenvolveram para monitoramento de um sistema de lodos ativados de efluentes de refinaria. Os autores definiram três novos parâmetros, F_r , M_r , e F_r/M_r , baseados em consumo de oxigênio equivalente, de tal forma que:

$$F_r = \alpha \cdot F \quad (32)$$

$$M_r = \beta \cdot K_d \cdot X_a \quad (33)$$

$$\frac{F_r}{M_r} = \left(1 + \frac{Q}{Q_{rs}}\right) \cdot \left(\frac{OUR_{ML}}{OUR_{rs}}\right) - 1 \quad (34)$$

Onde:

F_r = Taxa de utilização exógena de oxigênio ($M.L^{-3}.T^{-1}$)

M_r = Taxa de utilização endógena de oxigênio ($M.L^{-3}.T^{-1}$)

F_r/M_r = Equivalente do F/M em consumo de oxigênio, adimensional.

α = Coeficiente específico para uma água residuária particular.

β = Coeficiente específico para uma água residuária particular.

K_d = Coeficiente de decaimento endógeno (T^{-1}).

X_a = MLVSS no tanque de aeração ($M.L^{-3}$)

Q = vazão afluente ($L^3.T^{-1}$)

Q_{rs} = vazão de recirculação de lodo ($L^3.T^{-1}$)

OUR_{ML} = Taxa de utilização de oxigênio no tanque de aeração ($M.L^{-3}.T^{-1}$)

OUR_{rs} = Taxa de utilização de oxigênio do lodo recirculado ($M.L^{-3}.T^{-1}$)

A Equação (34) mostra que Fr/Mr pode ser obtido rapidamente a partir das duas taxas de consumo de oxigênio (OUR_{ML} e OUR_{rs}) e das duas vazões Q e Q_{rs} . O resultado da equação (34) fornece uma indicação quase instantânea da condição metabólica de um lodo ativado (biomassa) em um tanque de aeração. Através da determinação deste fator Fr/Mr e correlacionando-o com o tradicional F/M em gráfico para estado estacionário, podem-se identificar tipos de choques.

Os autores também definiram um “fator de resposta” para facilitar observações, o qual é obtido dividindo-se OUR/TOC_{sol} (ou OUR/DQO_{sol}), durante o choque, pelos valores respectivos desta relação em regime estacionário. Este fator plotado em gráfico contra o tempo permite reconhecer situações transientes resultantes de cargas de choque orgânicas ou de poluentes tóxicos.

Idade do lodo = 30 dias, tempo de detenção hidráulico = 10 horas

Figura 19 - Resposta (OUR) de um sistema de lodos ativados que trata efluentes de refinaria, a vários choques

Fonte: TUR MAO-YUAN et al (1990)

Figura 20 - Fator de Resposta (OUR/DQOsol) de um sistema de lodos ativados, que trata efluentes de refinaria, a vários choques, em idade de lodo de 30 dias e tempo de detenção hidráulico de 10 horas

Fonte: TUR MAO-YUAN et al (1990)

3.3.9 Avaliação da Toxicidade pela Respirometria

A determinação respirométrica da toxicidade é subordinada à teoria da inibição enzimática, e na prática, é dividida em duas partes: avaliação da toxicidade pela taxa de respiração do lodo (taxa de utilização de oxigênio endógena) e pela taxa de consumo do substrato (taxa de utilização de oxigênio exógena) (ROS,1993).

Em termos gerais, os respirômetros podem ser classificados em dois grupos:

- Respirômetros fechados, que podem ser divididos em manométricos, volumétricos ou combinados;
- Respirômetros abertos, que podem ser divididos em descontínuos e contínuos.

a) Avaliação da toxicidade pela taxa de respiração do lodo

Quando o lodo ativado no reator de um respirômetro encontra-se em fase endógena, ou seja, sem a presença de substrato, a taxa de respiração do lodo (r_s) pode ser determinada. Após esta determinação, a suspensão é saturada com oxigênio. Quando o equilíbrio é restabelecido, um poluente tóxico é adicionado e então, após um período apropriado de tempo (normalmente uma hora), a taxa de respiração do lodo (r'_s) é determinada novamente. Esta segunda taxa de respiração usualmente é menor que a primeira e o percentual de inibição é dado pela expressão:

$$\% I = \frac{r_s - r'_s}{r_s} \cdot 100 \quad (35)$$

Onde:

r_s = taxa de respiração do lodo antes da adição do componente tóxico ($M.L^{-3}.T^{-1}$)

r'_s = taxa de respiração do lodo após a adição do componente tóxico ($M.L^{-3}.T^{-1}$)

A figura 21 ilustra o tema:

Figura 21 - Determinação da toxicidade pela taxa de utilização de oxigênio endógena
Fonte: ROS (1993)

b) Avaliação da toxicidade pela taxa de consumo de substrato.

O procedimento para determinação da toxicidade pela taxa de consumo do substrato é o seguinte:

Uma porção de lodo ativado de uma estação de tratamento é introduzida no reator do respiômetro. Obtém-se um respirograma de um substrato conhecido (substrato biodegradável). Quando a fase endógena é obtida, uma quantidade conhecida de componente tóxico é adicionada e depois de aproximadamente uma hora, a mesma quantidade do mesmo substrato é adicionada novamente. Determina-se o respirograma, conforme ilustrado na figura 22.

Figura 22 - Determinação de toxicidade pela taxa de utilização de oxigênio exógena
Fonte: ROS, (1993)

O percentual de inibição é dado pela expressão:

$$\%I = \frac{H - H'}{H} \cdot 100 \quad (36)$$

Onde:

H = máxima queda do consumo de oxigênio antes da adição do componente tóxico
 (M.L⁻³)

H' = máxima queda do consumo de oxigênio após a adição do componente tóxico
 (M.L⁻³)

3.3.10 Redução de Toxicidade e PACT (Tratamento Biológico com Carvão Ativado em Pó)

Historicamente, carvão ativado granular tem sido utilizado para tratar águas residuárias contendo substâncias tóxicas a nível terciário. Entretanto, o uso deste tratamento físico-químico isoladamente, normalmente, não é adequado em função da ocorrência do efeito de dessorção sob condições transientes, causando um desprendimento de matérias/tóxicos previamente adsorvidos (US FILTER (SIEMENS); ZIMPRO SYSTEMS, 1999). O processo PACT®, que foi inicialmente desenvolvido nos anos 1970 por DuPont e Zimpro, alia a elevada capacidade de adsorção que o carvão ativado em pó possui para compostos orgânicos com o tratamento biológico.

Os sistemas biológicos de lodos ativados intensificados pelo carvão ativado em pó não apenas removem poluentes das águas residuárias industriais complexas, como também reduzem a tendência a perturbações e desequilíbrios na população biológica ativa, possibilitando assim, que ambos mecanismos, adsorção e biodegradação ocorram simultaneamente.

O processo PACT está esquematizado na figura 23:

Figura 23 - Diagrama Geral de Processo "PACT"
Fonte : US FILTER (Siemens); ZIMPRO SYSTEMS (1999)

As vantagens do sistema PACT são a seguir enumeradas:

- ✓ A adsorção que ocorre no sistema PACT propicia um mecanismo para completa remoção de substâncias orgânicas complexas, bem como de poluentes inibidores e tóxicos, como resultado das características de adsorção e biodegradação do sistema. Compostos orgânicos são retidos no sistema pelo período de tempo aproximadamente igual ao tempo de detenção celular ou idade do lodo ao invés do tempo de detenção hidráulico, como ocorreria em um sistema biológico convencional. Este fenômeno é ilustrado na figura 24:

Figura 24 - Efeito da Idade do Lodo no COT solúvel do efluente - Sistema "PACT" versus Lodos Ativados

Fonte : US FILTER(SIEMENS): ZIMPRO SYSTEMS (1999)

- ✓ Estabilidade: mantendo-se uma quantidade adequada de carvão ativado em pó no sistema, consegue-se estabilidade contra cargas de choques. Com a presença do carvão ativado no sistema, o mecanismo de adsorção do carvão atua para remover as cargas de choque protegendo a biomassa ativa;
- ✓ Remoção de poluentes tóxicos: o sistema PACT é capaz de remover poluentes tóxicos a níveis muito abaixo daqueles conseguidos por sistemas convencionais;
- ✓ Redução da toxicidade final ou refratária dos efluentes em relação ao meio receptor, traduzida em maior CL_{50} ;
- ✓ Controle do arraste com ar de compostos orgânicos voláteis (COVs). Uma preocupação crescente é a tendência de certos compostos serem arrastados para a atmosfera através do ar introduzido no processo de lodos ativados e assim não serem tratados, mas simplesmente transferidos da fase líquida para a gasosa. O processo PACT aumenta muito a retentividade dos COVs. A figura 25 ilustra a questão:

** 0,03 % do benzeno influente foi medido no gás de saída

Figura 25 - Remoção de Benzeno em Sistema “PACT”
Fonte : US FILTER (SIEMENS); ZIMPRO SYSTEMS (1999)

- ✓ O processo PACT requer um tempo de detenção hidráulico menor do que o sistema convencional de lodos ativados, economizando área. Um dos principais motivos para a habilidade do processo em reduzir o volume do tanque de aeração é que os compostos orgânicos da água residuária são adsorvidos no carvão ativado e permanecem no sistema pelo tempo de detenção celular.
- ✓ O processo melhora as características de sedimentabilidade do lodo, uma vez que, apesar do aumento da concentração de sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração ocorre uma redução significativa do IVL (índice volumétrico de lodo).
- ✓ É possível a regeneração do carvão em pó extraído juntamente com o lodo em excesso, através da técnica de oxidação por via úmida.

O conceito de biorregeneração como um mecanismo de intensificação promovida pelo carvão ativado ao processo de lodos ativados recebeu suporte de vários autores (SUBLETTE et al, 1982, O'BRIEN et al 1990, MEIDL J.A, 1997). Em todos os experimentos, foi reportado que a carga orgânica a que o sistema fora submetido era muitas vezes superior à capacidade de adsorção do carvão dada por isotermas.

3.3.11 Estudos de Casos com o Processo PACT

3.3.11.1. Refinaria de Petróleo

Uma refinaria, que processava 20.000 toneladas de óleo bruto por dia, possuía duas principais correntes de águas residuárias, que requeriam tratamento.

A corrente de efluente concentrado consistia em condensados das unidades de craqueamento catalítico e catalítico fluidizado, além de soda gasta de outras unidades. Outra corrente era composta dos efluentes do processo de destilação e da planta de aromáticos. As características da corrente de efluentes combinados foram previstas conforme mostrado na /. Ela também indica os padrões de descarga que a refinaria deveria obedecer.

Tabela 1 – Características de águas residuárias de uma refinaria tratada com o processo PACT

Parâmetro	Qualidade Prevista	Padrão de descarga
DBO _{5,20} (mgO ₂ /L)	808	15
DQO (mgO ₂ /L)	1172	250
Sulfetos (mgS ²⁻ /L)	120	0,5
Óleos e graxas (mg/L)		10
Sólidos em Suspensão (mg/L)	57	20
pH	6 – 10	6 – 8,5

Fonte: US FILTER (SIEMENS); ZIMPRO SYSTEMS (1999)

A estação, que tratava 240 m³/h, consistia de uma unidade de equalização, um separador de óleo livre e emulsionado e um sistema PACT, como mostra a figura 26.

Figura 26 - Fluxograma da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de uma Refinaria por Processo PACT

Fonte : US FILTER(SIEMENS); ZIMPRO SYSTEMS (1999)

O sistema PACT possuía um tanque de aeração com ar difuso e um decantador secundário. Uma lagoa de estocagem armazenava o efluente antes de descarregá-lo no corpo receptor.

O lodo do sistema PACT era encaminhado para um espessador e daí para um tanque de lodo. Este material era enviado para uma unidade de regeneração de carvão por Oxidação em Via Úmida (WAR), cuja capacidade era de 5,7 m³/h. Após a regeneração, o carvão era retornado ao sistema PACT. Uma pequena quantidade de cinzas era periodicamente removida e desaguada em centrífuga e transportada para um aterro industrial.

Este sistema atendeu a todos os requisitos de descarga, a despeito de uma DQO afluyente de cerca de 1500 mgO₂/L, demonstrando a eficiência do processo PACT/WAR na remoção de DQO, fenol e sulfetos (Tabela 2).

Tabela 2 - Resultados do sistema de lodos ativados com carvão ativado em pó que trata efluente de um refinaria de petróleo

Parâmetro	Afluente	Efluente do PACT	Padrão de Descarga
DBO5,20 (mgO ₂ /L)	718	7	15
DQO (mgO ₂ /L)	1494	78	250
DBO5/DQO	0,5	-	-
Fenóis (mg/L)	70	ND	1
Sulfetos (mgS ₂ -/L)	142	ND	0,5
Óleos e graxas (mg/L)	-	2	10
Sólidos em Suspensão (mg/L)	75	6	20
pH	8	6,6	6 – 8,5

Fonte: US FILTER (SIEMENS); ZIMPRO SYSTEMS (1999)

As seguintes observações foram feitas do histórico de operação da estação:

- ✓ A quantidade de lodo gerado era pequena, sendo constituída de cinza estéril, proveniente de purgas do reator.
- ✓ A unidade de regeneração do carvão por Oxidação em Via Úmida era termicamente auto-sustentável a partir de um teor de sólidos de 7%, facilmente obtida por um espessador por gravidade.
- ✓ Quando a concentração de carvão no conteúdo do tanque de aeração reduzia, a biomassa tornava-se ineficiente, o que afetava o desempenho do sistema. Entretanto, quando esta era retornada aos níveis normais de operação, uma rápida retomada do desempenho ocorria, demonstrando assim a importância de se manter quantidade suficiente de carvão para reduzir a toxicidade.
- ✓ A estação estava apta a suportar choques de carga e de poluentes tóxicos muito eficientemente. Por exemplo, DQO até 4000 mgO₂/L por longa duração, sulfetos até 300-500 mg/L (curta duração) e fenol até 900 mg/L (curta duração) não constituíram problema para o atendimento da qualidade do efluente tratado.

3.3.11.2. Cidade de Kalamazoo, Michigan, Estados Unidos

A cidade de Kalamazoo, no Estado de Michigan, nos Estados Unidos da América, opera uma estação de tratamento de esgoto que recebe descargas de águas residuárias industriais. A presença de despejos industriais (1/3 da vazão) e os

A acumulação de cinzas no tratamento secundário e alteração na aptidão da biomassa em sedimentar resultavam em fuga de sólidos em suspensão e conseqüentemente, fósforo para o efluente.

Os filtros tiveram carreiras encurtadas. Além disso, uma parcela de cinzas muito finas podia passar através do filtro terciário e produzia uma concentração de fósforo total na saída do sistema acima do permitido.

Os autores concluíram deste estudo de caso que é preciso avaliar cuidadosamente a viabilidade técnica/econômica de se regenerar o carvão em pó utilizado no processo PACT, porque a técnica por oxidação por via úmida “WAR” tem custo elevado e não é isenta de problemas operacionais que podem impactar na qualidade do efluente tratado.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. DESCRIÇÃO DA INDÚSTRIA OBJETO DO ESTUDO

A indústria escolhida para o presente trabalho enquadra-se no ramo de indústrias químicas, sendo que sua operação começa na segunda geração de petroquímicos e se estende às especialidades. Fornece insumos a diversos segmentos de mercado como o agroquímico, cosméticos, indústria do couro, detergentes, embalagens para bebidas, filamentos e fibras de poliéster, fluidos de freios, tintas e vernizes.

A tabela 3 apresenta os principais mercados para as especialidades químicas fabricadas.

Tabela 3 - Mercados e respectivas especialidades químicas fabricadas

Principais mercados	Especialidades químicas
Produtos químicos para agricultura	Emulsificantes,dispersantes, solventes
Indústria Alimentícia	Emulsificantes,estabilizantes, dispersantes
Cosméticos	Detergentes,espessantes, reguladores de espuma,emulsificantes e emolientes
Couro	Desengraxantes,solventes, agentes umectantes, detergentes,dispersantes emulsificantes
Detergentes	Detergentes,emulsificantes,espessadores, Solventes, agentes coalescedores e aglutinadores.
Fluidos Funcionais	Anti-congelantes, lubrificantes, fluidos de freios, aditivos para óleos.
Produtos químicos para indústria de Óleos	Dispersantes,antiincrustantes,absorvente, Desemulsificantes
Resinas	Emulsificantes,intermediários para resinas de poliéster, agentes antiestática e coalescedores.
Têxteis	Detergentes, emulsificantes,agentes antiestática, agentes umidificadores,lubrificantes,solubilizantes, espessantes.
Tintas e Vernizes	Solventes de rápida e lenta taxas de evaporação, agentes umidificadores,emulsificantes,estabilizantes, agentes coalescedores.

Para se ter uma idéia mais precisa da tipologia dos efluentes líquidos gerados pela indústria e previamente poder correlacionar os poluentes presentes nos efluentes de

lavagens de reatores com possíveis mecanismos para sua remoção, foi realizado um levantamento das matérias-primas e produtos mais representativos fabricados pela indústria e sua formulação química.

A tabela 4 mostra os principais compostos químicos presentes nos produtos listados e seus usos preponderantes.

