

ROSANGELA SAMPAIO REIS

TRATAMENTO BIOLÓGICO AERÓBIO DE ÁGUAS  
RESIDUÁRIAS SALINAS E ORGANOCLORADAS

Dissertação apresentada ao Curso  
de Mestrado em Engenharia Civil da  
Universidade Federal da Paraíba, em  
cumprimento às exigências para  
obtenção do grau de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : RECURSOS HÍDRICOS

ORIENTADOR : ADRIANUS CORNELIUS VAN HAANDEL

CO-ORIENTADOR : PAULA FRASSINETTI CAVALCANTI CATUNDA

Campina Grande - Pb.

1990

TRATAMENTO BIOLÓGICO AERÓBIO  
DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS  
SALINAS E ORGANOCLORADAS



R375t

Reis, Rosângela Sampaio.

Tratamento biológico aeróbio de águas resíduárias salinas e organocloradas / Rosângela Sampaio Reis. - Campina Grande, 1990.

102 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1990.

"Orientação : Prof. Adrianus Cornelius Van Haandel, Profa. Paula Frassinetti Cavalcanti Catunda". Referências.

1. Águas Residuárias - Tratamento Biológico Aeróbio.
  2. Águas Residuárias Salinas e Organocloradas.
  3. Sistema de Lodos Ativados.
  4. Lodos Ativados.
  5. Salinidade.
  6. Dissertação - Engenharia Civil.
- I. Haandel, Adrianus Cornelius Van. II. Catunda, Paula Frassinetti Cavalcanti. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 628.35(043)

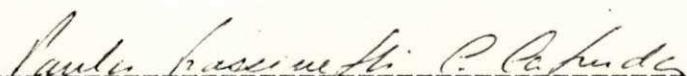
TRATAMENTO BIOLÓGICO AERÓBIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS SALINAS E  
ORGANOCLORADAS

ROSANGELA SAMPAIO REIS

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 11/105/ 1990.



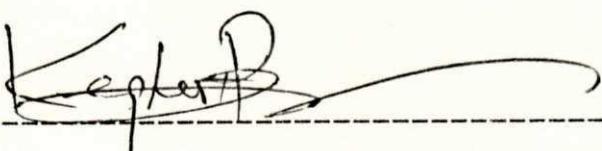
ADRIANUS CORNELIUS VAN HAANDEL



PAULA FRASSINETI CAVALCANTI CATUNDA



CELSO LUÍZ PIATTI NETO



KEPLER BORGES FRANÇA

Campina Grande - Pb.

1990

## AGRADECIMENTOS

Aos

Meus pais, minha Irmã e meu esposo, pelo apoio e estímulo,  
nos momentos mais difíceis.

Aos

Professores Adrianus Cornelius Van Haandel, Paula  
Frassinetti Cavalcanti Catunda e Kamdayal Swarnakar pela  
orientação.

A

Universidade Federal de Alagoas e ao Departamento EEM, que  
me permitiram, como funcionária, realizar esta pesquisa.

A

Companhia Industrial de Alagoas (CINAL), que, através de  
apoio financeiro, possibilitou a realização da presente  
pesquisa.

A

Todos, que, direta ou indiretamente, contribuíram para a  
realização deste trabalho.

## ABSTRACT

An experimental investigation was carried out to determine the influence of high salinity and chlorinated organics on activated sludge performance. During the first phase it was verified that concentrations of up to 20 g/l of chlorides do not affect measurable the removal efficiency of organic material. During the second phase four chlorinated organic substances were tested, applying concentrations of up to 1000 mg/l to batches of activated sludge : Trichloropropane (TCP), Dicloroethane (DCE), Trichloromethane (Clorophorm) and Tetrachloromethane . Only TCP when used in initial concentrations above 500 mg/l caused a significant temporary reduction of sludge activity. It was established that TCP is removed from the liquid phase by stripping; biological removal or adsorption onto sludge do not occur.

## RESUMO

Realizou-se uma investigação experimental para determinar a influência de alta salinidade e de substâncias organocloradas sobre o desempenho de um sistema de lodos ativados. Na primeira etapa, verificou-se que concentrações de até 20 g/l de Cl na água resíduária não afeta mensuravelmente a eficiência de remoção de material orgânico. Na segunda etapa testou-se o efeito de quatro substâncias organocloradas sobre a atividade do lodo ativado, usando-se o regime de bateladas: Tricloropropano (TCP), Dicloreto de Carbono (DCE), Triclorometano (Clorofórmio) e Tetracloreto de Carbono. Aplicando-se concentrações de até 1000 mg/l, apenas Tricloropropano provocou uma redução temporária significativa da atividade do lodo em concentrações acima de 500 mg/l. Estabeleceu-se que a remoção de TCP da fase líquida se dá através de dessorção, não havendo remoção biológica nem adsorção ao lodo.