Tabela 4 – Compostos químicos produzidos pela indústria estudada e usos preponderantes

Produtos	Aplicações
Alcanolamidas de ácido graxo de côco	Essessantes e estabilizantes de espuma, solubilizantes de essências e óleos na indústria de cosméticos
Álcoois graxos etoxilados e propoxilados, obtidos pela reação de alcoóis graxos com óxido de eteno e propeno	Detergentes para máquinas de lavagem de louças.
Tensoativos aniônicos como Lauril éter sulfato de sódio @ 27% e Lauril éter de trietanolamina @ 40%	Formulação de shampoos
Polietilenoglicóis (Polímeros de óxidos de Eteno)	Umectantes, plastificantes, lubrificantes
Catalisadores de Cobalto/Molibdênio	Tratamento de gases, remoção de sulfetos
Nonilfenol Etoxilado	Tensoativos em processos alcalinos de cozimento e alveijamento de fibras de celulose
Carboximetilado	Tensoativos em processos alcalinos de cozimento e alveijamento de fibras de celulose
Nonilfenol Etoxilado Propoxilado	Tensoativos não iônicos (a parte hidrófila da molécula é a cadeia do óxido de eteno, e a parte hidrófoba é o nonilfenol.
Nonilfenol Etoxilado (n = grau de etoxilação)	Tintas e Vernizes: Os éteres metílicos são excelentes solventes para resinas naturais e sintéticas. Rápida formação de filme devido à alta taxa de evaporação.
Éteres glicólicos, produzidos pela reação de alcoóis ou fenol, com óxido de eteno (EO)	Remoção de enxofre em correntes de hidrocarbonetos.
Catalisadores à base de óxido de zinco modificado	
Etilenoglicóis:	Poliéster: Fios, fibras de poliéster =
$EO + H_2O \longrightarrow MEG$	MEG (monoetilenoglicol) + ácidos dibásicos e ésteres.
$MEG + EO \longrightarrow DEG$	Resinas: Umectantes, plastificantes, aditivos para arrefecimento, fluido de freios.
Nonilfenol etoxilado fosfatado	Tensoativos aniônicos empregados como umectantes, detergentes e emulsionantes.
Solventes como Metil-etilcetona(MEK), e acetato de etilenoglicol	Tintas e Vernizes, cosméticos e detergentes.
Amina graxa etoxilada	Formulações agroquímicas.
Óleo de mamona etoxilado	Tensoativos não iônicos, para obtenção de emulsões e micro-emulsões na composição de lubrificantes.
Alquilfenóis	Resinas fenólicas, PVC.
Ésteres fosfóricos	Detergentes, têxteis,
Alcoóis naturais de 4 ou 5 carbonos na molécula	Plastificantes, tintas, fragrâncias.

A figura 28 apresenta um fluxograma simplificado do processo produtivo, essencial para entendimento da origem dos efluentes recebidos para tratamento.

Figura 28 - Fluxograma das unidades produtivas e pontos de geração de águas residuárias

O fluxograma, anteriormente mencionado, mostra que os efluentes são produzidos por três correntes principais denominadas:

- ✓ Efluentes Orgânicos da Unidade Química (descontínuos, gerados em batelada);

- ✓ Efluentes Orgânicos da Unidade Petroquímica (contínuos);
- ✓ Efluentes Inorgânicos (contínuos);

Os efluentes orgânicos representam aproximadamente 60% da vazão total de águas residuárias.

4.2. DESCRIÇÃO DA UNIDADE PILOTO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

A figura 29 apresenta um fluxograma da Unidade Piloto de Tratamento de Águas Residuárias da indústria estudada.

Figura 29 - Fluxograma da Unidade Piloto de Tratamento de Águas Residuárias da Indústria Objeto de Estudo

Os critérios de projeto do tanque de aeração e do clarificador foram definidos inicialmente a partir de informações preliminares de caracterização dos efluentes, quais sejam:

DBO _{5,20} de saída da unidade físico-químico	1190 mgO ₂ /L
Carga diária de DBO _{5,20}	2,86 kgO ₂ /dia
Carga volumétrica	0,63 kgDBO ₅ /m ³ .dia
Relação A/M.....	0,17 kgDBO _{5,20} /kgSSV.d

As características das diversas unidades da ETAR (Estação de Tratamento de Águas Residuárias) piloto são:

Vazão da unidade físico-química	1300 L/hora
Vazão de efluentes orgânicos	750 L/hora
Vazão de efluentes inorgânicos	550 L/hora
Tempo de detenção hidráulico do tanque de equalização.	15,4 horas
Volume do tanque de equalização	20 m ³
Volume da caixa de contenção	20 m ³
Tempo de detenção hidráulico da unidade de floculação	25 minutos
Volume do tanque de floculação	0,53 m ³
Taxa de flotação.....	3,3 m ³ /h/m ²
Vazão da unidade biológica	100 L/h
Volume do tanque de aeração	4,55 m ³
Diâmetro do decantador secundário	0,65 m
Taxa de escoamento superficial no decantador secundário	0,33 m/h

A seguir, descreve-se, detalhadamente, a estação piloto. A identificação com “TAG number” corresponde ao fluxograma em CAD mostrado no ANEXO I.

✓ **Captação**

A captação dos efluentes (orgânico e inorgânico) foi realizada em dois pontos diferentes e distantes um do outro. Os efluentes foram encaminhados ao tanque de equalização (TQ-01), através de duas linhas constituídas por mangueiras de 19mm de diâmetro .

Tanto a captação efetuada para o efluente orgânico como para o inorgânico foram feitas por uma bomba centrífuga, a qual era conectada à linha de alimentação do tanque de equalização (TQ-01). Esta mesma linha possuía duas válvulas,

posicionadas de forma tal a propiciar a regulação de vazão de alimentação do tanque de equalização (TQ-01) com o retorno do excesso ao ponto de captação.

A finalidade desta operação unitária era a de alimentar o tanque de equalização com vazões que podiam ser ajustáveis. É importante salientar que em função da capacidade do flotador disponível, a ETAR piloto foi construída com duas capacidades distintas: para a unidade físico-química, a capacidade foi de 1300 L/h; para a biológica, construiu-se uma instalação piloto de lodos ativados cuja capacidade era de 130 L/h; sendo o restante descartado na saída do flotador.

✓ **Equalização / Contenção**

O tanque de equalização possuía um volume de 20 m³ e um sistema de recirculação com bomba centrífuga (BC-01) para promover a homogeneização do efluente.

O efluente do tanque de equalização era encaminhado à caixa de contenção por gravidade. Esta era constituída por um tanque idêntico ao da equalização. Sua finalidade era a de receber e armazenar temporariamente os efluentes com elevada DBO e/ou DQO ou toxicidade, que poderiam impactar no tratamento biológico, caso fossem alimentados diretamente.

✓ **Coagulação**

Esta era a primeira etapa do tratamento físico-químico, constituída por um tanque de 0.15 m³ com agitador rápido (TQ-03). Nesta etapa, era realizada a correção de pH e dosados cloreto férrico e polieletrólito. A dosagem deste último foi realizada com auxílio da bomba dosadora (BD-01), diretamente na tubulação de encaminhamento ao tanque de floculação (TQ-04).

✓ **Floculação**

O sistema de floculação foi constituído por dois tanques com um agitador mecânico com ajuste de rotação (TQ-04/TQ-05).

✓ **Flotação**

O tanque de flotação (TF-01) teve como finalidade remover fisicamente, através de um processo de flotação por ar dissolvido, os flocos formados na floculação.

O lodo flotado acumulado era removido continuamente e encaminhado à saída geral através de tubulações.

O efluente clarificado, obtido na saída do flotador, era encaminhado aos tanques de aeração.

✓ **Tratamento Biológico**

A etapa seguinte do processo era o tratamento biológico, onde ocorria a oxidação bioquímica do substrato.

Nesta etapa, a vazão de trabalho foi reduzida para no máximo 0,10 m³/h, que é a vazão de projeto da parte biológica da ETAR piloto; o restante da vazão, fornecida pela flotação, era descartada na saída geral.

O tratamento biológico era realizado nos tanques de aeração (TQ-06/A, TQ-06/B e TQ-06/C), cujo volume total era de 4,55m³, que possuía um sistema de difusão de ar na forma de bolhas médias, situado no fundo dos tanques.

A alimentação dos difusores foi feita com ar comprimido, captado da linha de serviço na qual foi instalado um regulador de pressão (PC-01), para evitar o rompimento dos difusores, devido a elevadas pressões, e promover uma regulagem na vazão de ar ao biorreator, possibilitando o controle da concentração de oxigênio dissolvido nos tanques de aeração.

No primeiro tanque de aeração (TQ-06/A), foi conectada uma derivação da tubulação de descarte de lodo do decantador secundário (DC-02). Nesta tubulação, fluía o lodo de recirculação, que retornava ao sistema.

As vazões de recirculação e de descarte de lodo eram definidas em função do IVL medido e da idade de lodo que se previa trabalhar.

Na linha de alimentação ao tanque de aeração (TQ-06/A), foi conectada a linha de dosagem de nutriente, solução nitrofosfatada.

A dosagem de nutriente foi efetuada somente quando a quantidade de nutrientes do efluente não atingia as quantidades mínimas necessárias à eficiência de remoção de DBO desejada.

✓ **Decantação Secundária**

Após a aeração, o efluente (já oxidado biologicamente) foi encaminhado ao decantador secundário (DC-01). A vazão de alimentação foi a mesma de todo o sistema, 0,10m³/h mais a vazão de recirculação de lodo, definida durante a operação do sistema.

A retirada de lodo era realizada com o auxílio da bomba (BC-02), sendo parte recirculada para o tanque de aeração (TQ-06A).

Para que se mantivesse uma concentração de sólidos em suspensão voláteis e idade de lodo adequadas ao processo, o lodo em excesso era descartado.

Os sólidos presentes no afluente do decantador secundário, que é a própria biomassa, foram separados por sedimentação e adensamento, gerando um efluente clarificado.

✓ **Dosagem de produtos químicos**

Os produtos químicos necessários ao sistema, conforme indicado no fluxograma, foram acondicionados em embalagem fornecida pelo fabricante, e sua aplicação nos respectivos pontos de dosagem era feita através de bombas dosadoras (BD-01, BD-02 e BD-03).

A bomba dosadora (BD-01) possuía 6 cabeçotes de dosagens com calibração individual.

As bombas dosadoras (BD-02 e BD-03) possuíam apenas uma cabeça de dosagem.

Os produtos utilizados, considerando as características do efluente, foram:

- ácido sulfúrico e hidróxido de sódio para correção de pH;

- cloreto férrico para a coagulação;
- polímero como floculante;
- Solução nitrofosfatada para o ajuste do balanço de nutrientes no afluente ao sistema biológico de tratamento.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES GERADORAS DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

O estudo de caracterização de fontes geradoras de águas residuárias teve como objetivo avaliar e conhecer as características, variações e contribuições, em termos de DQO, de cada uma das três linhas de geração de efluentes da indústria.

A seguir, é descrito o procedimento utilizado para coleta de amostras para caracterização dos pontos de geração das águas residuárias da indústria.

As coletas foram simples e as análises, realizadas no laboratório de controle de qualidade da indústria.

O volume de cada amostra foi de 500 mL e as amostragens foram realizadas nos seguintes pontos:

- ✓ Descarte de efluente inorgânico;

Este ponto ficava próximo a ETAR piloto, onde estava situada a bomba de recalque de efluente orgânico.

- ✓ Descarte de efluente orgânico petroquímico;

Este ponto situava-se próximo a passarela da petroquímica para a química. A coleta foi realizada na saída do separador API.

- ✓ Descarte de efluente orgânico químico, antes da alimentação do API;

Este ponto situava-se próximo ao restaurante da unidade química. A coleta foi realizada antes do API.

A rotina de coleta de amostras está descrita na tabela 5.

Tabela 5 – Rotina de coleta de amostras para caracterização das três linhas de geração de efluentes

Dias da Semana	Efluente Inorgânico Petroquímica (horário de coleta)	Efluente Orgânico Petroquímica (horário de coleta)	Efluente Orgânico Química (horário de coleta)
Terça	8:00	8:00	12:00, 20:00 e 4:00
Quarta	13:00	13:00	12:00, 20:00 e 4:00
Quinta	18:00	18:00	12:00, 20:00 e 4:00
Sexta	23:00	23:00	12:00, 20:00 e 4:00
Sábado	4:00	4:00	12:00, 20:00 e 4:00

4.4. MONITORAMENTO DA UNIDADE PILOTO.

O monitoramento da ETAR piloto está descrito nos parágrafos a seguir:

a) Amostragem/Acompanhamento Analítico.

As amostras foram divididas em dois grupos: simples, cujas determinações analíticas foram realizadas na indústria estudada e compostas, que foram enviadas a laboratório externo.

a1) Amostragem simples para determinação no laboratório da indústria estudada

Esta coleta foi realizada uma vez ao dia, por volta das 9 horas.

Os pontos de amostragem foram:

- ✓ ATF, Alimentação Tanque de flotação

Esta coleta foi realizada no ponto de amostragem que estava situado na tubulação de encaminhamento do efluente do tanque de floculação ao tanque de flotação.

✓ ATA, Alimentação Tanque de Aeração

Esta coleta foi realizada na tubulação de descarte de excesso, extravasor da flotação, que ficava situada junto à saída geral.

✓ TA, Tanque de Aeração

Neste ponto, era preciso coletar uma amostra que representasse de forma fidedigna o que acontecia nos três tanques de aeração. Para isso, coletavam-se volumes de 500 mL no primeiro, 500 mL no segundo e 1000 mL no terceiro tanque de aeração.

O volume total coletado era de dois litros, dos quais um era encaminhado ao laboratório da indústria para determinação das concentrações de SST e SSV e o restante, utilizado no local para determinação de sólidos sedimentáveis.

As leituras de sólidos sedimentáveis eram realizadas: após 30 minutos, em proveta, para determinação do IVL e após 60 minutos, em cone Imhoff, para determinação dos sólidos sedimentáveis propriamente ditos.

✓ Lodo de Recirculação

A coleta era realizada no ponto de captação de amostras, que estava situado logo abaixo do medidor de vazão de controle da recirculação de lodo.

Para captação desta amostra, primeiramente, removia-se o lodo que estava preso na tubulação, coletava-se e descartava-se a primeira alíquota, de tal forma a garantir que o que estava na tubulação era realmente o lodo que estava recirculando no momento.

✓ S.D.S., Saída Decantador Secundário

Esta coleta era realizada diretamente na saída do decantador e não na tubulação que ficava junto à saída geral. Na tubulação de encaminhamento do decantador secundário até a saída geral, ocorria a formação de algas, que certamente interferiria nos resultados.

Os parâmetros determinados e os pontos de coleta estão descritos na tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros determinados em cada ponto de coleta de amostras

Pontos de coleta	Parâmetros
ATA	DQO
	SST
	SSF
	N
	P
TA	SST
	SSF
Lodo	SST
	SSF
SDS	DQO
	SST
	SSF

a2) Amostras compostas

Esta coleta era iniciada todas as segundas-feiras e terminada às quartas.

Os pontos de coleta foram:

- ✓ ATE, Alimentação Tanque de Equalização

Para coleta neste ponto, uniram-se as tubulações de alimentação dos efluentes orgânico e inorgânico e coletou-se a amostra com auxílio de um copo Griffin, que posteriormente era transferida para o frasco de coleta.

- ✓ STE, Saída tanque de Equalização

- ✓ ATA, Alimentação Tanque de Aeração

Esta coleta era realizada na tubulação de descarte de excesso, extravasor da flotação, que ficava junto à saída geral.

- ✓ S.D.S., Saída Decantador Secundário

Esta coleta foi realizada diretamente na saída do decantador e não na tubulação que ficava junto à saída geral, porque nesta ocorria a formação de algas, o que certamente interferiria nos resultados.

As coletas foram realizadas a cada 2 horas.

Foi coletado, em cada ponto, um volume de 400 mL a cada duas horas, sendo as alíquotas transferidas para uma bombona de 5 L, que foram identificadas e acondicionadas em isopor com gelo.

A programação de coleta é detalhada na tabela 7.

Tabela 7 – Pontos de coleta, horários e dias da semana		continua...
Pontos de Coleta	Horários	Dia da semana
ATE, STE.	1:00	Segunda
ATE, STE.	3:00	Segunda
ATE, STE, ATA	5:00	Segunda
ATE, STE, ATA	7:00	Segunda
ATE, STE, ATA.	9:00	Segunda
ATE, STE, ATA.	11:00	Segunda
ATE, STE, ATA.	13:00	Segunda
ATE, STE, ATA.	15:00	Segunda
ATE, STE, ATA.	17:00	Segunda
ATE, STE, ATA.	19:00	Segunda
ATE, STE, ATA.	21:00	Segunda
ATE, STE, ATA.	23:00	Segunda

Tabela 7 – Pontos de coleta, horários e dias da semana (continuação)

Pontos de Coleta	Horários	Dia da semana
ATA	1:00	Terça
ATA	3:00	Terça
SDS	11:00	Terça
SDS	13:00	Terça
SDS	15:00	Terça
SDS	17:00	Terça
SDS	19:00	Terça
SDS	21:00	Terça
SDS	23:00	Terça
SDS	1:00	Quarta
SDS	3:00	Quarta
SDS	5:00	Quarta
SDS	7:00	Quarta
SDS	9:00	Quarta

b) Controle de Campo

Para controle da ETAR piloto eram realizadas as seguintes medições em campo, diariamente:

- ✓ Oxigênio dissolvido no tanque de aeração
- ✓ SST e SSV no tanque de aeração e na recirculação de lodo.
- ✓ Índice volumétrico de lodo (IVL).

4.5. TESTES DE LABORATÓRIO

4.5.1. Testes de respirometria e arraste com ar

a) Os experimentos de respirometria e de arraste com ar em bancada tiveram como principais objetivos:

- ✓ Avaliar o impacto das diversas correntes de efluentes (toxicidade) na taxa de consumo de oxigênio da biomassa do sistema de lodos ativados.

- ✓ Avaliar a remoção de COV (compostos orgânicos voláteis) por arraste com ar.

b) Materiais

- ✓ 6 jarros;
- ✓ Proveta volumétrica, de 500 mL;
- ✓ Difusores de ar, do tipo utilizado em aquários;
- ✓ Fonte de fornecimento de ar seco e isento de óleo (compressor de aquário);
- ✓ Agitador com regulagem de velocidade;
- ✓ Sensor de oxigênio dissolvido;
- ✓ Cronômetro.

Foram utilizados cinco jarros: o primeiro contendo apenas a biomassa proveniente do reator da ETAR piloto, mas com substratos diversos ainda presentes provenientes do efluente de alimentação do tanque de aeração – este jarro era o padrão para o teste de toxicidade à taxa de consumo de oxigênio exógena. O segundo jarro continha apenas efluente de ingresso ao tanque de aeração sem biomassa - este jarro foi utilizado para o ensaio de arraste com ar, para a determinação da remoção de DQO exclusivamente pelo mecanismo de arraste com ar. O terceiro jarro com efluente orgânico da química e biomassa na mesma relação A/M de projeto da ETAR piloto. O quarto jarro com o efluente orgânico da petroquímica e biomassa também na mesma relação A/M de projeto da ETAR piloto e finalmente o quinto jarro contendo efluente inorgânico e biomassa na mesma relação A/M de projeto da ETAR piloto. Os jarros de 3, 4 e 5 foram utilizados para determinação do percentual de inibição.

c) Procedimento Geral

- ✓ Foram realizadas misturas de lodo (biomassa) da estação de tratamento de águas residuárias piloto (ETAR PILOTO) e efluentes de forma a obter uma relação A/M de 0,17 kgDBO₅/kgSSV.dia para os jarros 3, 4 e 5 contendo efluentes conforme descrição anterior.
- ✓ Agitou-se o conteúdo dos jarros por 5 minutos e depois coletou-se uma amostra de 50 mL para a determinação da DQO inicial total e filtrada;

- ✓ Introduziram-se os difusores e iniciou-se a injeção de ar em todos os jarros ao mesmo tempo;
- ✓ Os efluentes foram aerados durante aproximadamente 60 horas;
- ✓ Após este período de tempo, foram coletadas amostras de cada um dos jarros e determinadas a DQO total e a filtrada.

d) Procedimento para teste de respirometria

- ✓ Foram realizados três testes: um no início, outro após 48 horas de aeração e o terceiro após 60 horas de aeração.
- ✓ Aumentou-se a aeração em todos os jarros, para atingir a saturação de oxigênio;
- ✓ Após atingida a saturação, a aeração foi interrompida;
- ✓ Com o auxílio de um sensor de oxigênio dissolvido, mediu-se a concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo.
- ✓ O teste foi finalizado quando as concentrações de OD atingiram valores próximos a 1,0 mgO₂/L;

4.5.2. Testes com Carvão Ativado em Pó (CAP)

Os testes com carvão ativado compreenderam duas fases: avaliação qualitativa (melhor carvão) e quantitativa (melhor dosagem do carvão escolhido com elaboração de uma isoterma de adsorção). Com a isoterma de adsorção, pode-se obter a massa de carvão requerida para adsorver os poluentes da água residuária.

a) Objetivo:

- ✓ Avaliar a remoção de DQO obtida quando aplicado ao efluente diferentes tipos de CAP definindo qual deles demonstra melhor desempenho na adsorção de compostos orgânicos do efluente da indústria estudada;
- ✓ Determinar a capacidade de adsorção de dois adsorventes: CAP e lodo ativado.

b) Materiais

- ✓ 6 jarros;
- ✓ Proveta volumétrica, de 500 mL;
- ✓ Suporte universal;
- ✓ Funil;
- ✓ Papel de filtro 44 Whatman ou similar;
- ✓ Frascos de polietileno de 500 mL;
- ✓ Balança analítica.

c) Procedimento para teste de qualificação do Carvão Ativado

Avaliação inicial do efluente

- ✓ Coletou-se 5 Litros de efluente que alimentava o reator biológico da ETAR piloto.
- ✓ Coletou-se 5 Litros de lodo da linha de recirculação do sistema biológico;
- ✓ As amostras de lodo e de efluente foram filtradas com papel de filtro 44 Whatman para determinação da DQO filtrada inicial.

Preparação das amostras

- ✓ Para cada amostra de CAP avaliada, foram realizados dois testes, conforme descrito nos procedimentos a seguir.

Preparação da amostra da água residuária + CAP

- ✓ Com o auxílio de uma balança analítica, pesou-se 200 mg de CAP;
- ✓ Foi transferido um volume de 2 Litros de água residuária a um jarro;
- ✓ Ligou-se a agitação do equipamento do teste de jarros;
- ✓ Foram transferidos os 200 mg de CAP para a amostra de água residuária no jarro sob agitação;
- ✓ A mistura foi mantida sob agitação durante 24 horas;
- ✓ Após este período, a amostra foi deixada em repouso por 30 minutos e o sobrenadante foi filtrado em papel de filtro 44 Whatman, para determinação da DQO solúvel. A diferença da DQO filtrada da fase líquida inicial e final é a que ficou adsorvido no carvão ativado.

Preparação da amostra de água residuária + CAP + Lodo

- ✓ Com o auxílio de uma balança analítica pesou-se 200 mg de CAP;
- ✓ A um jarro foi transferido um volume de 1 Litro de efluente e 1 Litro de Lodo;
- ✓ Ligou-se a agitação do equipamento do teste de jarros;
- ✓ Foram transferidos os 200 mg de CAP para a amostra de água residuária e lodo no jarro sob agitação;
- ✓ A mistura foi mantida sob agitação durante 24 horas;
- ✓ Após este período, a amostra foi deixada em repouso por 30 minutos e o sobrenadante filtrado em papel de filtro 44 Whatman, para determinação da DQO solúvel. A diferença da DQO filtrada da fase líquida inicial e final é a que ficou adsorvido nos dois adsorventes, carvão ativado e lodo ativado.

d) Procedimento para teste de quantificação do CAP

Avaliação inicial da água residuária

- ✓ Coletou-se 5 Litros da água residuária que alimentava o reator biológico da ETAR piloto em estudo;
- ✓ A amostra de efluente foi filtrada com papel de filtro 44 whatman, para determinação da DQO.

Preparação da amostra Efluente + CAP

- ✓ Com o auxílio de uma balança analítica foram pesados 57, 104, 204, 308, 499 e 705 mg do melhor CAP obtido pelo procedimento mencionado no item c. Para jarros de 2 litros, estas massas correspondem a dosagens de 28,5; 52,0; 102,0; 154,0; 249,5 e 352,5 mg/L, respectivamente.
- ✓ Em cada um dos seis jarros, foram adicionados dois litros da água residuária da indústria estudada (saída do físico-químico da ETAR piloto).
- ✓ Ligou-se a agitação do equipamento do teste de jarros;
- ✓ Foram transferidas as amostras de CAP para os jarros, sendo que cada um recebeu uma massa diferente de carvão;
- ✓ A mistura foi mantida sob agitação durante 24 horas;
- ✓ Após 24 horas, a agitação foi interrompida e coletada, ao mesmo tempo, uma amostra de 500 mL de cada um dos seis jarros;
- ✓ As seis amostras foram submetidas ao processo de filtração ao mesmo tempo;
- ✓ Foi determinada a DQO do filtrado de cada uma das 6 amostras.

4.5.3. Ensaio de coagulação, floculação e sedimentação

Foram executados testes de jarros com pH variando de 7,0 a 10,0 (de uma em uma unidade) para cada uma das seguintes dosagens de cloreto férrico: 26,6; 53,2; 79,8; 106,4; 133,0 e 159,6 mg/L. Foram determinados os valores de DQO dos sobrenadantes. Com estes valores, foram elaborados gráficos com os valores das concentrações de DQO remanescentes, em função dos valores de pH e das dosagens de coagulantes.

Os seguintes parâmetros operacionais foram fixados nos testes de jarros:

Tempo de mistura rápida..... 1 minuto
 Gradiente na mistura rápida..... 250 s^{-1}
 Tempo de mistura lenta..... 15 minutos
 Gradiente na mistura lenta 80 s^{-1}
 Tempo de sedimentação 35 minutos

4.6 ESTUDO DA EQUALIZAÇÃO

O estudo da equalização foi realizado através de um acompanhamento e quantificação da DQO de alimentação – ATE (Alimentação do tanque de equalização) - e da saída - STE (Saída do tanque de equalização), objetivando avaliar as variações de carga na água residuária gerada na indústria e determinar o volume de equalização necessário.

Para este acompanhamento, adotou-se o procedimento de amostragem descrito a seguir:

Os pontos de amostragem foram:

- ✓ ATE (Alimentação Tanque de Equalização)

Para coleta neste ponto, foi preciso unir as tubulações de alimentação dos efluentes orgânico e inorgânico e coletar uma amostra com auxílio de um copo Griffin e posteriormente, cifrá-la ao frasco de coleta.

- ✓ STE (Saída tanque de Equalização)

A amostra foi coletada diretamente no frasco. As coletas foram realizadas de duas em duas horas. As amostras foram encaminhadas ao laboratório de controle de qualidade da indústria logo após sua coleta, onde foram aciduladas para conservação e armazenadas à temperatura inferior a 4°C até o momento da análise.

Todas as determinações foram realizadas segundo o APHA;AWWA;WEF (2005).

4.7 TESTES DE TOXICIDADE CRÔNICA A CERIODAPHNIA DÚBIA

A ecotoxicologia é a ciência preocupada com os efeitos tóxicos de agentes químicos e físicos sobre organismos vivos, especialmente sobre populações e comunidades dentro de ecossistemas definidos, incluindo os destinos e interações desses agentes no ambiente.

Neste trabalho, objetivou-se comparar a toxicidade de efluentes tratados em dois casos distintos:

- ✓ Efluente do decantador secundário sem adição de CAP no reator;
- ✓ Efluente do decantador secundário com adição de CAP no reator.

Os testes seguiram a metodologia da NBR 13373 - Testes de toxicidade crônica com Ceriodaphnia Dubia (ABNT, 2005).

O objetivo dos testes foi estabelecer a toxicidade crônica das amostras de águas residuárias com base nos efeitos sobre a sobrevivência e reprodução de Ceriodaphnia Dubia. O teste considera um período de exposição de sete dias e determina a concentração mais elevada da amostra que não causa efeitos deletérios aos organismos (concentração de efeito não observado – CENO) e da concentração mais baixa que causa efeitos (concentração de efeito observado – CEO).

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS DIFERENTES LINHAS DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA

O estudo de caracterização das águas residuárias objetivou a determinação da DQO das três correntes principais e sua variação, conforme rotina apresentada na Tabela 5 do item anterior.

Tabela 8 – Caracterização das Fontes geradoras de Águas Residuárias da Indústria

DATA	HORA	DQO (mgO ₂ /L) das correntes principais de águas residuárias da indústria estudada		
		Orgânica Química	Orgânica Petroquímica	Inorgânica Petroquímica
6/set	4h	6.225		3.260
	8h	6.100	5.150	2.775
	12h	1.325	5.800	2.850
	20h	5.450		
7/set	4h	4.950		
	13h	2.250	5.450	2.350
	12h	1.175	6.200	
	20h	5.875		
8/set	4h	2.850		
	18h	7.000	5.825	3.150
	12h	4.925		3.400
	20h	7.580		
9/set	4h	9.530		
	23h		5.250	1.500
	12h	1.550		2.160
	20h	5.150		
10/set	4h	2.550	4.950	2.750
	12h	15.000	5.300	
	20h	9.100		2.800
Média		5.477	5.491	2.700
Desvio padrão		3.480	417	568
Valor máximo		15.000	6.200	3.400
Valor mínimo		1.175	4.950	1.500

Como se observa na Tabela 8, o maior desvio padrão ocorre nos efluentes Orgânicos da Química, que tem sua origem em lavagens de reatores de processos de fabricação em batelada de diversos produtos, conforme exposto na Tabela 4.

Os efluentes inorgânicos, diferentemente do que se supunha inicialmente, também apresentam elevada carga orgânica, devido à presença de águas residuárias da unidade de catalisadores, conforme fluxograma da figura 28.

5.2 RESULTADOS DO MONITORAMENTO DA UNIDADE PILOTO

5.2.1. Período sem dosagem de carvão ativado em pó

No primeiro mês, operou-se a ETAR piloto com baixas idades de lodo. O resultado foi uma lavagem do reator, tendo provavelmente sido ultrapassada a taxa de crescimento crítica μ^* , conforme mostra a análise de ponto crítico para tratamento de efluentes contendo inibidores, abordada por Rozich (1992). A taxa de crescimento crítica é representada pela equação (22).

O gráfico da figura 30 ilustra o fato relatado anteriormente:

Figura 30 – Variação na concentração de SSV na saída do sistema biológico e da idade do lodo ao longo do tempo

Neste período, o sistema biológico de lodos ativados da ETAR piloto foi operado até o 14º dia com baixas idades de lodo. Devido ao processo de lavagem que se seguiu, como mostra a figura 30, é muito provável que a taxa de crescimento específica tenha

excedido o valor de μ^* conforme equação (22) da revisão bibliográfica. A eficiência de remoção de DQO neste período não superou os 40%. Pode-se inferir que esta remoção tenha ocorrido por volatilização. Esta hipótese é corroborada pelos testes de arraste com ar em laboratório, ocasião em que se obtiveram remoções de DQO da ordem de 47% a 77% por este mecanismo. Já no segundo período, em que se pôde operar o sistema com idades de lodo superiores, em virtude de se ter controlado o processo de lavagem (vide valores de SSV na saída, no gráfico da figura 30), a eficiência média de remoção de DQO do sistema, situou-se em torno de 74%. Este resultado vem ao encontro do obtido por Langford et al (2005), que concluíram que com aumento da idade do lodo, há um aumento dos sólidos voláteis no lodo ativado, que resulta em maior número de bactérias e potencial para uma diversidade superior de espécies, que finalmente incrementa a degradação dos nonilfenóis polietoxilados.

Também no início de operação da ETAR piloto, identificaram-se choques de carga orgânica. A resposta do sistema, no que diz respeito ao consumo de oxigênio e à evolução da biomassa (traduzida pela variação de SSV), é ilustrada nas figuras 31 e 32:

Figura 31 – Variação da concentração de oxigênio dissolvido no interior do reator submetido a um choque de carga orgânica

Figura 32 – Resposta da Unidade Piloto a Choque Orgânico – Evolução da Biomassa

Os gráficos das figuras anteriores mostram que por volta do 7º dia ocorreu um choque de carga orgânica, quando a DQO se elevou de 5.000 a 10.000 mgO₂/L, e com isso houve uma elevação da concentração de SSV no reator de 3000 mg/L para 4500 mg/L e a concentração de oxigênio dissolvido diminuiu de 2 a 2,5 mg/L, para um valor de 0,5 mg/L.

Situação diferente ocorreu em período subsequente, quando se conseguiu estabilizar o sistema, com relação alimento/microrganismos (relação A/M) abaixo de 0,2 d⁻¹ e idades de lodo ao redor de 25 dias. Neste período, a eficiência média do sistema em DQO foi de 85%, como pode ser constatado pelo gráfico da figura 33. Este valor é corroborado pelo obtido por Thibault (1988), que concluiu que para efluentes petroquímicos, eram necessárias idades do lodo de 25 a 30 dias para que o sistema pudesse apresentar estabilidade.

Figura 33 – Variação da eficiência de remoção de DQO e da idade do lodo do sistema biológico ao longo do tempo

É de se notar que, devido ao tipo de efluente, existe uma variação importante da concentração de SSV na saída do sistema, por isso a idade do lodo varia mesmo no período de maior estabilidade. Constatou-se, porém, neste período, que as variações não foram prejudiciais ao rendimento do sistema.

O gráfico da figura 34 mostra a relação de SSV na saída do sistema com o IVL ao longo dos dias de operação.

Figura 34 – Variação da concentração de SSV na saída do sistema e do IVL no tanque de aerção ao longo do tempo

Não se obteve uma boa correlação entre os dois parâmetros, entretanto pode-se considerar que durante um período de estabilidade do sistema, com concentrações

de SSV na saída de 50 mg/L, os valores de IVL situaram-se na faixa de 150 a 200 mL/g. Durante alguns períodos, pôde-se notar a ocorrência de desfloculação no lodo o que pode explicar os elevados valores de sólidos em suspensão voláteis na saída, sem alteração no IVL.

O gráfico da figura 35 ilustra um choque de poluente tóxico ao sistema, quando a concentração de sólidos em suspensão voláteis diminuiu por vários dias consecutivos, sem que a concentração de oxigênio dissolvido fosse alterada substancialmente no tanque de aeração.

Figura 35 – Variação da concentração de sólidos em suspensão voláteis e OD no reator biológico submetido a um choque de poluente tóxico

Este evento de carga de choque tóxica prejudicou a qualidade do efluente tratado, já que a $DBO_{5,20}$ passou de 80 a 100 mgO_2/L para 150 a 300 mgO_2/L (Vide gráfico da figura 44 adiante).

Constatou-se que somente a partir do terceiro mês de operação da ETAR piloto e até o sexto mês, com produção da unidade química da indústria regularizada e adequação da relação alimento-microrganismos e idade do lodo do processo biológico, é que se conseguiu uma operação mais estável. Pode-se dizer que neste período o sistema de lodos ativados alcançou o estado estacionário, no que diz respeito ao seu ecossistema, embora ainda estivesse sujeito a choques de carga orgânica e de poluentes tóxicos como demonstrado nos gráficos anteriores.

A Tabela 9 mostra as médias dos valores da taxa de remoção de DQO em três períodos considerados, e conforme a equação (27) da revisão bibliográfica.