## LISTA DE SÍMBOLOS

DQO	- Demanda Química de Oxigênio
DBO	- Demanda Bioquímica de Oxigênio
MStI	- Massa diária de DQO no influente (mg DQO/dia)
MSte	- Massa diária de DQO no efluente (mg DQO/dia)
MSo	- Massa diária de DQO oxidada (mg DQO/dia)
MSx	- Massa diária de DQO no lodo de excesso (mg DQO/dia)
MXv	- Massa de sólidos voláteis em suspensão
p	- Razão DQO/SVS do licor misto (mg DQO/mg SVS)
Rs	- Idade de Lodo (dia)
SSV	- Sólidos suspensos voláteis
SST	- Sólidos suspensos totais
TCO	- Taxa de Consumo de Oxigênio
Vr	- Volume do reator
Xr	- Concentração de sólidos no reator
Xv	- Concentração de sólidos voláteis (mg SSV/l)
Xt	- Concentração de sólidos totais (mg SST/l)

## SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Tratamento Biológico Aeróbio - Lodos Ativados	3
2.1.1 O Sistema de Lodos Ativados	3
2.1.1 Desenvolvimento Histórico	5
2.1.3. Composição do Lodo Orgânico	7
2.1.4. Quantificação do Material Orgânico	8
2.2. Efeitos da Salinidade	10
2.2.1. Efeitos da Salinidade em Sistemas Biológicos de Tratamento	10
2.2.2. Efeitos da Salinidade sobre a Remoção de DBO	14
2.3. Presença de Halogenados	15
2.3.1. Impacto de Halogenados Orgânicos em Tratamentos Biológicos	17
2.3.2. Biodegradabilidade de Halogenados Orgânicos	18
2.3.3. Riscos Associados com a Exposição à Halogenados Orgânicos	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1. Materiais	23
3.1.1. Primeira Etapa	23
3.1.1.1. Os Sistemas de Lodo Ativado	23
a. Reatores Primário e Secundário	24
b. Decantadores	26

c.Bomba Dosadora	26
3.1.1.2.0 Sistema de Sedimentação	26
3.1.2.Segunda Etapa	27
3.2.Métodos	29
3.2.1.Primeira Etapa	29
3.2.1.1.Procedimento Operacional	29
a.Alimentação dos Sistemas	30
b.Sedimentação do Lodo Ativo	31
3.2.1.2.Procedimento Analítico	32
a.Demanda Química de Oxigênio e Sólidos Voláteis	32
b.Taxa de Consumo de Oxigênio	33
c.Dureza	33
d.Constante de Vesillind, $V_0 \text{ e } k$	35
3.2.2.Segunda Etapa	36
3.2.2.1.Toxidez	37
3.2.2.2.Biodegradabilidade e Dessorção	38
4.APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	43
4.1.Primeira Etapa	43
4.1.1.Balanço de Massa do Sistema I	44
4.1.2.Balanço de Massa do Sistema II	48
4.1.4.Sedimentabilidade do Lodo	53
4.2.Segunda Etapa	55
5.CONCLUSÕES	91
6.SUGESTÕES	95
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

## 1 - INTRODUÇÃO

Existem no mundo diversos tipos de indústrias que produzem bens e fornecem empregos a milhares de pessoas. Contudo, no seu processo produtivo, as indústrias também produzem resíduos que por serem inadequados ao processo produtivo terão de ser descarregados no meio ambiente. Estes resíduos são, hoje, causa de grande preocupação para os sanitários, por apresentarem, na maioria das vezes, uma alta carga poluidora.

Na presente pesquisa, pretende-se observar e avaliar a possibilidade do tratamento biológico de águas residuárias provenientes de uma Indústria Cloro-Química. Na pesquisa, investigaram-se dois aspectos que previamente podem afetar a tratabilidade dos resíduos dessa indústria: (1) a presença de uma alta concentração de cloretos ;(2) a presença de organoclorados. A pesquisa se desenvolveu em duas etapas sequenciais, nas quais os dois aspectos foram estudados.

A primeira etapa do estudo foi desenvolvida em dois sistemas de lodo ativado, em escala de laboratório, alimentados por uma água residuária sintética com alta concentração de cloretos (20 g/l), obtendo-se, mesmo assim, uma boa performance dos sistemas.

Para a realização da segunda etapa, usou-se um sistema de bateladas de lodo ativo, e se avaliou, o efeito tóxico sobre o sistema, de quatro substâncias organoclorados: Triclororopano (TCP), Dicloroetano (DCE), Triclorometano (Clorofórmio) e Tetracloreto de Carbono. Esses organoclorados foram escolhidos por serem frequentemente encontrados nos resíduos de Indústrias cloro-químicas. Os resultados obtidos nesta etapa mostram que a influência mais marcante é a de Tricloropropano, que causou uma redução temporária da atividade biológica do lodo, medida como Taxa de Consumo de oxigênio para concentrações elevadas (1000 mg/l). A adição de Triclorometano em concentrações de até 1000 mg/l diminui marginalmente a TCO e os demais organoclorados (Dicloroetano e Tetracloreto de Carbono) não afetaram a atividade do lodo para concentrações de até 1000 mg/l. Observou-se, também nesse sistema de bateladas, a tratabilidade desses organoclorados pelo lodo ativado. Verificou-se que a remoção dos organoclorados durante o teste em bateladas se deu através do processo de dessorção (stripping) e não por remoção biológica.