Tabela 9 – Variação da taxa de remoção de DQO, K (d^{-1}) em função do tempo de detenção hidráulico no reator biológico

Período	DQO entrada faixa variação (mgO_2/L)	DQO saída faixa variação (mgO_2/L)	TDH(dias)	SSV faixa (mg/L)	K (d^{-1})
1	6800 - 14680	565 – 1150	2,40	3160 - 3440	10,98
2	3745 - 8100	250 – 2045	2,10	3000 - 4040	3,39
3	756 - 9200	15 – 2550	3,80	1460 - 4580	1,53

Os três períodos tiveram as seguintes durações: 4 dias operando com o tempo de detenção hidráulico de 2,4d, 9 dias com TDH = 2,1d e 46 dias com TDH de 3,8 dias.

O período de maior duração foi aquele em que o TRH foi de 3,8dias. Neste período de 46 dias, devido ao sistema ter encontrado o estado estacionário “steady-state”, foi possível o cálculo da constante de remoção de substrato “K” através da equação 27, que é obtida pela integração de equações diferenciais de balanço de massa, considerando-se estado de equilíbrio. Com isso, foi feita uma análise de frequência e percentil, útil para a obtenção de valores de projeto da taxa de remoção de substrato, conforme metodologia exposta no item 3.3.3 deste trabalho e equação (27). A Tabela 10 apresenta os valores de K para cada um dos 46 dias do período, em ordem decrescente.

Tabela 10 – Valores de $K(d^{-1})$, em ordem decrescente, obtidos no período de operação da ETAR piloto com tempo de detenção hidráulico de 3,8 dias

Dias	$K (d^{-1})$	Dias	$K (d^{-1})$
1	28,48	24	1,31
2	21,30	25	1,31
3	10,50	26	1,29
4	7,25	27	1,18
5	6,28	28	1,10
6	5,91	29	0,98
7	5,73	30	0,91
8	5,34	31	0,88
9	4,73	32	0,87
10	3,90	33	0,86
11	3,88	34	0,85
12	3,21	35	0,81
13	3,04	36	0,78
14	3,04	37	0,71
15	3,00	38	0,67
16	2,56	39	0,59
17	2,45	40	0,58
18	2,28	41	0,50
19	2,26	42	0,45
20	2,08	43	0,43
21	1,68	44	0,33
22	1,47	45	0,29
23	1,44	46	0,29

Os gráficos das figuras 36, 37 e 38 mostram a frequência, a frequência relativa e a frequência relativa acumulada dos valores. A frequência relativa acumulada pode ser associada ao conceito de percentil.

Figura 36 – Gráfico de frequência dos valores de $K (d^{-1})$

Figura 37 – Gráfico de frequência relativa dos valores de K (d-1)

Figura 38 – Gráfico de frequência relativa acumulada dos valores de K (d-1)

O gráfico da figura 39 apresenta a curva de percentis dos valores de K (d^{-1}), que indica a probabilidade deste ser menor ou igual a dado valor.

Figura 39 – Estudo de percentil – valores de K (d⁻¹)

O valor de K para o percentil de 50% é de 1,37 d⁻¹ e corresponde ao valor a adotar em projeto para as condições médias de descarga e cargas médias afluentes, conforme equação (27) de Eckenfelder Jr (2000).

Pode-se exemplificar o emprego do valor determinado de K para projeto da seguinte maneira:

S_0 , concentração de DQO do efluente equalizado = 3500 mgO₂/L.

Remoção desejada de 85%, ou seja $S = 525$ mgO₂/L.

$K_{50\%il} = 1,37$ d⁻¹

Equação 26 resolvida para o produto $X_v t$

$$X_v \cdot t = \frac{(S_0 - S) \cdot S_0}{K \cdot S} = 14.414$$

A concentração média de sólidos em suspensão voláteis no reator da ETAR piloto para um período de dois meses foi de 3600 mg/L. Para uma concentração de SSV no tanque de aeração (X_v) igual a este valor, determina-se o tempo de detenção hidráulico de projeto, pela equação anterior igual a 4 dias. Verifica-se então o tempo de detenção hidráulico em que se operou a instalação piloto na prática (3,8 dias) para obtenção da estabilidade do sistema.

Em função dos dados obtidos e apresentados em sua totalidade nos anexos, pode-se verificar que em alguns dias isolados a taxa de remoção de substrato foi estranhamente elevada. Conforme sugerido por Eckenfelder (2000), e mostrado no gráfico da figura 10 deste trabalho (ECKENFELDER, 1992), e ainda conforme levantamento de produtos fabricados/reactores lavados realizado nestes dias houve uma importante contribuição de compostos orgânicos voláteis, o que contribuiu para o aumento da carga orgânica e sua conseqüente remoção por volatilização. Pode-se afirmar, também, que para menores tempos de detenção hidráulicos e idades de lodo, a volatilização é maior, com conseqüente menor biodegradação. O oposto acontece quando se eleva a idade do lodo do sistema e o tempo de detenção hidráulico, aumentando-se assim a remoção por biodegradação (NAMKUNG; RITTMANN, 1987, PETRASEK et al., 1983, KINCANNON et al., 1983).

5.2.2. Período com dosagem de carvão ativado em pó (PAC)

Posteriormente, operou-se o reator biológico da ETAR piloto com adição de CAP, para investigar efeitos benéficos citados em literatura para o processo “PACT”.

A Tabela 11 apresenta o estudo da variação do coeficiente K, e a tabela 12 mostra os valores de DQO de entrada e saída para os dias em que a ETAR piloto operou com CAP.

Tabela 11 – Variação da taxa de remoção de DQO, K (d⁻¹), no período com dosagem de PAC no reator

Dias	DQO entrada (mgO ₂ /L)	DQO saída (mgO ₂ /L)	TDH (dias)	SSV (mg/L)	K (d ⁻¹)
1	3184	464	3,8	1380	3,57
2	3200	335	3,8	2000	3,61
3	2046	231	3,8	2300	1,84
4	2800	245	3,8	2400	3,21
5	2670	250	3,8	2300	2,96
6	3390	380	3,8	2450	2,89
7	3600	410	3,8	2700	2,74
8	3638	669	3,8	2980	1,43
9	2396	520	3,8	3050	0,75
10	2679	370	3,8	2660	1,66

Continua...

Tabela 11 - Conclusão

Dias	DQO entrada (mgO ₂ /L)	DQO saída (mgO ₂ /L)	TDH (dias)	SSV (mg/L)	K (d ⁻¹)
11	2700	371	3,8	3640	1,23
12	2740	280	3,8	3620	1,75
Média	2.920	377	3,8	2.623	2,30
Desv. Padr	486	128	0,0	644	0,97
Máx.	3.638	669	3,8	3.640	3,61

A figura 40 mostra o gráfico da variação da DQO na entrada e na saída do reator da ETAR piloto nos dias em que houve dosagem de PAC.

Figura 40 – Gráfico da variação da DQO de entrada e saída da ETAR piloto no período com dosagem de PAC.

Apesar da variação na entrada, os valores da DQO de saída situaram-se de forma consistente em patamar inferior ao encontrado nos períodos de operação do reator **sem** dosagem de PAC.

Durante o teste com o CAP, utilizou-se uma dosagem de 30 mg/L. Em apenas 3 dias ocorreu um aumento na concentração de SSV no tanque de aeração de 1380 para 2400 mg/L e posteriormente para 3640 mg/L. Isto demonstra claramente a capacidade do carvão ativado de não só promover um suporte para o crescimento dos microrganismos, mas também e principalmente diminuir a toxicidade do meio, aumentando a biodegradação. Este último benefício pode ser comprovado pela estabilidade do sistema e remoções consistentes de matéria orgânica e como já explicado anteriormente, com valores de DQO de saída inferiores às médias obtidas com o reator sem dosagem de PAC.

O aumento da eficiência na remoção de poluentes tóxicos, com a dosagem de CAP, comprova-se não apenas pelo aumento dos SSV, mas também através da avaliação dos laudos de testes de toxicidade crônica realizados com o efluente antes e após o teste com o CAP (conforme Anexo).

Comparando-se o laudo 0876/2006 – CD, proveniente de ensaio realizado antes do início do teste, com o laudo 1170/2006 – CD, teste realizado ao término da operação com CAP, ambos com amostras do conteúdo do tanque de aeração, observa-se uma diminuição da toxicidade: no segundo laudo, os resultados demonstram uma alteração na mortalidade e na reprodução de “Ceriodaphnia Dúbia” apenas nas amostras com concentrações de efluentes acima de 25% enquanto no primeiro laudo, as mesmas alterações já se apresentavam em concentrações de 0,4%. Infelizmente, não foi possível realizar mais bioensaios, pois não se possuía recursos disponíveis.

Apresenta-se, a seguir, a evolução do IVL, Índice Volumétrico do Lodo, durante os dias em que se adicionou CAP no reator piloto. Como pode ser verificado na tabela 12, a adição de carvão ativado em pó melhorou a sedimentabilidade do lodo reduzindo seu volume específico, traduzido por menores valores do IVL (em mL/g).

Tabela 12 – Variação do IVL durante o período com dosagem de PAC no reator piloto

Data	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	TDH (Dias)	SSed (mL/L) 30'	SSed (mL/L) 1h	IVL (mL/g)
	1440	1380	3,8	650	500	451
2	2100	2000	3,8	650	525	310
3	2580	2300	3,8	600	600	233
4	2700	2400	3,8	640	550	237
5	2550	2300	3,8	580	560	227
6	2500	2450	3,8	630	575	252
7	2890	2700	3,8	575	500	199
8	3320	2980	3,8	550	450	166
9	3200	3050	3,8	550	450	172
10	3100	2660	3,8	500	450	161
11	3820	3640	3,8	550	450	144
12	3820	3620	3,8	550	470	144

A tabela 12 indica que com o carvão ativado pôde-se reduzir o IVL de valores entre 300 e 400 mL/g para 144 mL/g, o que está de acordo com a revisão bibliográfica (US FILTER (SIEMENS); ZIMPRO SYSTEMS, 1999).

Pode-se concluir que o processo PACT melhora a aptidão do lodo a sedimentar, traduzida por mais baixos valores do IVL, e que o uso desse recurso traz mais benefícios do que a dosagem de polieletrólito na entrada do decantador secundário, porque para elevadas idades de lodo, o polímero pode ser biodegradado, perdendo sua função de agregação dos flocos biológicos, o que não ocorre com o carvão ativado em pó.

5.2.3. Tabelas resumo e gráficos do período de operação sem dosagem de PAC

As Tabelas 13 e 14 das páginas a seguir resumem os parâmetros operacionais encontrados durante três meses de operação das unidades biológica e físico-química da ETAR piloto.

Tabela 13 – Parâmetros operacionais da etapa biológica da ETAR piloto

	PARÂMETROS											
	AFLUENTE					EFLUENTE				REMOÇÃO		
	Q _{TOTAL}	DQOt	Carga DQOt	DBOt	Carga DBOt	DQOt	Carga DQOt	DBOt	Carga DBOt	DQOt	DBOt	
Mês 1	(L/h)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	%	%	
Méd.mês	70	5.953	10	2.391	4	830	1,3	319	0,5	85	86	
Min.	50	2.462	3	247	0,3	250	-	22	-	61,4	66,1	
Máx.	90	14.680	28	6.168	12	2.045	-	859	-	-	-	
Mês 2	(L/h)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	%	%	
Méd.mês	50	4032	5	1.706	2	874	1,2	345	0,5	79	80	
Mínimo	50	756	1	318	0,4	15	0,02	6	0,007	51,4	55,5	
Máximo	50	9.200	11	4.130	5	5.920	7	2.487	3	-	-	
Mês 3	(L/h)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	%	%	
Méd.mês	50	2.361	3	1.061	1,3	483	0,6	189	0,2	78	80	
Mínimo	50	460	1	193	0,2	80	0,1	34	0,04	14,7	14,7	
Máximo	50	6.200	7	2.605	3	1.772	2	940	1	-	-	
	BIORREATOR		BIORREATOR			LODO RECIRCULAÇÃO			DECANTADOR			
	SST	SSV	CV	A/M	IVL	θ	Q. Rec	SST	SSV	CS	SST	SSV
Mês 1	(mg/L)	(mg/L)	(kg/d.m³)	(1/d)	(mL/g)	dias	%	(mg/L)	(mg/L)	(kg/h.m²)	(mg/L)	(mg/L)
Méd.mês	3658	3407	0,9	0,3	175	52	200	7550	7295	2,3	80	75
Min.	1980	1860	0,07	0,04	136	14	268	1880	3140	1	0	0
Máx.	4380	4040	2,6	0,8	328	405	167	15320	14040	3	360	300
Mês 2	(mg/L)	(mg/L)	(kg/d.m³)	(1/d)	(mL/g)	dias	%	(mg/L)	(mg/L)	(kg/h.m²)	(mg/L)	(mg/L)
Méd.mês	36 66	3312	0,5	0,1	221	34	240	6905	6174	1,9	-	-
Mínimo	1540	1460	0,1	0,03	172	9	240	2640	2360	0,8	-	-
Máximo	5020	4580	1	0,5	390	134	240	24720	21880	2,6	-	-
Mês 3	(mg/L)	(mg/L)	(kg/d.m³)	(1/d)	(mL/g)	dias	%	(mg/L)	(mg/L)	(kg/h.m²)	(mg/L)	(mg/L)
Méd.mês	2867	2477	0,3	0,1	223	35	272	4363	3772	1,5	172	170
Mínimo	2380	2180	0,1	0,06	164	16	240	1440	1400	1,2	60	100
Máximo	4100	2680	0,7	0,3	278	64	300	9680	9000	2,1	340	340

Tabela 14 – Parâmetros operacionais da etapa físico-química da ETAR piloto

	PARÂMETROS										
	AFLUENTE					EFLUENTE				REMOÇÃO	
	Q _{TOTAL}	DQOt	Carga DQOt	DBOt	Carga DBOt	DQOt	Carga DQOt	DBOt	Carga DBOt	DQOt	DBOt
Mês 1	(m³/h)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	%	%
Méd.mês	1,3	8132	254	2485	78	5953	186	2311	72	26,8	7
Mín.	1,3	2583	81	1454	45	2462	77	247	8	1,5	0,9
Máx.	1,3	> 30000	> 936	8569	267	14680	458	6168	193	-	-
Mês 2	(m³/h)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	%	%
Méd.mês	1,3	4886	153	2057	64	3871	121	1706	53	20,8	17
Mínimo	1,3	240	8	101	3,1	756	24	318	10	1	1
Máximo	1,3	29100	908	12227	382	9200	287	4130	129	-	-
Mês 3	(m³/h)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	%	%
Méd.mês	1,3	3644	114	1483	46	2242	79	1062	33	38,5	28
Mínimo	1,3	1620	51	681	21	460	14	193	6	8,7	8,7
Máximo	1,3	6790	212	2853	89	6200	193	2605	81	-	-

	PARÂMETROS			
	AFLUENTE		EFLUENTE	REMOÇÃO
	Q _{TOTAL}	Óleos e graxas	Óleos e graxas	Óleos e graxas
Mês 2	(m³/h)	(mg/L)	(mg/L)	%
Méd.mês	1,3	593	253	57,3
Mín.	1,3	134	78	41,8
Máx.	1,3	1482	597	-

Nota-se a reduzida remoção de DQO no sistema físico-químico, e não obstante, ele se reveste de grande importância no que diz respeito à remoção de toxicidade dos efluentes, como será comprovado nos testes de respirometria discutidos adiante. Certos compostos, presentes nos efluentes da indústria estudada, não são oxidados pelo dicromato de potássio, mas adsorvem no lodo devido à sua hidrofobicidade, como os surfactantes alquil fenólicos polietoxilados ($\log K_{OW}$ do nonilfenol = 4,5) (LANGFORD et al., 2005). Sendo tóxicos (CEPIS, 1999) e como sofrem importante redução no tratamento físico-químico via adsorção nos lodos, é promovida uma redução na toxicidade global dos efluentes na entrada do sistema de lodos ativados.

As figuras 41 a 43 mostram a evolução da $DBO_{5,20}$ no tratamento biológico da ETAR piloto nos três meses de operação.

Figura 41 – Evolução da $DBO_{5,20}$ na etapa biológica no primeiro mês de operação da ETAR piloto

Figura 42 – Evolução da DBO_{5,20} na etapa biológica do segundo mês de operação da ETAR piloto

Figura 43 – Evolução da DBO_{5,20} na etapa biológica no terceiro mês de operação da ETAR piloto

Verificam-se freqüentes choques de carga orgânica biodegradável, com os picos na entrada sendo transmitidos para a saída.

Sendo um dos principais parâmetros indicadores de estabilidade (equilíbrio) do sistema biológico, é importante mostrar-se em gráfico a variação da concentração de SSV em todo o período estudado.

O gráfico da figura 44 demonstra a evolução dos sólidos em suspensão voláteis durante os meses mais representativos dos testes com a ETAR piloto.

Figura 44 – Evolução do SSV no tanque de aerção da etapa biológica do período mais representativo dos testes da ETAR piloto

Nota-se redução importante da concentração de SSV a partir do 130º dia de operação, devido a freqüentes choques de poluentes tóxicos.

Outro parâmetro físico característico da biomassa, importante para o controle do processo de lodos ativados, é o IVL.

O gráfico da figura 45 demonstra a evolução do IVL ao longo do período de operação da ETAR piloto.

Figura 45 – Evolução do IVL no reator biológico da ETAR piloto

Do gráfico da figura 45, depreende-se declínio da aptidão do lodo para sedimentar a partir do 110º dia de operação, por razão dos freqüentes choques de tóxicos que explicaram também o declínio da concentração de SSV no reator (figura 44) e a piora na qualidade do efluente tratado (figura 43).