Conclui-se que o sistema de lodo ativado representa uma opção adequada para o tratamento de resíduos de Indústrias Cloro-Químicas, obtendo-se uma boa eficiência de remoção do material biodegradável e de organoclorados (dentro dos limites testados), e uma boa estabilidade operacional.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. TRATAMENTO BIOLÓGICO AERÓBICO - LODO ATIVADO

#### 2.1.1.0 SISTEMA DE LODO ATIVADO

O sistema de lodo ativado constitui um dos processos biológicos aeróbicos com todo em suspensão destinados à remoção dos compostos orgânicos de águas residuárias. A Figura. 2.1 mostra uma representação esquemática de um sistema de lodo ativado. Esse sistema tem como principal o reator (ou uma série de reatores), onde ocorre todo o mecanismo de remoção da matéria orgânica da água residuária, presente na vazão afuente. O conteúdo do reator é mantido em ambiente aeróbio por meio de aeração artificial. O desenvolvimento de microorganismos no reator é favorecido devido a disponibilidade de material orgânico biodegradável afuente, e do ambiente aeróbio presente no reator. Esses microorganismos são responsáveis pela oxidação do material orgânico, obtendo, assim, energia para manutenção de suas células e síntese de nova massa celular. Os microorganismos se aderem às partículas sólidas orgânicas e inorgânicas, formando flocos, que formam o lodo ativado. Os flocos são

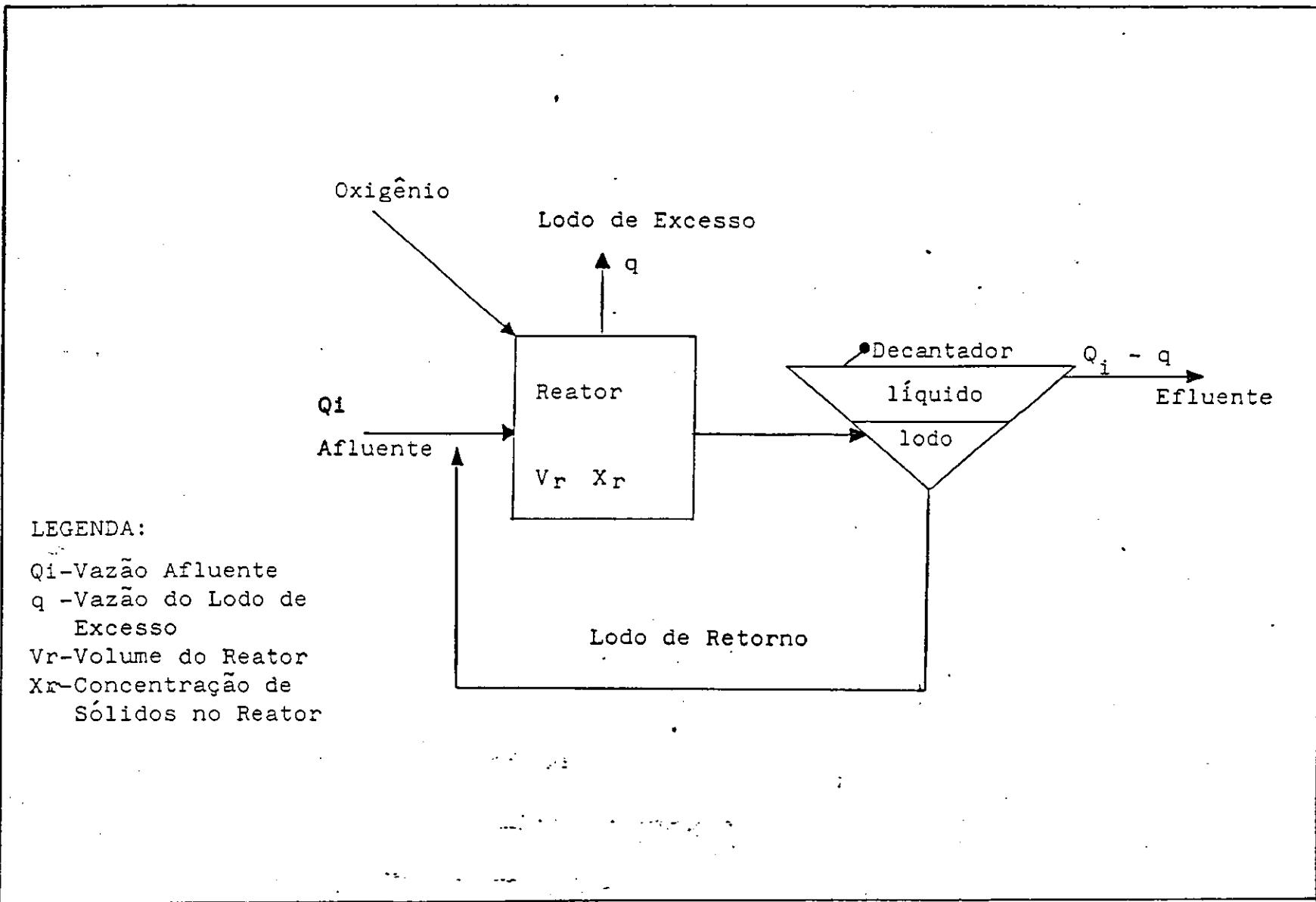


Fig.2.1: Representação Esquemática de um Sistema de Lodo Ativo

mantidos em suspensão através de agitação mecânica. Essa suspensão é denominada llicor misto.