5.3. RESULTADOS DOS TESTES DE LABORATÓRIO

5.3.1. Resultados dos testes de respirometria e arraste com ar

a) Respirometria

Como descrito no capítulo 4 - Material e Métodos, foram utilizados cinco jarros: o primeiro contendo apenas a biomassa proveniente do reator da ETAR piloto, mas com substratos diversos ainda presentes provenientes do efluente de alimentação do tanque de aeração – este jarro era o padrão para o teste de toxicidade exógena. O segundo jarro continha apenas efluente de ingresso ao tanque de aeração sem biomassa - este jarro foi utilizado para o ensaio de arraste com ar, para a determinação da remoção de DQO exclusivamente por volatilização. O terceiro jarro possuía efluente orgânico da química e biomassa na mesma relação A/M de projeto da ETAR piloto. Em um dos testes, o terceiro jarro continha efluente do físico-químico e biomassa. O quarto jarro com o efluente orgânico da petroquímica e biomassa também na mesma relação A/M de projeto da ETAR piloto e finalmente, o quinto jarro contendo efluente inorgânico e biomassa na mesma relação A/M de projeto da ETAR piloto. Os jarros 3, 4 e 5 foram utilizados para determinação do percentual de inibição das correntes de efluentes industriais ao processo de lodos ativados.

Através de ensaios de respirometria em bancada, constatou-se que os efluentes orgânicos da Petroquímica assim como os efluentes inorgânicos provenientes de purgas de circuitos de resfriamento e unidade de catalisadores, apresentaram percentagens de inibição elevadas à biomassa.

A percentagem de inibição é definida conforme a equação (36) da revisão bibliográfica. O primeiro teste efetuado apresentou os percentuais de inibição conforme tabela 15

Tabela 15 – Resultados do teste nº1 de respirometria em bancada

Água Residuária	TUO padrão Biomassa (mg/L.min)	TUO após adição Água Residuária (mg/L.min)	%Inibição
Efluente do físico-químico		0,66	-1,5
Orgânico Petroquímica	0,65	0,47	27,7
Inorgânico		0,05	92,3

Nota: TUO – taxa de utilização de oxigênio

Conforme demonstrado na Tabela 15, os efluentes inorgânicos apresentaram valores mais baixos da Taxa de Utilização de Oxigênio, portanto foram mais tóxicos à biomassa.

Os seguintes gráficos foram construídos com os resultados obtidos no teste de respirometria nº 1.

Figura 46 – Respirograma da biomassa da ETAR piloto (condição padrão) - teste nº 1

Figura 47 – Respirograma obtido com biomassa da ETAR piloto e Efluente do físico-químico (alimentação do biológico) - teste nº 1

Figura 48 – Respirograma obtido com biomassa da ETAR piloto e Efluente Orgânico Petroquímica - teste nº 1

Figura 49 – Respirograma obtido com biomassa da ETAR piloto e Efluente Inorgânico - teste nº 1

O segundo teste efetuado apresentou os percentuais de inibição conforme tabela 16

Tabela 16 – Resultados do teste nº2 de respirometria em bancada				
Água Residuária	TUO padrão	Biomassa	TOU após adição	%Inibição
	(mg/L.min)		Água Residuária	
			(mg/L.min)	
Orgânico Química			0,13	84,5
Orgânico Petroquímica	0,84		0	100,0
Inorgânico			0,12	85,7

Nota: TUO – taxa de utilização de oxigênio

Os seguintes gráficos foram construídos com os resultados do teste de respirometria nº 2.

Figura 50 – Respirograma da biomassa da ETAR piloto (condição padrão) – teste nº 2

Figura 51 – Respirograma obtido com a biomassa da ETAR piloto e o Efluente Orgânico Química - teste nº 2

Figura 52 – Respirograma obtido com a biomassa da ETAR piloto e o Efluente Orgânico Petroquímica - teste nº 2

Figura 53 – Respirograma obtido com a biomassa da ETAR piloto e o Efluente Inorgânico - teste nº 2

Através do estudo de toxicidade com o emprego da respirometria, concluiu-se que as diferentes águas residuárias da indústria estudada representam inibição, em menor ou maior percentual, à biomassa. Desta forma, para o tratamento das águas residuárias:

- ✓ Pode-se estabelecer, com o emprego de um respirômetro em linha, qual é o percentual de inibição aceitável, acima do qual, obrigatoriamente o afluente ao tanque de aeração teria que ser desviado para um tanque de contenção.
- ✓ O tratamento físico-químico por coagulação/floculação/flotação é um importante redutor de toxicidade (através do mecanismo de adsorção e precipitação/co-precipitação de compostos tóxicos), uma vez que os ensaios de toxicidade à biomassa realizados referem-se aos efluentes brutos e a unidade biológica da ETAR piloto operou satisfatoriamente, removendo parcela significativa da DQO.
- ✓ Pode-se estudar a segregação de correntes comprovadamente tóxicas para encaminhamento a pré-tratamentos específicos.

b) Arraste com Ar

Da mesma forma, através de ensaios de bancada, pôde-se constatar remoções expressivas de até 77 % da DQO, através de simples aeração das amostras dos efluentes da entrada da equalização, sem biomassa presente, durante um tempo igual ao tempo de detenção hidráulico do tanque de aeração (jarro nº2), remoção esta ocorrida fisicamente através do mecanismo de volatilização ou arraste com ar. Não se pôde determinar na operação da instalação piloto, as parcelas de remoção da carga orgânica individualmente por arraste com ar e por biodegradação, pois para isso o tanque de aeração da ETAR piloto deveria ser coberto, com adsorção dos COVs em fase sólida para posterior dessorção e análise por cromatografia.

De toda forma, devido à importante contribuição deste mecanismo de remoção da carga orgânica, conclui-se que a eficiência global do sistema biológico não é somente função da biodegradação: o arraste com ar dos compostos orgânicos voláteis representa também um potencial problema ambiental e de saúde ocupacional.

Seguem, na Tabela 17, alguns dos resultados obtidos durante os testes de arraste com ar.

Tabela 17 – Resultados dos testes de arraste com ar em bancada			
Ensaio	DQO inicial mgO₂/L	DQO final mgO₂/L	Remoção de DQO (%)
1	4380	2300	47,5
2	4100	920	77,6
3	3840	1924	49,9

5.3.2. Resultados dos testes de adsorção em carvão ativado em pó (CAP)

Os ensaios de adsorção foram divididos em duas etapas: ensaios qualitativos, com três tipos de CAP, objetivando definir qual teria o melhor desempenho. Nesta primeira etapa, também foi testado um segundo adsorvente: o próprio lodo ativado. Na segunda etapa, avaliou-se a capacidade de adsorção (teste quantitativo), com

diferentes dosagens do melhor CAP. Com isso, foi possível a confecção de uma isoterma.

Tabela 18 – Testes qualitativos de adsorção em CAP

Amostras	Composição da amostra	Adsorventes adicionados	Tipo de CAP (200mg/L)	DQO _{inicial} (mgO ₂ /L)	DQO _{final} (mgO ₂ /L)	Remoção (%)
Inicial	Efluente		-	5546	-	-
1	Efluente + Lodo	Lodo	-	3090	1791	42,0
2	Efluente + CAP	CAP	K Super	5546	3711	33,1
3	Efluente + Lodo + CAP	Lodo + CAP	K Super	3090	1706	44,8
4	Efluente + CAP	CAP	G	5546	3654	34,1
5	Efluente + Lodo + CAP	Lodo + CAP	G	3090	1734	43,9
6	Efluente + CAP	CAP	WPX	5546	3600	35,1
7	Efluente + Lodo + CAP	Lodo + CAP	WPX	3090	1706	44,8

Os ensaios de capacidade de adsorção em bancada mostraram remoções de DQO de até 35% por simples adsorção dos poluentes da água residuária no carvão ativado em pó. Esta remoção foi de até 45% com os dois adsorventes: biomassa(lodo) e carvão (CAP). O carvão mineral importado CAP WPX foi o que apresentou os melhores resultados. Devido à dificuldade de obtenção, foi utilizado na operação da unidade piloto, o carvão vegetal nacional K Super, que se mostrou também eficiente.

Com os resultados da segunda etapa do teste de adsorção, elaborou-se a tabela 19:

Tabela 19 – Testes Quantitativos de adsorção em CAP – Carvão WPX

Amostras	CAP mg/L	DQO _{inicial} mgO ₂ /L	DQO _{final} mgO ₂ /L	DQO _{remov} mgO ₂ /L	Remoção %
1	28,5	1812	1276	536	29,6
2	52,0	1812	1232	580	32,0
3	102,0	1812	1205	607	33,5
4	154,0	1812	1202	610	33,7
5	249,5	1812	1160	652	36,0
6	352,5	1812	1095	717	39,6

Com os dados da tabela 19, foi calculada a quantidade de DQO adsorvida por massa de carvão ativado em pó e tal resultado foi plotado em função da DQO final (Figura 54).

Figura 54 – Isoterma de equilíbrio para a água residuária tratada com carvão ativado em pó

Segundo Giles et al (1973), a isoterma mostrada na figura 54 é classificada como do tipo S (Sigmoidal Shaped): o carvão apresenta uma capacidade de adsorção muito baixa de matéria orgânica (medida como DQO) no início, aumentando à medida que o número de moléculas adsorvidas cresce.

5.3.3. Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação

Segue, na Tabela 20, os melhores resultados obtidos em cada um dos ensaios, em termos de pH e dosagens de cloreto férrico.

Tabela 20 – Resultados dos testes de coagulação/floculação/sedimentação

Ensaio	pH	FeCl ₃ (mg/L)	Polímero (mg/L)	% Remoção DQO
1	9,18	106,4	0,5	18,9
2	10,08	159,6	0,5	32,0
3	9,94	26,6	0,5	26,8
4	8,07	53,2	0,5	26,6
5	7,47	53,2	0,5	62,0
6	9,25	159,6	0,5	49,9

Os gráficos, que mostram as concentrações de DQO remanescentes (sobrenadantes dos testes de jarros) em função do pH de coagulação e da dosagem de cloreto férrico, são os seguintes (figuras 55 a 60):

Figura 57 - Diagrama de concentrações de DQO remanescentes em função de pHs e dosagem de coagulante – Ensaio 3

Figura 58 - Diagrama de concentrações de DQO remanescentes em função de pHs e dosagem de coagulante – Ensaio 4

Figura 59 - Diagrama de concentrações de DQO remanescentes em função de pHs e dosagem de coagulante – Ensaio 5

Figura 60 - Diagrama de concentrações de DQO remanescentes em função de pHs e dosagem de coagulante – Ensaio 6

Nos ensaios de jarros, obtiveram-se remoções expressivas de até 62 % de DQO. Estes testes varreram uma faixa importante de pH e dosagens de coagulantes. Verificou-se, por diversas vezes, eficiências de remoção de DQO elevadas em valores de pH altos, da ordem de 9,0, com dosagens compatíveis a um sistema de tratamento de águas residuárias industriais, ou seja, de 100 a 200 mgFeCl₃/L. Pode-se, com uma análise mais acurada da comparação das eficiências de remoção de DQO com os produtos fabricados/lavados no dia, fazer uma analogia do produto com o par “pH - dosagem de coagulante” ótimo.

Os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo com a revisão bibliográfica (KIEWIET et al, 1997; KELLER et al., 2003; LANGFORD et al., 2005): os surfactantes polietoxilados têm expressivos valores de logK_{OW}, ou seja, são fortemente adsorvidos em material particulado e portanto, a eficiência de remoção no tratamento físico-químico é elevada.

5.4. RESULTADOS DO ESTUDO DA EQUALIZAÇÃO

Conforme metodologia descrita no item 4.6 e teoria apresentada no item 3.2, foram retiradas alíquotas, a cada 2 horas, da entrada e da saída do tanque de equalização da ETAR Piloto, durante 23 dias, de modo a determinar o tempo de detenção hidráulico necessário para que não houvesse variações na saída superiores a 10, 20 e 30% em relação à média dos valores de entrada, com 95% de probabilidade.

Na tabela 21, a seguir, são mostrados os resultados das determinações de DQO na entrada do tanque de equalização no período mencionado.

Tabela 21 – Valores de DQO da entrada do tanque de equalização da ETAR Piloto

DATA	02.08	03.08	04.08	05.08	06.08	07.08	08.08	09.08
HORA	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO
01:00		5350	4300		4900	8250	2450	2600
03:00		5620	5300		7200	3330	7300	1920
05:00		5300	8400		6500	7000	9680	3550
07:00		4400	6000		7400	5000	15000	2500
09:00		4900	6200		7400	5900	15000	15000
11:00		6400	10400		8350	8300	15000	15000
13:00		1000	4390		8750	7150	15000	10200
15:00	5680	4200	5280		7250	8200	15000	2700
17:00	4950	5390	5600	15000	5450	7940	13800	1300
19:00	5620	5900		10000	7150	7180	11500	13450
21:00	5350	9800		15000	5950	10950	4650	2500
23:00	4800	6150		3630	6750	10840	10150	11600

Tabela 21 – Valores de DQO da entrada do tanque de equalização da ETAR Piloto (continua..)

DATA	10.08	11.08	12.08	13.08	14.08	15.08	16.08	17.08
HORA	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO
01:00	1.450	5.750	5.000	4.300	4.200	5.000	12.200	4.200
03:00	1.550	3.520	2.250	6.400	5.050	4.850	9.600	3.100
05:00	13.200	2.300	2.750	6.250	4.550	5.900	9.200	6.150
07:00	2.600	3.310	3.000	5.300	5.100	4.800	6.500	4.950
09:00	3.260	5.200	3.750	4.750	4.450	3.450	6.750	3.150
11:00	3.550	4.500	1.900	2.550	4.150	4.100	8.500	3.850
13:00	9.100	4.150	2.800	5.300	5.400	6.850	6.750	8.700
15:00		4.600	5.500	4.750	7.750	5.650	8.400	8.850
17:00	8.400	2.850	6.450	5.510	5.400	6.600	2.600	11.500
19:00	7.900	2.450	6.430	4.350	6.300	26.500	7.600	5.200
21:00	2.400	4.750	5.000	4.900	5.500	22.300	8.100	3.150
23:00	5.690	4.450	5.250	5.950	5.900	7.700	3.500	4.150

Tabela 21 – Valores de DQO da entrada do tanque de equalização da ETAR Piloto (continua..)

DATA	18.08	19.08	20.08	21.08	22.08	23.08	24.08
HORA	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO
01:00	5.000	10.750	7.000	7.000	6.000		6.100
03:00	27.000	10.700	3.000	10.000	8.200		5.400
05:00	8.000	10.700	3.500	9.000	5.000		9.600
07:00	22.200	9.500	3.200	9.200	15.000		5.500
09:00	22.800		5.100	8.850	9.600		6.400
11:00	25.000		4.900	7.700	7.800		8.050
13:00	21.100	7.650	6.350	7.700	5.700	12.000	8.350
15:00	27.000	4.500	7.500	7.750	7.600	6.600	4.000
17:00	11.200	1.150	6.500	7.150	10.100	4.900	4.500
19:00	9.500	8.850	6.200	7.450	10.600	3.000	4.350
21:00	14.000	4.900	5.100	5.390		4.500	9.950
23:00	13.750	7.950	6.500	5.500		6.150	17.850

O gráfico da figura 61 ilustra as variações da DQO na entrada do tanque de equalização da ETAR Piloto no período estudado e o relativo abatimento nos picos.

Aplicando-se as equações (7) e (8), apresentadas no capítulo 3.2 deste trabalho, quais sejam:

$$TDH = \frac{\Delta}{2} \cdot \left(\frac{S_i}{S_e} \right)^2 \quad (7)$$

Onde:

TDH..... tempo de retenção necessário, h

Δ Intervalo de tempo entre as análises da entrada

S_i desvio padrão dos valores de entrada

S_e desvio padrão dos valores de saída(*)

S_i^2 variância dos valores de entrada

S_e^2 variância dos valores de saída (*)

e também,

$$S_e = \left(\frac{X_{\max} - X_{\text{med}}}{P} \right) \quad (8)$$

Obtêm os tempos de detenção hidráulicos necessários para não haver variações na saída superiores a 10, 20 e 30% em relação à média dos valores de entrada, com 95% de probabilidade.

A tabela 22 resume estas determinações:

Tabela 22 – Cálculo do tempo de detenção hidráulico necessário para o tanque de equalização

Variação admitida %	X_{méd} mg/l	X_{máx} mg/l	Si	Si²	Se	Se²	TDH Horas
10	7187	7905	4464	19929260	435,6	189731	105
20	7187	8624	4464	19929260	871,2	758924	26
30	7187	9343	4464	19929260	1306,7	1707579	12

Determinou-se pelo estudo teórico, um tempo de equalização necessário de aproximadamente 26 horas para que não houvesse uma variação na saída superior a 20% da média dos valores de entrada. A variação de 20% é aceitável para um

sistema biológico de lodos ativados à jusante. Promovendo-se um cálculo inverso, ou seja, com o tempo de retenção real de 15,4 horas (item 4.2 deste trabalho), chega-se a uma variação de 26% em relação à média dos valores de entrada. Como as variações máximas foram na realidade bem superiores a este percentual (conforme Tabela 23), conclui-se que fatores, como a característica hidráulica do reator, influem no processo de equalização. A mistura no tanque de equalização deve ser otimizada no sentido de aproximar-se de um reator de mistura completa.

A tabela 23 mostra resumidamente os valores obtidos referentes à etapa de equalização da unidade piloto durante os meses 1,2 e 3 de operação.