Na operação dos sistemas de lodo ativado, o volume do reator é mantido constante. A vazão contínua da água residuária afluentes produz uma igual vazão de descarga do llicor misto. O llicor misto descarregado é lançado em um decantador, cuja finalidade é separar os sólidos(flocos) da parte líquida (efluente tratado), através de sedimentação por gravidade. O lodo sedimentado retorna ao Reator, onde é misturado novamente ao llicor misto.

A contínua transformação de parte do material orgânico, presente na água residuária afluentes, em nova massa celular, proporciona um aumento de lodo no llicor misto. Para se manter uma massa de lodo constante, descarregase do reator, uma quantidade de lodo equivalente àquela produzida (lodo de excesso). A taxa de descarga de lodo de excesso determina o tempo médio de permanência de lodo no sistema-  $R_s$ , também chamada idade de lodo.

#### 2.1.2 DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO

Na primeira tentativa de descrever, quantitativamente, o comportamento de sistemas de lodo ativado, usou-se a equação de Monod. Monod (1948), num trabalho pioneiro, relacionou o crescimento de microorganismos à concentração de substratos utilizados

por esses em sistemas biológicos. Estabeleceu-se que a taxa de utilização do substrato, depende de sua concentração e da concentração dos microorganismos.

Tomando o trabalho de Monod como base, Garret e Sawyer (1956), McKinney (1962), e Lawrence e McCarty (1970) desenvolveram modelos, que descrevem a utilização do material orgânico do esgoto pelos microorganismos presentes no sistema de lodo ativado. Devido a diferença entre o substrato presente na água resíduária, e os substratos solúveis usados por Monod (1948), os modelos deste pesquisador são inadequados para descrever quantitativamente esse processo.

O substrato presente em águas resíduárias é composto de muitas substâncias, sendo parte dessas substâncias encontrada na forma particulada (coloidal e não-coloidal) e outra na forma solúvel. A utilização, pelos microorganismos presentes no lodo, do material particulado, ocorre através da transformação deste em material solúvel; o processo de transformação é denominado hidrólise. Na descrição da utilização do material particulado pelos microorganismos, Katz e Rohlich (1956), Blackwell (1971) e Andrews e Busby (1973), concluíram que esta é feita através do mecanismo de armazenamento, isto é, através da adsorção do material particulado à superfície dos microorganismos, sendo o substrato armazenado submetido ao processo de hidrólise, por ação de exoenzimas.

A descrição quantitativa do comportamento de um sistema de lodo ativado, é feita através do modelamento da remoção do material orgânico do sistema. O material presente no sistema pode ser dividido em: material biodegradável e material não-biodegradável. Os microorganismos utilizam o material biodegradável de duas maneiras: através da síntese ou anabolismo ou através de catabolismo. Marais e Ekama (1976) demonstraram que aproximadamente 2/3 do material biodegradável é sintetizado e 1/3 é catabolizado.

#### 2.1.3 COMPOSIÇÃO DO LODO ORGÂNICO

O lodo orgânico presente em sistemas de lodo ativado, não é composto apenas de uma massa de microorganismos. No modelo de Marais, considera-se que o lodo é composto das seguintes frações:

1. Lodo Ativo : fração do lodo orgânico constituída de organismos vivos, que utilizam o material orgânico do afluente;

2. Lodo Inerte : fração do lodo orgânico que é formada a partir da floculação do material não-biodegradável e particulado do afluente;

3. Resíduo Endógeno : fração do lodo orgânico obtido a partir da respiração endógena. A

respiração endógena é um processo, através do qual os microorganismos retiram energia por meio da oxidação do próprio protoplasma. Devido a não biodegradabilidade de toda a célula, a porção não-biodegradável forma o resíduo endógeno.

Estas frações estão mostradas esquematicamente na Figura. 2.2.

A divisão do todo orgânico nessas frações é puramente teórica, visto que apenas a concentração total do todo orgânico pode ser determinada experimentalmente.

#### 2.1.4 QUANTIFICAÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO

Na tecnologia de tratamento de águas residuárias, dois parâmetros são rotineiramente utilizados para avaliar a concentração do material orgânico: a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a Demanda Biológica de Oxigênio (DBO). Esses parâmetros fornecem medidas indiretas da concentração do material orgânico presente em águas residuárias. Marais (1976) adotou a DQO como parâmetro de avaliação da concentração de material orgânico, por ser um teste adequado para pesquisas, onde um controle intensivo é indispensável. O teste da DQO oferece uma grande vantagem para o modelamento do processo de lodo ativado, pois permite fazer o balanço de massa do material orgânico (Van Haandel e Catunda, 1983).