Tabela 23 – Resultados de DQO na entrada e na saída da unidade de equalização da ETAR Piloto

Parâmetros	TANQUE DE EQUALIZAÇÃO								
	AFLUENTE					EFLUENTE			
	Q _{TOTAL}	DQOt	Carga DQOt	DBOt	Carga DBOt	DQOt	Carga DQOt	DBOt	Carga DBOt
set/05	(m ³ /h)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)
Méd.mês	1,3	8674	271	1335	41,6	8133	253,7	2221	69,3
Mín.	1,3	2000	62	18	0,6	2583	80,6	18	0,6
Máx.	1,3	>30000	936	2721	84,9	>30000	936	8569	267,4
out.t/05	(m ³ /h)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)
Méd.mês	1,3	4686	146	1568	49	5124	160	1590	50
Mínimo	1,3	868	27	1026	32	240	7	1105	34
Máximo	1,3	24400	761	2622	82	29100	908	3222	101
nov.t/05	(m ³ /h)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)	(mg/L)	(Kg/d)
Méd.mês	1,3	3811	119	1994	62	3644	114	1289	40
Mínimo	1,3	1086	34	1501	47	1620	51	1050	33
Máximo	1,3	7460	233	3162	99	6790	212	1402	44

Cabe destacar uma vez mais que a característica hidráulica do reator desempenha um papel fundamental na equalização. É muito provável ter ocorrido curto-circuito no tanque que assim não se comportou como um reator de mistura completa.

Figura 61 – Gráfico da variação da DQO na entrada e saída da equalização da ETAR Piloto

6. CONCLUSÕES

As conclusões deste trabalho são:

6.1. EQUALIZAÇÃO:

- ✓ A grande variação qualitativa e quantitativa do efluente bruto gerado pela Indústria estudada requer uma equalização/homogeneização eficiente em mistura para evitar curtos-circuitos e com tempo de detenção hidráulico importante para abatimento dos picos de concentração. Do ponto de vista técnico, processual, é necessário contar com esta unidade com volume adequado, de modo a prevenir acidentes como lavagem de biomassa no tratamento biológico à jusante, que podem ocorrer quando se opera o sistema biológico com valores inadequados de idades de lodo, tempos de detenção hidráulico, taxas de crescimento específicas e concentrações de substrato de entrada e saída.
- ✓ O maior responsável por esta variação de qualidade é o processo da unidade química, cujo efluente é proveniente de lavagens de tanques e reatores, que tem seu regime de trabalho por batelada, conforme programação efetuada com base em demanda de mercado.
- ✓ As variações de concentração acarretam regimes transitórios no sistema biológico, sendo que os picos na entrada são transmitidos à saída. Como característica do sistema de tratamento de águas residuárias contendo poluentes tóxicos e inibidores, quando estas concentrações excedem um valor crítico, ocorre um processo de lavagem do biorreator com completo insucesso do tratamento. Portanto, após se estabelecer a concentração de substrato máxima de projeto na entrada do sistema biológico, segundo as técnicas mostradas neste trabalho, o controle operacional deve seguir regras rígidas quanto ao desvio do afluente para tanque de contenção ou de emergência.
- ✓ De acordo com o estudo efetuado, recomenda-se um tempo de detenção mínimo de equalização de 31 horas para que não haja uma variação na saída

superior a 20% da média dos valores de entrada. Este valor corresponde ao valor teórico encontrado no estudo e mostrado na tabela 21, majorado de um coeficiente de segurança de 20%.

6.2. SISTEMA DE TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO:

- ✓ Certos compostos presentes nas águas residuárias da indústria estudada não exercem Demanda Química de Oxigênio, por não serem oxidados pelo dicromato de potássio, mas adsorvem no lodo primário, devido à sua hidrofobicidade, como os surfactantes alquil fenólicos polietoxilados. Apesar da reduzida eficiência de remoção de DQO obtida com a unidade físico-química da instalação piloto (20 a 30%), constatou-se que este processo é essencial para o tratamento da água residuária da indústria estudada pela redução de sua toxicidade. Esta característica foi comprovada através dos testes de respirometria em bancada. Destaca-se que a dosagem de coagulante e o pH ótimos variam conforme a característica do despejo e por esta razão, é necessário realizar teste de jarros diariamente para definir estas variáveis.

6.3. SISTEMA BIOLÓGICO:

- ✓ Existe uma remoção significativa de DQO do efluente bruto gerado na indústria, não apenas por biodegradação, mas também por via abiótica, pelos mecanismos de arraste com ar e adsorção. Os testes de bancada evidenciaram remoções de DQO por arraste com ar entre 47 e 77 % e por adsorção no lodo biológico de 42%.
- ✓ Apesar dos constantes choques de carga orgânica e de poluentes tóxicos, conseguiu-se atingir o estado estacionário do sistema biológico, com variações máximas da concentração de sólidos em suspensão voláteis entre 20 e 30%. Neste período, a idade do lodo situou-se em torno de 25 a 30 dias e o tempo de detenção hidráulico foi de 3,8 dias. A eficiência média de remoção de DQO neste período foi de 86%. Pode-se concluir que existem compostos biorefratários, que somente podem ser removidos com “idade do lodo” superior a 25 dias. O sistema biológico da unidade piloto demonstrou instabilidade quando se operou com tempos de detenção hidráulicos menores que 3,8 dias,

com fuga importante de sólidos em suspensão com o efluente tratado e queda na remoção de carga orgânica de 86% para 40% em DQO.

- ✓ Devido às características de variabilidade de composição da água residuária da indústria estudada, é impraticável a determinação de valores numéricos para as constantes biocinéticas e há necessidade de se recorrer a modelos dinâmicos para prever a qualidade do efluente tratado quando compostos de características tóxicas ou inibidoras são descarregados em batelada na estação de tratamento.
- ✓ Os resultados dos testes com a unidade piloto demonstraram que a utilização de carvão ativado em pó (CAP) produz resultados satisfatórios, comprovando a redução de poluentes tóxicos da água residuária e refletindo em uma significativa melhora na biodegradabilidade do efluente, com aumento da concentração de sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração (de 1380 mg/L para 3820 mg/L) e aumento da eficiência de remoção de DQO de 80% para 90%, para o mesmo tempo de detenção hidráulico, e sobretudo a produção de um efluente tratado com menor concentração residual de DQO (de 600 a 3200 mgO₂/L para o sistema **sem** CAP, para 300 a 600 mgO₂/L para o sistema **com** CAP). Outra vantagem da utilização do processo é a diminuição da toxicidade final refratária da água residuária.
- ✓ Uma característica do lodo ativado gerado no tratamento da água residuária estudada é IVL alto. A adição de CAP favoreceu a diminuição do IVL e melhorou a sedimentabilidade do lodo.
- ✓ Pode-se concluir também que o sistema de tratamento atendeu a legislação atual do Estado de São Paulo, com uma remoção média de 80% da DBO₅.

7. RECOMENDAÇÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

- ✓ Pôde-se aprender da bibliografia consultada que 60 a 65% de todos os compostos nonilfenólicos introduzidos em uma estação de tratamento de esgotos municipal são descarregados no meio ambiente, seja no efluente tratado, seja nos lodos desaguados. Desta afirmação decorre a necessidade da realização de pesquisas sobre estratégias efetivas para a remoção destes poluentes, de um lado da fase líquida, de modo a diminuir a toxicidade refratária dos efluentes tratados lançados nos rios, e de outro, da fase sólida para minimizar os efeitos negativos dos biossólidos no ambiente. Para ambas as pesquisas, são necessárias análises de surfactantes nonilfenólicos polietoxilados, por cromatografia.

A pesquisa de remoção desses compostos dos lodos (biossólidos), deve investigar processos como compostagem, condicionamento com cloreto férrico e cal (para dessorção do composto em elevado pH) e incineração.

Para a remoção dos compostos da fase líquida recomenda-se estudar primeiramente o processo PACT, discutido neste trabalho, e posteriormente, processos de oxidação química dos efluentes já tratados biologicamente. Destaca-se a importância de um maior rigor na legislação no que se refere à emissão de efluentes por indústrias que utilizam surfactantes nonilfenólicos polietoxilados, objetivando maior controle da toxicidade que seus efluentes tratados representam ao meio ambiente. O mesmo pode-se dizer de compostos como os éteres glicólicos, que conforme literatura estudada são conhecidos por produzir metabólitos tóxicos durante a biodegradação. Para futuras pesquisas, recomenda-se a elaboração de ensaios de toxicidade crônica após os tratamentos sugeridos.

- ✓ Recomenda-se para futuras pesquisas envolvendo águas residuárias similares, o emprego de modelos dinâmicos como os Bruce Rittmann e colaboradores (RITTMANN et al, 2003), para a determinação das taxas de remoção de poluentes específicos pelos diversos mecanismos de sorção, biodegradação e volatilização. O emprego de traçadores para a

caracterização do comportamento hidráulico dos reatores biológicos e de equalização se faz necessário.

- ✓ Apesar dos benefícios que puderam ser constatados com o emprego do carvão ativado em pó para tratamento dos efluentes da indústria estudada, os seguintes pontos não puderam ser verificados em função do curto espaço de tempo dos testes com CAP, e são recomendados como objeto de futuras pesquisas:
 - Aumento da produção de lodo. O sistema de manuseio de lodo deve ser dimensionado para tal.
 - Energia necessária para mistura, verificação da necessidade de misturadores de fundo.
 - Risco de abrasão em equipamentos e estruturas em função das características do carvão em pó.
- ✓ Para a análise da tratabilidade de efluentes submetidos a constantes cargas de choque e para a correta operação do sistema de lodos ativados, com a determinação da necessidade de desvios para um tanque de contenção, é necessário o emprego de respirômetros e analisadores de carga orgânica em linha; por este motivo, recomenda-se o seu emprego em futuras pesquisas em plantas piloto do mesmo tipo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHEL, M., GIGER, W., KOCH, M. **Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment – I. Occurrence and Transformation in Sewage Treatment.** Water Research, Vol.28, nº 5, pp.1131-1142, 1994.

AHEL, M., GIGER, W., SCHAFFNER, C. **Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment – II. Occurrence and Transformation in Rivers.** Water Research, Vol.28, nº 5, pp.1143-1152, 1994.

ARBUCKLE, B., KENNEDY, M. S. **Activated Sludge Response to a Parachlorophenol Transient.** Journal Water Pollution Federation, Volume 61, number 4 pp. 476-480.

BRAMBILLA, A. M., CALVOSA, L., MONTEVERDI, A. **Ozone Oxidation of Polyethoxylated Alcohols.** Water Research, Vol 27 (1993), pág. 1313-1322.

BRAND, N., MAILHOT, G., BOLTE, M. **The Interaction “Light, Fe(III)” as a tool for pollutant removal in aqueous solution: degradation of alcohol ethoxylates.** Chemosphere, Vol.40 (2000), pág. 395-401.

BRENNER, A. **New Concepts in Industrial Wastewater Management.** Environ Engg and Policy 1 (1999), 217-222.

BYERS, W. D. **Air Stripping Technology.** Innovative Hazardous Waste Treatment Technology Series Physical Chemical Process. Edited by Harry M. Freeman Vol.2.Technomic Publishing Company, Inc.,pp.19-31.

BYRNS, G. **The fate of Xenobiotic Organic Compounds in Wastewater Treatment Plants.** Water Research, Vol 35 (2001), pp. 2523-2533.

CANADÁ. Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. **Nonylphenol and its Ethoxylates.** Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001.

CARVALHO, G. et al. **Modelling of activated sludge acclimatization to a non-ionic surfactant**. Water Science and Technology Vol 43 nº 7 pp 9-17, 2001.

CEPIS. CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERIA SANITÁRIA Y CIÊNCIAS DEL AMBIENTE. **Manual de Evaluacion y Manejo de Sustâncias Tóxicas em Águas Superficiais**. Seccion 6. Control de Sustancias Toxicas, 1988.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**, Lewis Publishers, 1999. ISBN 1-56670-333-6.

COX, C. **Nonylphenol and Related Chemicals**. Journal of Pesticide Reform, Spring 1996, Vol. 16, nº 1 (corrected 4/2003).

DEY, A., THOMAS, G., KEKRE, K. A., GUIHE, T. **The Effect of SFR(Service Flowrate) on the Removal of THMs from Municipal Water by GAC Filter**. Ultrapure Water Magazine, March 2001.

ECKENFELDER JR., W.W., **Activated Sludge Process Design and Control : Theory and Practice**. Water Quality Management Library, Volume 1, Technomic Publishing Company, 1992. ISBN 87762-889-0.

ECKENFELDER JR., W.W., **Industrial Water Pollution Control**. Third edition .The Mc-Graw Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering. 2000. ISBN 0-07-039364-8.

EKER, S., KARGI, F. **Hydraulic Residence Time Effects on Performance of an Activated Sludge Unit Treating Wastewater Containing Dichlorophenol**. Water Environment Research, Vol 78, number 7 , july 2006, pág. 686-690.

ERICKSON, D. C. et al, **Treatment of a Complex Liquid Matrix Using Powdered Activated Carbon Treatment**. Applied Biotechnology for site remediation, Vol 65, number 11, 1995.

EUROPEAN COMMISSION, Integrated Pollution Prevention and Control, **“Reference Document on Best Available Techniques in Common Wastewater and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector”**, Chapters 1 to 4. February 2002.

FISCHER, A., HAHN, C. **Biotic and Abiotic Degradation Behaviour of Ethylene Glycol Monomethyl Ether (EGME).** Water Research, Vol 39(2005), pág. 2002-2007.

FORD, D. L. **Toxicity Reduction, Evaluation and Control.** Water Quality Management Library, Volume 3, Technomic Publishing Company, 1992. ISBN 87762-905-6.

GALIL, N., REBHUN, M. **PAC Biotreatment of Hazardous Compounds from an Integrated Oil Refinery.** 43rd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1989, Lewis Publishers, pág. 19-28.

GALLEGO, J. P. et al. **The Use of Wet Oxidation and PACT® for the Treatment of Propylene Oxide/Styrene Monomer(PO/SM) Industrial Wastewaters at the Repsol PO/SM Plant in Tarragona, Spain.** In: Chisa 2002, Praha, The Czech Republic, August 25-29, 2002.

GAUDY Jr., A. F., EKAMBARAN, A., ROZICH, A. F. **A Respirometric Method for Biokinetic Characterization of Toxic Wastes.** 43rd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1989, Lewis Publishers, pág. 35-44.

GAUDY Jr., A. F., EKAMBARAN, A., ROZICH, A.F., COLVIN, R.J. **Comparison of Respirometric Methods for Determination of Biokinetic Constants for Toxic and Non Toxic Wastes.** 44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1990, Lewis Publishers, pág. 393-403.

GERALD J. O'B. **Estimation of the removal of organic priority pollutants by the powdered activated carbon treatment process.** Water Environment Research, Vol 64, pág. 877, 1992.

GILES, C. H. et al. **A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. Part I Theoretical.** Journal of Colloid and Interface Science, Vol.47, N° 3, pág. 755 – 765, 1974.

GILES, C. H. et al. **A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. Part II Experimental Interpretation.** Journal of Colloid and Interface Science, Vol.47, N° 3, pág. 766 – 778, 1974.

GODREJ, A. N, SHERRARD, J. H. **Kinetics and Stoichiometry of Activated Sludge Treatment of a Toxic Organic Wastewater.** Journal Water Pollution Federation, Volume 60, number 2 pp. 221-225.

GUTIÉRREZ, M., ETXEBARRIA, J., DE LAS FUENTES, L. **Evaluation of Wastewater Toxicity: Comparative Study Between Microtox® and Activated Sludge Oxygen Uptake Inhibition.** Water Research, Vol 36, pág. 919-924, 2002.

HAAS, C. N., VAMOS, R. J. **Hazardous and Industrial Waste Treatment.** Prentice-Hall, Inc. 1995. ISBN 0-13-123472-2.

IVASHECHKIN, P. F., CORVINI, X., DOHMANN, M. **Behaviour of Endocrine Disrupting Chemicals During the Treatment of Municipal Sewage Sludge.** Water Science and Technology, Vol 50,nº 5, pp 133-140.

IWA Task Group on Respirometry in Control of the Activated Sludge Process: **Respirometry in Control of the Activated Sludge Process: Benchmarking Control Strategies.** IWA Scientific and Technical Report nº 11, IWA Publishing, 2002.

JONES, R. M. et al, **Simulation for Optimization of a Biological Wastewater Treatment Process at a Petrochemical Plant.** 49th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1994, Lewis Publishers, pág. 737-744.

KENNEDY, K. J., GRAHAM, B., DROSTE, R. L., FERNANDES, L., NARBAITZ, R. **Microtox™ and Ceriodaphnia Dúbia Toxicity of BKME with powdered activated carbon treatment™.** Water SA, Vol. 26, nº 2, april 2000, p. 205-216.

KIEWIET, A. T., PARSONS, J.R., GOVERS, H. A. J. **Prediction of the Fate of Alcohol Ethoxylates in Sewage Treatment Plants.** Chemosphere, Vol 34, nº 8,1997, pp.1795-1801.

KINCANNON, D. F.; STOVER, E. L.; NICHOLS, V.; MEDLEY, D. Removal mechanisms for toxic priority pollutants. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 55, n. 2, p. 157-63, 1983.

KITTIKUL, P. et al. **Study of High Water Temperature Effects On Air Stripping of Volatile and Slightly Volatile Organics from Water.** 44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1990, Lewis Publishers, pág. 435-451.

KRIST GERNAEY, A. et al. **Activated Sludge Monitoring with Combined Respirometric-Titrimetric Measurements.** Water Research, Vol 35, N° 5, pp. 1280-1294, 2001.

LABOCHA, M. et al. **Oxygen and VOC Mass Transfer at Clarifier Weirs.** 49th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1994, Lewis Publishers, pág. 401-410.