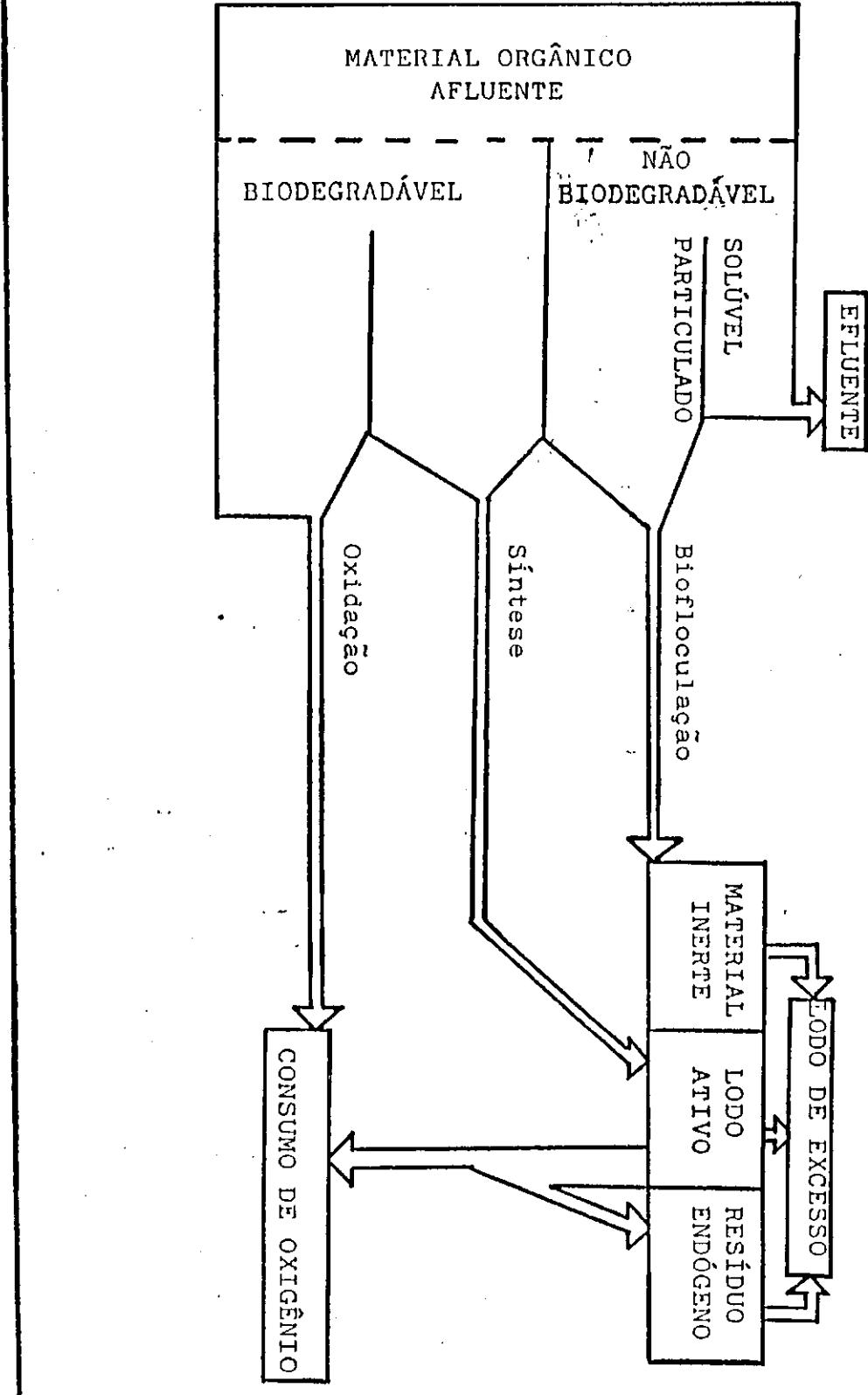


Figura 2.2: Composição do Lodo Orgânico

O modelo de Marais descreve quantitativamente os parâmetros relacionados com a utilização do material orgânico em sistemas de lodo ativado : (1) concentração da DDO do efluente; (2) concentração de lodo orgânico e (3) taxa de consumo de oxigênio (TCO).

## 2.2 EFEITOS DA SALINIDADE

### 2.2.1 EFEITOS DA SALINIDADE EM SISTEMAS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO.

O efeito de cloreto de sódio, presente em algumas águas resíduárias, sobre sistemas biológicos de tratamento, foi pesquisado inicialmente, em 1957, por Lawton e Eggert. Trabalhando em um filtro de tubos rotativos, a uma concentração de cloreto de sódio variando de 0,0 a 50 g/l, e adotando uma carga volumétrica de lodo igual a de filtros biológicos lentos, eles concluíram que o material orgânico em uma água resíduária muito salina pode ser estabilizado por tratamento biológico, se não ocorrer uma brusca variação na concentração de cloretos. Não havendo uma carga excessiva de DDO afluente, o lodo cresce imediatamente, mesmo com altas concentrações de sais. Entretanto na medida que a concentração de sal aumenta a taxa de crescimento é menor, havendo também decréscimo na taxa de remoção de DDO. O crescimento de lodo dos filtros sofreu um efeito de

choque, quando uma variação caracterizada de alta para baixa ou de baixa para alta salinidade, foi aplicada, mas eles acclimataram-se para a nova dieta em um período de tempo relativamente curto, usualmente de 1 a 5 dias.

Stewart et alii (1962), investigaram a aplicabilidade de sistemas de aeração para uma água resíduária de pequenos navios, com uma salinidade de 30% a 100% da água do mar. As duas plantas operadas, foram projetadas para simular processos de oxidação biológica (usadas comumente em pequenas comunidades), e seus princípios básicos de operação foram similares àqueles de um sistema de lodo ativado. Eles concluíram o seguinte: uma variação na salinidade da água doce, de até 30% da água do mar (aproximadamente 6,0 mg/l de cloreto de sódio), tem pouquíssimo efeito na qualidade do efluente.

Kincannon e Gaudy (1966), estudaram o efeito de altas concentrações de sais em um sistema de lodos ativados, tratando uma água resíduária sintética com 1 g/l de glucose. Um sistema em escala de laboratório foi alimentado com uma carga de choque com uma concentração de sais de 30 e 45 g/l. Em outra etapa dos estudos, os sistemas de lodo ativado foram gradualmente acclimatados ao cloreto de sódio. A partir dos resultados eles concluíram o seguinte:

1.doses de 30 g/l e 45 g/l de NaCl causaram um notável decréscimo na remoção de substrato;

2.um lodo gerado em águas pouco salinas, pode resistir mais a uma carga de choque com alta concentração de cloreto de sódio, do que um lodo acclimatado a um meio muito salino resistiria a um decréscimo brusco na concentração de sais.

3.de acordo com os resultados, em um meio muito salino ocorre, geralmente, um incremento na taxa de respiração.

Tokuz e Eckenfelder (1978), estudaram uma unidade de lodo ativado, em escala de laboratório, alimentada com um substrato sintético, em regime de fluxo contínuo. O substrato utilizado tinha uma DBO de 400 mg/l. Após a acclimatação do lodo ao substrato, foi adicionado cloreto de sódio, em concentrações que foram sendo incrementadas após um determinado período de tempo. Os resultados indicaram que concentrações de cloreto de sódio abaixo de 35 g/l, tinham apenas um insignificante efeito na performance do sistema. A população de protozoários decresceu com o incremento de sal, desaparecendo a uma concentração de 35 g/l. Eles concluíram que o período de acclimatação é muito importante, quando águas residuárias muito salinas são tratadas por sistemas de lodo ativado. Os testes determinando a velocidade de sedimentação em zona,

mostraram que um lodo alimentado com águas residuárias salinas tem uma melhor sedimentação que um lodo alimentado com uma água residuária dita doce.

Tokuz e Eckenfelder (1978) também conduziram um trabalho para avaliar o efeito de alta salinidade na razão F/M (alimento/microorganismos), de um sistema de lodos ativados. Neste estudo foram utilizados reatores em escala de laboratório, alimentados com um fluxo contínuo a uma taxa de carga orgânica de 0,3; 0,6 e 0,9 g DQO/g SVS.d. Os resultados obtidos mostram que os sistemas de lodo ativado acilmataram-se à alta salinidade quando a razão F/M foi de 0,1 e, ainda, que o sistema era capaz de resistir a maiores cargas orgânicas com a mesma eficiência que sistemas operados com águas residuárias não salinas.

Bishop e Kinner (1981), pesquisaram a eficiência de um tratamento biológico de uma água hiper-salina, através de um RBC (Reatores biológicos de Contato). Utilizou-se uma planta piloto para avaliar a tratabilidade de águas residuárias contendo em torno de 20 g/l de cloratos, e com uma taxa de carga hidráulica de 0,04 e 0,08 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.d. Eles acharam uma remoção de DQO de 61% e 64%, respectivamente. A população biológica das comunidades do biofilme, durante operações salinas e não salinas, foram notavelmente similares. Eles concluíram que os RBCs podem tratar águas residuárias salinas com a mesma eficiência que águas residuárias não salinas.

Klemetson e Lang (1984) conduziram um estudo para determinar se RODs poderiam, efetivamente, tratar águas resíduárias salinas. O estudo mostrou que estes sistemas de tratamento poderiam, com bom êxito, remover amônia de uma água resíduária com uma concentração de cloretos igual a de uma solução a 10% de água do mar. Eles também mostraram que a redução de DQO Inicial (195 mg/l) foi a mesma, tanto para água doce como para água resíduária salina. O tratamento reduziu a DQO em torno de 70%.

#### 2.2.2 EFEITOS DA SALINIDADE SOBRE A REMOÇÃO DE DQO

Em seus estudos sobre os efeitos de altas concentrações de cloreto de sódio, em um processo de filtros biológicos lentos, Lawton e Eggert (1957), também avaliaram a possibilidade de que o cloreto de sódio pudesse afetar a determinação da Demanda Biológica de Oxigênio (DQO). Eles concluíram que concentrações de 10 g/l de NaCl produzem pouco efeito sobre o teste. Contudo, concentrações maiores de sal afetam marcadamente a determinação da DBO.

Manchen (1974), em suas pesquisas, concluiu que apenas a degradação de material orgânico suspenso foi inibida pelo sal e a fração de material orgânico dissolvido não é afetada pela concentração de sal na determinação da DBO.

Gotaas (1949), relata que no efluente de sistemas alimentados com águas resíduárias contendo menos que 10 g/l de cloretos, o valor da DBO é maior, que aqueles de água doce. Isto poderia ser devido ao fato de que baixa salinidade estimula a atividade microbiana.

Davis et alii (1978), declararam que testes de DBO quando executados com águas resíduárias salinas, mostram uma diferença significativa no seu valor. Eles recomendaram que, para se ter resultados consistentes de DBO, as águas resíduárias hiper-salinas sejam tratadas com bactérias tolerantes ao sal.