LAGREGA, M. D., BUCKINGHAM, P. **Hazardous Waste Management.** McGraw Hill Series, 2000

LANGFORD, K. H., SCRIMSHAW, M. D., BIRKETT, J. W., LESTER, J. N. **Degradation of Nonylphenolic Surfactants in Activated Sludge Batch Tests.** Water Research, Vol 39 (2005), pág. 870-876.

MAIER, W. **Kinetics-Dynamics of Biodegradation of Potentially Toxic Organic Chemicals.** 43rd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1989, Lewis Publishers, pág. 257-265.

MANZIONE, M. A. et al. **Meeting Stringent Metals Removal Requirements With Iron Adsorption/Coprecipitation.** 44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1990, Lewis Publishers, pág. 335-342.

MARQUEZ, M. C., COSTA, C. **Biomass Concentration in PACT Process.** Water Research, Vol 30 (1996), pág. 2079-2085.

MARQUEZ, M. C., COSTA, C. **Kinetics of the PACT Process.** Water Research, Vol 32, N° 1 (1998), pág. 107-114.

MEIDL, J. A. et al. **The Challenges of Treating a Complex Pharmaceutical Wastewater.** In: WEFTEC 03, 76th Annual Technical Exhibition and Conference, Los Angeles, CA, USA, 2003.

MEIDL, J. A. **PACT Systems for Industrial Wastewater Treatment.** Innovative Hazardous Waste Treatment Technology Series Physical Chemical Process. Edited by Harry M. Freeman Vol.2. Technomic Publishing Company, Inc., pp. 177-191.

MEIDL, J. A. **Responding to Changing Conditions: How Powdered Activated Carbon Systems Can Provide The Operational Flexibility Necessary to Treat Contaminated Groundwater and Industrial Wastes.** American Carbon Society, Vol 35,nº 9,1997,pp.1207-1216.

MEIDL, J. A. **Use of the PACT System to Treat Industrial Wastewaters for Direct Discharge or Reuse.** In: Jubilee XX Conference of Science & Technology, City of Katowice, Poland, 1999.

MELCER, H. et al, **Activated Sludge Process Response to Variable Inputs of Volatile Organic Contaminants.** Water Science and Technologies, Vol.23, Kyoto, pp.357-365, 1991.

METCALF & EDDY INC. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4th Edition.** The Mc-Graw Hill Series in Civil and Environmental Engineering. 2003. ISBN 0-07-041878-0.

MOMANI, F., SANS, C., CONTRERAS, S., ESPLUGAS, S. **Degradation of 2,4-Dichlorophenol by Combining Photo-Assisted Fenton Reaction and Biological Treatment.** Water Environment Research, Vol 78, number 6 , june 2006, pp. 590-597.

MORITA, D. M. **Tratabilidade de Águas Residuárias Contendo Poluentes Perigosos. Estudo de Caso.** Tese de Doutorado. Escola Politécnica: Universidade de São Paulo. São Paulo, 1993.

MORRIS, J. W., TOZER, H. G., ADAMS, L. A. B. **The Influence of Operational Conditions on the Variability of Activated Sludge Settling Characteristics at Functioning Treatment Plants.** 43rd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1989, Lewis Publishers, pág. 313-325.

NAMKUNG, E.; RITTMANN, B. E. **Estimating volatile organic compound emissions from publicly owned treatment works.** Journal Water Pollution Control Federation, v. 59, n. 7, p. 670-8, 1987.

O' BRIEN, G. J. et al. **Comparison of Carbon Columns and the PACT Process for Priority Pollutant Removal.** 44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1990, Lewis Publishers, pág. 325-334.

O'BRIEN, G. J., TEATHER, E. W. **A Dynamic Model for Predicting Effluent Concentrations of Organic Priority Pollutants from an Industrial Wastewater Treatment Plant.** Water Environment Research, Vol 67, pág. 935-942, 1995.

OBAYASHI, A. W. et al. **Comparison of PACT Process to Coupled Physical/Chemical Biological Treatment.** 44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1990, Lewis Publishers, pág. 365-371.

ORSHANSKY, F., NARKIS, N. **Characteristics of Organics Removal by PACT Simultaneous Adsorption and Biodegradation.** Water Research, Vol 31 (1997), pág. 391-398.

PARKER, W. J., THOMPSON, D. J., BELI, J. P., MELCER, H. **Fate of volatile organic compounds in municipal activated sludge plants,** Water Environment Research, Vol 65, pág. 58-65, 1993.

PATOCZKA, J., JOHNSON, R. K. **Pretreatment of Chemical Wastewaters for Toxicity Reduction.** 68th Annual Water Environment Federation Conference & Exposition, 1995.

PATOCZKA, J., PULLIAM, G. W. **Biodegradation and Secondary Effluent Toxicity of Ethoxylated Surfactants.** Water Research, Vol 24 (1990), pp. 965-972.

PATOCZKA, J., PULLIAM, G. W., CHOWNING, G. L. **Determination of Toxicity Thresholds of Industrial Wastestreams to Activated Sludge Process Using Fed Batch Reactor.** 43rd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1989, Lewis Publishers, pág. 51-59.

PETRASEK, A. C.; KUGELMAN, I. J.; AUSTERN, B. M.; PRESSLEY, T. A.; WINSLOW, L.A. **Fate of toxic organic compounds in wastewater treatment plants.** Journal Water Pollution Control Federation, v. 55, n. 10, p. 1286-96, 1983.

PORTO, L.C.S. **Tratamento de efluente têxtil pelo sistema de lodos ativados em batelada com adição de carvão ativado em pó.** Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.

RITTMANN, B. E., LEE, K. C., SHI, J., McAVOY, D. C. **Modeling Nonsteady-State Conditions and Kinetics of Mass Transport for Hydrophobic Compounds in Activated-Sludge Treatment.** Water Environment Research, Vol 75 (2003), pág. 273-280.

ROS, M. **Respirometry of Activated Sludge**, Technomic Publishing Co. Inc. 1993, ISBN 1-56676-029-1.

ROZICH, A. F., GAUDY JR., A. F. **Design and Operation of Activated Sludge Processes Using Respirometry.** Lewis Publishers, 1992. ISBN 0-87371-449-0.

SAMPAYO, F. F. et al, **Projections Vs. Reality: PACT and Wet Air Oxidation at KALAMAZOO.** 49th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1994, Lewis Publishers, pág. 295-303.

SANTIAGO, I., GRADY Jr., C. P. **Simulations Studies of the Transient Response of Activated Sludge Systems to Biodegradable Inhibitory Shock Loads.** 44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1990, Lewis Publishers, pág. 191-198.

SENTHILNATHAN, P. R., GANCZARCZYK, J. J. **Adaptation and Deadaptation Kinetics of Activated Sludge.** 43rd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1989, Lewis Publishers, pág. 301-307.

SPANJERS, H. et al. **Respirometry in the Control of the Activated Sludge Process: Principles.** IAWQ. Scientific and Technical Report n° 7. 1998. ISBN 1-900222 04 3.

SPANJERS, H., OLSSON G., KLAPWIJK, A. **Determining Short-Term Biochemical Oxygen Demand and Respiration Rate in an Aeration Tank by Using Respirometry and Estimation.** Water Research, Vol.28, n° 7, pp 1571-1583, 1994.

SUBLETTE, K. et al, **A review of the Mechanism of Powdered Activated Carbon Enhancement of Activated Sludge Treatment.** Water Research, Vol 16 (1982), pág. 1075-1082.

TANGHE, T., DEVRIESE, G., VERSTRAETE, W. **Nonylphenol Degradation in Lab Scale Activated Sludge Units is Temperature Dependent.** Water Research, Vol 32 (1998), pág. 2889-2896.

TANGHE, T., DHOOGHE, W., VERSTRAETE, W. **Isolation of a Bacterial Strain Able to Degrade Branched Nonylphenol**. Applied and Environmental Microbiology, Feb. 1999, p. 746-751.

TEMPLETON, L. L. et al. **Effect of Culture History on the Determination of Biodegradation Kinetics by Batch and Fed-Batch Techniques**. Journal Water Pollution Federation, Volume 60, number 5 pp. 651-658.

THIBAUT G. T., TRACY, K. **Controlling and Monitoring Activated Sludge Units**. Polybac Corp. and Environmental Dynamics, Inc.

TUR, M.-Y. et al. **Application of Oxygen Uptake Rate in Managing an Activated Sludge Process for Treating Refinery Wastewater**. 44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1990, Lewis Publishers, pág. 695-701.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Pretreatment of Industrial Wastes**. Manual of Practice FD-3. 1994. ISBN 1-881369-89-7.

WATTS, R. J. **Hazardous Wastes. Sources, Pathways, Receptors**. John Wiley & Sons, Inc. 1997. ISBN 0-471-00238-0.

WEBER Jr., W. J., DIGIANO, F. A. **Process Dynamics in Environmental Systems**. Environmental Science and Technology: A Wiley-Interscience Series of Texts and Monographs. 1996. ISBN 0-471-01711-6.

WONG, J. M., MARONEY, P. M. **Pilot Plant Comparison of Extended Aeration and PACT for Toxicity Reduction in Refinery Wastewater**. 44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1990, Lewis Publishers, pág. 685-371.

YING, Z., PING, G. **Effect of Powdered activated carbon dosage on retarding membrane fouling in MBR**. Separation and Purification Technology, Vol.52 (2006), p. 154-160.

9. ANEXOS

ANEXO A – Fluxograma em CAD da ETAR Piloto

ANEXO B - Testes de Toxicidade Crônica a Ceriodaphnia Dubia

A ecotoxicologia é a ciência preocupada com os efeitos tóxicos de agentes químicos e físicos sobre organismos vivos, especialmente sobre populações e comunidades dentro de ecossistemas definidos, incluindo os destinos e interações desses agentes no ambiente.

Neste trabalho, objetiva-se comparar a toxicidade final de efluentes tratados em dois casos distintos:

- ✓ Efluente do clarificador secundário da unidade piloto, sem adição de CAP no reator
- ✓ Efluente do clarificador secundário da unidade piloto com adição de CAP no reator

Os testes seguiram a metodologia da Norma ABNT – NBR 13373, 2005 - Testes de toxicidade crônica com Ceriodaphnia Dúbia.

O objetivo dos testes foi estabelecer a toxicidade crônica das amostras de águas residuárias com base nos efeitos sobre a sobrevivência e reprodução de Ceriodaphnia Dúbia. O teste considera um período de exposição de 7 dias determina a concentração mais elevada da amostra que não causa efeitos deletérios aos organismos (concentração de efeito não observado – CENO) e da concentração mais baixa que causa efeitos (concentração de efeito observado – CEO). Apresenta-se a seguir os resultados dos testes que efetuados:

LAUDO DE ANÁLISES PROTOCOLO Nº.: 1170 / 2006 - CD
Teste de Toxicidade Crônica com *Ceriodaphnia dubia*
Solicitante: DEGRÉMONT TRATAMENTO DE ÁGUAS LTDA.

Endereço: Av. Nove de Julho, 4865 - São Paulo - SP.

Data de Entrada: 20/01/2006.

Identificação da Amostra: EFLUENTE - SDS

Local da Coleta: Oxiteo.

Data da Coleta: 20/01/2006 às 01:30hs

Coletor: SOLICITANTE

1. OBJETIVO: estabelecer a toxicidade crônica da amostra com base nos efeitos sobre a sobrevivência e reprodução de *Ceriodaphnia dubia*, durante um período de 7 dias de exposição, através da estimativa da concentração mais elevada da amostra que não causa efeitos deletérios aos organismos (concentração de efeito não observado - CENO) e da concentração mais baixa que causa efeitos (concentração de efeito observado - CEO).

2. CONDIÇÕES DE TESTE

Data de início: 24/01/06.

Data de término: 31/01/06.

 Temperatura média da água: $25,0 \pm 0,0$ °C.

Fotoperíodo: 16 horas de luz e 8 horas de escuro.

Água de diluição e controle: água de fonte natural.

Renovação do meio: cada 48 horas.

 Organismo-teste: jovens de *Ceriodaphnia dubia* com idade entre 6 e 24 horas.

Número de organismos por concentração: 10.

Número de réplicas por concentração: 10.

Análises estatísticas: Teste do Chi-Quadrado; Teste de Bartlett; Teste de Williams.

3. RESULTADOS E CONCLUSÃO

O resultado do teste está resumido na Tabela 1. Os valores obtidos apresentaram-se dentro dos critérios aceitos para a validação do teste.

A concentração de efeito não observado (CENO) e a concentração de efeito observado (CEO) da amostra, nas condições de teste, foram estimados em:

CENO = 25,00%
CEO = 100,0%

Tabela 1: Porcentagem de mortalidade e reprodução média dos animais após 7 dias de exposição, e análises físicas e químicas (média $\pm$ desvio padrão) efetuadas a cada substituição das soluções-teste.

Concentração	Mortalidade (%)	Reprodução (jovens/adulto)	pH	Condutividade (μ S/cm)	Oxigênio dissolvido (mg/L)
Controle	0	18	$7,5 \pm 0,4$	181 ± 7	$7,0 \pm 0,3$
0,40 %	0	18	$7,8 \pm 0,1$	203 ± 6	$7,2 \pm 0,3$
1,60 %	0	16	N.A.	N.A.	N.A.
6,25 %	0	18	$8,0 \pm 0,2$	462 ± 26	$7,1 \pm 0,3$
25,00 %	10	16	N.A.	N.A.	N.A.
100,0 %	60	0	$8,4 \pm 0,4$	4220 ± 50	$6,7 \pm 0,5$

Observação: Os resultados apresentados referem-se exclusivamente à amostra analisada.

Notas: Amostra acondicionada em frasco plástico, congelada até o início do teste.

N.A. Não analisado.

Metodologia: ABNT Norma NBR 13373, 2005.

São Paulo, 08 de Fevereiro de 2006.

 Thais Pinheiro Muniz
 Bióloga (MSc)
 CRB 33239/01-D

Certificado de Biossegurança (CQB) Nº 0153/01 – DOU 14/11/01
 Credenciamento na Secretaria da Agricultura (SP) – DOE 01/08/98
 Credenciamento no Ministério da Agricultura – DOU 09/02/99
 Registro no Conselho Regional de Biologia: 012-1-1
 Registro no Conselho Regional de Química: 11115-F
 1ª Via

LAUDO DE ANÁLISES PROTOCOLO Nº.: 0876 / 2006 - CD
Teste de Toxicidade Crônica com *Ceriodaphnia dubia*
Solicitante: DEGRÉMONT TRATAMENTO DE ÁGUAS LTDA.

Endereço: Av. Nove de Julho, 4865 - São Paulo - SP.

Data de Entrada: 11/01/2006.

Identificação da Amostra: EFLUENTE - SDS

Local da Coleta: Mauá - SP

Data da Coleta: 11/01/2006 às 13:30h.

Coletor: SOLICITANTE

1. OBJETIVO: estabelecer a toxicidade crônica da amostra com base nos efeitos sobre a sobrevivência e reprodução de *Ceriodaphnia dubia*, durante um período de 7 dias de exposição, através da estimativa da concentração mais elevada da amostra que não causa efeitos deletérios aos organismos (concentração de efeito não observado - CENO) e da concentração mais baixa que causa efeitos (concentração de efeito observado - CEO).

2. CONDIÇÕES DE TESTE

Data de início: 24/01/06.

Data de término: 31/01/06.

Temperatura média da água: $25,0 \pm 0,0^{\circ}\text{C}$.

Fotoperíodo: 16 horas de luz e 8 horas de escuro.

Água de diluição e controle: água de fonte natural.

Renovação do meio: cada 48 horas.

Organismo-teste: jovens de *Ceriodaphnia dubia* com idade entre 6 e 24 horas.

Número de organismos por concentração: 10.

Número de réplicas por concentração: 10.

Análises estatísticas: Teste do Chi-Quadrado; Teste de Bartlett; Teste de Williams.

3. RESULTADOS E CONCLUSÃO

O resultado do teste está resumido na Tabela 1. Os valores obtidos apresentaram-se dentro dos critérios aceitos para a validação do teste.

A amostra apresentou toxicidade crônica para *Ceriodaphnia dubia*. No entanto, a concentração de efeito não observado (CENO), nas condições de teste, não pode ser estimada, sendo considerada:

CENO < 0,40 %

Tabela 1: Porcentagem de mortalidade e reprodução média dos animais após 7 dias de exposição, e análises físicas e químicas (média $\pm$ desvio padrão) efetuadas a cada substituição das soluções-teste.

Concentração	Mortalidade (%)	Reprodução (jovens/adulto)	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Oxigênio dissolvido (mg/L)
Controle	0	18	$7,5 \pm 0,4$	181 ± 7	$7,0 \pm 0,3$
0,40 %	0	15	$7,9 \pm 0,3$	207 ± 3	$7,1 \pm 0,4$
1,60 %	0	15	N.A.	N.A.	N.A.
6,25 %	25	9	$8,0 \pm 0,2$	421 ± 13	$7,0 \pm 0,4$
25,00 %	11	10	N.A.	N.A.	N.A.
100,0%	100	0	$8,5 \pm 0,3$	3827 ± 72	$6,7 \pm 0,3$

Observação: Os resultados apresentados referem-se exclusivamente à amostra analisada.

Notas: Amostra acondicionada em frasco plástico, congelada até o início do teste.

N.A. Não analisado.

Metodologia: ABNT Norma NBR 13373, 2005.

São Paulo, 08 de Fevereiro de 2006.