### 2.3 PRESENÇA DE HALOGENADOS

Os halogenados possuem elementos do grupo VII: fluor, bromo, iodo e cloro. O peso atômico aumenta do fluor (18,9) ao iodo (126,9), e o poder oxidativo diminui. Na indústria química usa-se extensivamente os halógenos como matéria prima dando origem aos organo halogenados. O cloro é o halógeno mais usado, produzindo diferentes substâncias organocloradas. Esses halogenados, quando presentes em águas resíduárias, podem se apresentar tóxicos ou biorefratários. Toxicidade é a capacidade de uma substância para interagir biologicamente sem beneficiar (diminuindo a atividade de microorganismos) e biorefratividade é a capacidade de uma substância em resistir à remoção, em um sistema biológico de tratamento.

Alguns dos principais halogenados alifáticos encontrados em águas resíduárias, estão reunidos na Tabela 2.1 com suas frequências relativas de ocorrência e concentrações (Manual of Practice for Water Poll. Control ).

Tabela 2.1. Principais organo-halogenados nas concentrações geralmente encontradas em estações de tratamento e suas ocorrências relativas, segundo o Manual of Practice for Water Pollution Control.

HALOGENADOS ALIFÁTICOS	FREQUÊNCIA DETECÇÃO	CONC.max. Mg/l
Bromometano	0,12	38
Clorometano	0,29	340
Diclorometano	0,90	630
Tríbromometano	0,12	5
Triclorometano	0,84	30
Tetraclorometano	0,31	28
Clorodibromometano	0,15	5
Diclorobromometano	0,31	36
Diclorodifluormetano	0,14	99
Cloroetano	0,12	15
1,1-Dicloroetano	0,37	5
1,2-Dicloroetano	0,42	119
1,1,2-Tricloroetano	0,15	5
1,1,1-Tricloroetano	0,71	224
Hexacloroetano	0,09	8
Tricloroeteno	0,81	674
Tetracloroeteno	0,84	134
1,2-Dicloropropano	0,33	5

Com o rápido avanço na tecnologia industrial e a sempre crescente introdução de halogenados orgânicos nos coletores de esgoto, é importante que se conheça o impacto

de halogenados orgânicos em processos biológicos de tratamento e o destino destes compostos durante o tratamento. Frequentemente, os sistemas biológicos podem eliminar o problema de halogenados orgânicos pela atividade biológica, transformando-os em dióxido de carbono, água e cloretos. Em alguns casos, os halogenados podem ser lançados na atmosfera por "stripping". Em outros casos, os halogenados orgânicos não são removidos eficientemente pelas técnicas comuns de tratamento biológico, devido a sua lenta metabolização ou a sua resistência ao ataque microbiano, sob as condições de tratamento convencionais.

#### **2.3.1 IMPACTO DE HALOGENADOS ORGÂNICOS SOBRE TRATAMENTOS BIOLÓGICOS**

Há muito pouco tempo, começou-se a investigar o impacto causado por halogenados orgânicos em sistemas biológicos de tratamento. Entretanto, os dados obtidos por Lackmann (1980) e por Stover e Kincannon (1982), mostram que os halogenados orgânicos, nas concentrações geralmente encontradas nas águas resíduárias, não produzem efeitos adversos no processo de tratamento biológico. Os sistemas de lodo ativado pesquisados, operados com águas resíduárias contendo halogenados orgânicos, mostraram altos níveis de tratabilidade (Ver Tabela 2.2).

Tabela.2.2 Níveis de Tratamento encontrados em um sistema de lodos ativados tratando esgotos contendo halogenados.

HALOGENADOS	CONC afi. (mg/l)	R <sub>s</sub> (d)	F/M	DBO afl.	DBO efl. (mg/l)
1,1,2-Dicloroetano	258	6	0,56	212	2
1,1,1-Tricloroetano	118	6	0,58	245	2
1,1,2,2-tetracloroetano	201	8	0,33	244	2
Tricloroetileno	95	6	0,65	294	4
1,1,2-Dicloropropano	182	6	0,76	247	2
Clorofórmio	35	6	0,56	241	2
Tetraclorometano	19	6	0,54	257	3
1,1,2-Dicloroetileno	29	6	0,60	252	2

onde:

afl = afluente

efl = efluente

F/M = razão alimento/microorganismos

Kincannon et alii (1981), através de estudos com sistemas de lodo ativados, concluíram que águas resíduárias contendo halogenados orgânicos não demonstraram efeitos adversos sobre os sistemas.

### 2.3.2 BIODEGRADABILIDADE DE HALOGENADOS ORGÂNICOS

Os halogenados orgânicos nas concentrações comumente encontradas em águas resíduárias são, geralmente, considerados não tóxicos ou biorefratários, em sistemas de lodo ativado. Entretanto, alguns estudos mostram que as populações microbianas podem se adaptar aos halogenados sem ocorrer toxicidade, e em muitos casos os halogenados

orgânicos são degradados biologicamente. A Tabela 2.3 mostra a remoção percentual de vários halogenados pelos mecanismos de dessorção ("stripping"), adsorção e biodegradação (Manual of Practice for Water Poll. Control). Vários destes halogenados foram degradados biologicamente e apenas uma pequena quantidade de hidrocarbonos halogenados sofreram ação dos três mecanismos, em um sistema de lodos ativados. Os halogenados removíveis apenas por dessorção apresentaram maiores concentrações efluentes.