Thaís Pinheiro Muniz

Bióloga (MSc)

CRB 33239/01-D

Certificado de Biossegurança (CQB) Nº 0153/01 – DOU 14/11/01
 Credenciamento na Secretaria da Agricultura (SP) – DOE 01/08/98
 Credenciamento no Ministério da Agricultura – DOU 09/02/99
 Registro no Conselho Regional de Biologia: 012-1-1
 Registro no Conselho Regional de Química: 11115-F

1ª Via

Rua Fábria, 59

05051-030 • São Paulo • SP

Tel.: [11] 3873-2553 • Fax: [11] 3862-8954

ANEXO C – TABELAS DE RESULTADOS – Monitoramento da Unidade Piloto

Monitoramento da Unidade Piloto - Julho 2005								
DATA	DQO entr.(mg/l)	DQO saída(mg/l)	Efic (%)	SSV saída(mg/l)	Idade lodo(dias)	SSV TA(mg/l)	Vazao efluente (l/h)	$\mu = 1/\theta(d-1)$
1	5370	3200	40,4	940	6,2	4020	130	0,16
4	2480	2300	7,3	717	4,9	2394	130	0,21
5	5186	3100	40,2	2507	4,5	7766	130	0,22
6	1385	1141	17,6	874	6,4	3814	130	0,16
7	7028	2950	58,0	507	10,2	3540	130	0,10
13	7692	3150	59,0	500	16,0	5480	130	0,06
14	6790	3110	54,2	500	15,1	5160	130	0,07
18	4760	2800	41,2	180	29,8	3680	130	0,03
19	4194	2028	51,6	170	30,9	3600	130	0,03
20	4289	2500	41,7	160	44,6	3760	100	0,02
21	3707	2280	38,5	360	18,5	3520	100	0,05
22	5250	3235	38,4	180	36,2	3440	100	0,03
25	7250	1610	77,8	100	77,9	3080	75	0,01
26	6451	1780	72,4	120	78,4	3720	75	0,01
27	6700	1644	75,5	230	37,8	3440	75	0,03
28	5850	1800	69,2	190	45,8	3440	75	0,02
29	5300	1380	74,0	200	66,7	3520	50	0,01
30	5460	1390	74,5	150	88,5	3500	50	0,01

Monitoramento da Unidade Piloto - Agosto 2005											
DATA	DQO entr.(mg/l)	DQO saída(mg/l)	Efic (%)	SSV saída(mg/l)	Idade lodo(dias)	SSV TA(mg/l)	Vazão afluente (l/h)	Vazão excesso lodo (l/d)	SSV Recirc (mg/l)	$\mu = 1/\theta(d^{-1})$	IVL
1	4758	812	82,9	340	37	3360	50,0	0,0	4000	0,03	125
2	5600	1780,00	68,2	270	46	3280	50,0	0,0	4320	0,02	169
3	5800	700	87,9	20	55,4	2920	50,0	0,0	3440	0,00	178
4	5500	1100	80,0	260	53	3600	50,0	0,0	3880	0,02	149
5	9000	1200	86,7	260	53	3600	50,0	0,0	4200	0,02	140
6	10000	800	92,0	220	65	3760	50,0	0,0	4840	0,02	143
7	10000	1250	87,5	160	101	4250	50,0	0,0	4000	0,01	159
8	8000	980	87,8	140	114	4200	50,0	0,0	4040	0,01	223
9	7708	827	89,3	300	51	4000	50,0	0,0	4040	0,02	204
10	7150	790	89,0	20	77,7	4100	50,0	0,0	3760	0,00	199
11	7000	850	87,9	100	155	4080	50,0	0,0	4080	0,01	192
12	6800	900	86,8	220	31	4080	60,0	60,0	4760	0,03	182
13	7500	950	87,3	60	202	3840	60,0	0,0	4800	0,00	197
14	7000	950	86,4	60	230	4360	60,0	0,0	5160	0,00	179
15	6900	1200	82,6	180	33	4320	60,0	60,0	5520	0,03	172
16	6150	520	91,5	160	19	4360	60,0	120,0	6880	0,05	160
17	6100	1000	83,6	120	93	4400	75,0	0,0	4280	0,01	177
18	6100	1100	82,0	100	89	3520	75,0	0,0	11200	0,01	196
19	5800	800	86,2	100	14	3520	75,0	100,0	10000	0,07	190
20	6380	950	85,1	100	89	3520	75,0	0,0	9200	0,01	210
21	6700	900	86,6	120	74	3520	75,0	0,0	9500	0,01	155
22	6750	760	88,7	50	17	3520	75,0	100,0	8500	0,06	148
23	5779	1014	82,5	100	17	3720	80,0	100,0	8120	0,06	164
24	6550	1200	81,7	300	10	3080	80,0	100,0	8920	0,10	118
25	5230	1100	79,0	100	90	3800	80,0	0,0	5040	0,01	140
26	4000	1000	75,0	120	69	3480	80,0	0,0	3920	0,01	180
27	3200	950	70,3	380	18	2880	80,0	0,0	5880	0,06	226
28	2750	700	74,5	100	86	3640	80,0	0,0	5000	0,01	153
29	3200	650	79,7	140	62	3680	80,0	0,0	4200	0,02	158
30	6600	1050	84,1	240	38	3800	80,0	0,0	8280	0,03	133
31	6100	800	86,9	200	39	3280	80,0	0,0	8280	0,03	190

Monitoramento da Unidade Piloto - Setembro 2005											
DATA	DQO entr.(mg/l)	DQO entr.(mg/l)	Efic (%)	SSV saída(mg/l)	Idade lodo(dias)	SSV TA(mg/l)	Vazão efluente (l/h)	Vazão excesso lodo (l/d)	SSV Recirc (mg/l)	$\mu = 1/\theta(d-1)$	IVL
1	7400	1000	86,5	300	25	3160	80,0	0,0	12900	0,04	146
2	6800	565	91,7	60	136	3440	80,0	0,0	5060	0,01	157
3	7450	750	89,9	100	76	3220	80,0	0,0	4320	0,01	152
4	14680	1150	92,2	20	405	3420	80,0	0,0	5580	0,00	153
5	8100	2045	74,8	80	93	3540	90,0	0,0	6400	0,01	158
6	5300	1350	74,5	160	21	3800	90,0	120,0	3880	0,05	161
7	5052	775	84,7	20	14	4040	90,0	120,0	10680	0,07	164
8	4775	790	83,5	40	29	3760	90,0	120,0	4280	0,04	182
9	4550	750	83,5	60	17	3300	90,0	60,0	12360	0,06	177
10	4450	850	80,9	180	19	3440	90,0	60,0	7280	0,05	168
11	4550	350	92,3	40	26	3500	90,0	60,0	8700	0,04	179
12	4400	250	94,3	40	50	3000	90,0	60,0	3140	0,02	169
13	3745	329	91,2	20	18	3040	90,0	100,0	7320	0,06	172
14	5370	550	89,8	0	37	2920	70,0	100,0	3600	0,03	229
15	8450	450	94,7	80	17	1860	50,0	60,0	6900	0,06	328
16	8950	890	90,1	100	32	3800	50,0	30,0	14040	0,03	137
17	5900	2000	66,1	40	22	3440	50,0	160,0	4120	0,05	152
18	8500	1200	85,9	40	22	3440	50,0	160,0	4120	0,05	186
19	7900	650	91,8	40	17	3700	50,0	100,0	9680	0,06	172
20	5924	500	91,6	180	17	3580	50,0	80,0	9560	0,06	148
21	5420	371	93,2	0	18	3640	50,0	120,0	7560	0,05	171
22	3600	600	83,3	60	21	3620	50,0	120,0	5840	0,05	196
23	4060	860	78,8	50	22	3700	50,0	120,0	6000	0,05	200
24	4900	960	80,4	55	22	3670	50,0	120,0	5900	0,05	190
25	4940	1080	78,1	60	22	3800	50,0	120,0	5850	0,04	185
26	4380	700	84,0	54	28	3700	50,0	90,0	6050	0,04	170
27	2462	950	61,4	56	22	3670	50,0	120,0	5800	0,05	230
28	4700	577	87,7	55	25	3800	50,0	120,0	5200	0,04	220
29				60					-		181
30				60					-		190

agosto-05				
Data	DQO entrada biologico	OD reator	SSV Reator	IVL
1	4758	2,0	3360	125
2	5600	2,1	3280	169
3	5800	2,0	2920	178
4	5500	2,3	3600	149
5	9000	2,0	3600	140
6	10000	1,0	3760	143
7	10000	0,7	4250	159
8	8000	1,5	4200	223
9	7708	1,9	4000	204
10	7150	2,1	4100	199
11	7000	2,6	4080	192
12	6800	2,2	4080	182
13	7500	2,3	3840	197
14	7000	2,2	4360	179
15	6900	2,1	4320	172
16	6150	2,0	4360	160
17	6100	2,3	4400	177
18	6100	2,1	3520	196
19	5800	2,0	3520	190
20	6380	2,0	3520	210
21	6700	1,9	3520	155
22	6750	2,0	3520	148
23	5779	1,9	3720	164
24	6550	2,1	3080	118
25	5230	2,3	3800	140
26	4000	2,3	3480	180
27	3200	2,4	2880	226
28	2750	2,2	3640	153
29	3200	2,3	3680	158
30	6600	2,1	3800	133
31	6100	1,8	3280	190

setembro-05				
Data	DQO entrada biologico	OD reator	SSV Reator	IVL
1	7400	2,3	3160	146
2	6800	2,9	3440	157
3	7450	2,4	3220	152
4	14680	1,7	3420	153
5	8100	1,5	3540	158
6	5300	1,4	3800	161
7	5052	1,3	4040	164
8	4775	1,3	3760	182
9	4550	1,1	3300	177
10	4450	1,2	3440	168
11	4550	0,7	3500	179
12	4400	1,1	3000	169
13	3745	2,7	3040	172
14	5370	1,6	2920	229
15	8450	1,8	1860	328
16	8950	2,0	3800	137
17	5900	2,2	3440	152
18	8500	2,0		186
19	7900	1,4	3700	172
20	5924	2,3	3580	148
21	5420	2,8	3640	171
22	3600	1,8	3620	196
23	4060	1,4	-	-
24	4900	1,8	-	-
25	4940	2,6	-	-
26	4380	3,6	-	-
27	2462	3,0	-	-
28	4700	1,7	-	-
29		0,8	3740	181
30		2,0	-	-

outubro-05				
Data	DQO entrada biologico	OD reator	SSV Reator	IVL
1	6780	1,1	-	-
2	7650	1,1	-	-
3	9200	1,4	4200	172
4	5246	1,4	2900	232
5	4900	3,3	3440	226
6	4750	2,8	4580	179
7	4750	1,0	4500	179
8	4500	0,6	4340	191
9	3500	0,7	4220	179
10	3100	2,3	3940	214
11	3261	3,3	3560	205
12	3180	2,6	-	-
13	3100	2,4	3480	197
14	3700	4,0	3880	202
15	2940	3,6	3180	-
16	7020	1,6	1460	-
17	4220	2,6	3000	264
18	2978	2,5	3500	218
19	2860	6,0	3420	206
20	4340	2,7	3380	214
21	2960	2,0	2820	247
22	5460	2,4	3400	208
23	3380	2,9	3360	207
24	1200	3,6	3360	204
25	3701	2,4	1880	391
26	4320	1,8	3560	208
27	2240	2,3	3140	198
28	1628	2,6	3180	224
29	756	1,5	2540	235
30	1060	0,2	2520	264
31	1328	0,4	2020	291

ANEXO D – TESTES DE JARROS – TABELAS DE RESULTADOS

Resultados de Testes de Jarros – continua..

AMOSTRA	pH	FeCl ₃ ppm	FeCl ₃ ml/2L	Polimero ml/L	Vel. (rpm) mistura rápida	T (min.) mistura rápida	Vel. (rpm) mistura lenta	T (min.) mistura lenta	H (cm) lodo	Vel. (cm/min.)	V. lodo (cm ³)	T (min.) sedimentação
1	6,78	53,2	0,20	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35
2	7,18	53,2	0,20	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35
3	8,03	53,2	0,20	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35
4	8,44	53,2	0,20	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35
5	9,03	53,2	0,20	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35
6	10,26	53,2	0,20	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35
7	6,2	106,4	0,40	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35
8	7,22	106,4	0,40	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35
9	8,35	106,4	0,40	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35
10	8,07	106,4	0,40	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35
11	9,18	106,4	0,40	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35
12	10,09	106,4	0,40	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35
13	6,4	133	0,50	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35
14	7,46	133	0,50	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35
15	8,07	133	0,50	0,50	S./Leitura	1	S./Leitura	3	-	-	*	35

Resultados de Testes de Jarros - continuação

AMOSTRA	pH	FeCl ₃ ppm	FeCl ₃ ml/2L	Polimero ml/L	Vel. (rpm) mistura rápida	T (min.) mistura rápida	Vel. (rpm) mistura lenta	T (min.) mistura lenta	H (cm) lodo	Vel. (cm/min.)	V. lodo (cm ³)	T (min.) sedimentação
1	7,58	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
2	6,48	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
3	7,96	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
4	6,96	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
5	9,23	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
6	10,1	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
7	9,99	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
8	6,56	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
9	8,02	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
10	8,79	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
11	6,85	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
12	7,54	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
13	8,12	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
14	6,4	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
15	7,08	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
16	7,59	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
17	8,95	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
18	9,84	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
19	9,11	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,4	0,4114	51,08	35
20	7,9	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,5	0,4086	63,85	35
21	6,42	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,4	0,4114	51,08	35
22	7,1	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,3	0,4143	38,31	35
23	7,64	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,7	0,4029	89,38	35
24	10,02	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35
25	9,13	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35
26	10,14	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35
27	7,53	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,7	0,4029	89,38	35
28	8,09	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35
29	7,12	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35
30	6,56	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,9	0,3971	114,92	35
31	8,03	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35
32	7,11	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	1	0,3943	127,69	35
33	7,61	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,9	0,3971	114,92	35
34	6,45	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,7	0,4029	89,38	35
35	7,94	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	1	0,3943	127,69	35
36	10,08	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	1,1	0,3914	140,46	35

Resultados de Testes de Jarros – continuação

AMOSTRA	pH	FeCl3 ppm	FeCl3 ml/2L	Polimero ml/L	Vel. (rpm) mistura rápida	T (min.) mistura rápida	Vel. (rpm) mistura lenta	T (min.) mistura lenta	H (cm) lodo	Vel. (cm/min.)	V. lodo (cm³)	T (min.) sedimentação
1	7,01	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
2	6,44	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
3	9,94	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
4	7,9	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
5	9,04	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
6	7,42	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
7	9,04	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	0,3	0,4143	38,31	35
8	9,98	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	0,4	0,4114	51,08	35
9	7,56	53,2	0,20	nao sabe	300	1	50	3	0,3	0,4143	38,31	35
10	6,48	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	0,4	0,4114	51,08	35
11	6,9	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	0,3	0,4143	38,31	35
12	8,13	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	0,2	0,4171	25,54	35
13	10,12	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	0,5	0,4086	63,85	35
14	7,98	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	vazou	-	-	35
15	6,4	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	0,4	0,4114	51,08	35
16	6,86	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	0,4	0,4114	51,08	35
17	9,08	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	agitou	-	-	35
18	7,37	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	0,4	0,4114	51,08	35
19	10,02	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,6	0,4057	76,61	35
20	9,12	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,6	0,4057	76,61	35
21	8,13	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,5	0,4086	63,85	35
22	6,59	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,5	0,4086	63,85	35
23	7,39	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,5	0,4086	63,85	35
24	6,9	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,6	0,4057	76,61	35
25	10,1	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,5	0,4086	63,85	35
26	9,12	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,6	0,4057	76,61	35
27	7,49	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,5	0,4086	63,85	35
28	6,44	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,5	0,4086	63,85	35
29	6,86	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,6	0,4057	76,61	35
30	8,03	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,6	0,4057	76,61	35
31	7,91	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,9	0,3971	114,92	35
32	9,9	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35
33	6,47	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,7	0,4029	89,38	35
34	6,93	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,9	0,3971	114,92	35
35	7,57	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,7	0,4029	89,38	35
36	9,13	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,9	0,3971	114,92	35

Resultados de Testes de Jarros - continuação

AMOSTRA	pH	FeCl3 ppm	FeCl3 ml/2L	Polimero ml/L	Vel. (rpm) mistura rápida	T (min.) mistura rápida	Vel. (rpm) mistura lenta	T (min.) mistura lenta	H (cm) lodo	Vel. (cm/min.)	V. lodo (cm³)	T (min.) sedimentação
1	9,25	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
2	10,05	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
3	9,69	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
4	8,81	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
5	8,03	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
6	8,44	26,6	0,10	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
7	10,08	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
8	9,65	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
9	9,27	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
10	8,82	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
11	8,46	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
12	8,05	53,2	0,20	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
13	10,08	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
14	9,64	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
15	9,28	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
16	8,85	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
17	8,25	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
18	8,04	79,8	0,30	0,50	300	1	50	3	**	-	-	35
19	10,03	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,5	0,4086	63,85	35
20	9,68	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,4	0,4114	51,08	35
21	9,29	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,4	0,4114	51,08	35
22	8,86	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,3	0,4143	38,31	35
23	8,05	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,45	0,4100	57,46	35
24	8,48	106,4	0,40	0,50	300	1	50	3	0,4	0,4114	51,08	35
25	10,05	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35
26	9,69	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,7	0,4029	89,38	35
27	9,29	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35
28	8,86	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,7	0,4029	89,38	35
29	8,45	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,7	0,4029	89,38	35
30	8	133	0,50	0,50	300	1	50	3	0,7	0,4029	89,38	35
31	10,02	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35
32	9,6	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35
33	9,25	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35
34	8,88	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35
35	8,46	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35
36	8,03	159,6	0,60	0,50	300	1	50	3	0,8	0,4000	102,15	35