Tabela.2.3 Mecanismos de Remoção de Halogenados Orgânicos por Lodos Ativados.

HALOGENADOS	CONC afi. (mg/l)	% REMOÇÃO		
		stripping	adsorção	biológico
1,1,2-Dicloroetano	258	99,5	---	----
1,1,2,3-Tricloroetano	118	100,0	---	----
1,1,2-Dicloropropano	182	99,9	---	----
Clorofórmio	35	19,0	1,2	78,7
Tricloroetileno	95	65,1	0,8	33,8
Tetraclorometano	19	33,0	1,4	64,9

Shamat e Maler (1980), estudaram a remoção de halogenados por tratamento biológico convencional e determinaram as constantes dos processos cinéticos. Seus estudos também mostraram que culturas enriquecidas, que podem metabolizar completamente halogenados orgânicos, podem ser desenvolvidas da biomassa de estações de tratamento. Eles também concluíram que o tempo médio de

residência (Idade de todo) é um parâmetro utilizável para comparar e correlacionar características de projeto e características operacionais, em um processo de todos ativados tratando águas residuárias contendo halogenados orgânicos.

Tomando como base os trabalhos de Melcer (1982) Tabak et alii (1981) e Matsui et alii (1975, 1988), conclui-se que muitos dos halogenados podem ser ditos biodegradáveis.

### **2.3.3 RISCOS ASSOCIADOS COM A EXPOSIÇÃO À HALOGENADOS ORGÂNICOS.**

O índice de risco pode ser definidos como o indicador geral de dano potencial de uma substância perigosa para os seres humanos e o ambiente. Este pode ser estimado tomando em consideração todos os parâmetros relacionados com destino, efeitos e características doses/resposta destas substâncias. Portanto, a estrutura química, as propriedades físico-químicas, os mecanismos de ação, a transformação e o transporte químico, biológico e ambiental e os índices de toxicidade, são parâmetros importantes para estimar o risco de agentes químicos no meio ambiente.

Entre as substâncias químicas apontadas como potencialmente carcinogênicas, encontram-se muitos

halogenados orgânicos. As substâncias potencialmente carcinogênicas são classificadas, usando-se como índice de toxicidade o nível de evidência, baseado em sua carcinogenicidade e na força que mostram (fator de potência) ao induzir respostas carcinogênicas. Para se avaliar estas substâncias são utilizados três tipos de evidência: 1) evidência epidemiológica; 2) evidência experimental derivada a partir de bioensaios a longo prazo com animais; 3) evidências sugeridas ou apoiadas a partir de provas a curto prazo, e correlações entre metabolismo, estrutura/atividade. (Anderson et alii).

A Tabela 2.4 mostra vários halogenados orgânicos e seu potencial cancerígeno.

Tabela. 2.4 : Classificação das substâncias químicas segundo seu potencial carcinogênico.  
(Anderson et alii)

SUBSTÂNCIAS	GRAU DE EVIDÊNCIA		GRAU DE PERIGOSIDADE
	Humano	Animal	
Clorofórmio	Inadequado	Suficiente	Baixo
1,2-Dicloroetano	Inadequado	Suficiente	Baixo
1,1-Dicloroetileno	Inadequado	Limitado	Baixo
Epicloridrina	Inadequado	Suficiente	Baixo
Heptacloro	Inadequado	Suficiente	Médio
Hexacloroetano	Inadequado	Limitado	Baixo
Tetracloreto de Carb.	Inadequado	Suficiente	Médio
Tetracloroetano	Inadequado	Limitado	Baixo
Tricloroetano	Inadequado	Limitado	Baixo

A associação de um grau de evidência inadequado em humanos e suficiente em animais, indica que a substância é potencialmente cancerígena ao homem, sendo comprovadamente cancerígena à animais. A associação de um grau de evidência inadequado em humanos e limitado em animais, indica que a substância é potencialmente carcinogênica para animais, mas não oferece dados suficientes para classificação como cancerígeno humano.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. MATERIAIS**

Esta pesquisa visou observar e avaliar a possibilidade de tratamento biológico aeróbio de águas resíduárias provenientes de uma Indústria Cloro-química. Para tanto, produziu-se uma água resíduária sintética de composição semelhante àquela lançada por uma Indústria Cloro-química. Sendo esta água resíduária muito salina e apresentando em sua composição substâncias organocloradas, a pesquisa foi dividida em duas etapas; na primeira etapa utilizou-se um sistema de lodo ativado em escala de laboratório para avaliar a tratabilidade da água resíduária sem organoclorados; e, numa segunda etapa, devido à pouca disponibilidade de substâncias organocloradas, utilizou-se um sistema em regime de bateladas, para avaliar a tratabilidade dos organoclorados.

##### **3.1.1 PRIMEIRA ETAPA**

###### **3.1.1.1 Os sistemas de lodo ativado**

Para a primeira etapa da investigação experimental, foram construídos dois sistemas de lodo ativado, de dimensões semelhantes, em escala de laboratório, ambos com dois reatores e um decantador.

A Figura 3.1 mostra esquemas dos sistemas construídos para a pesquisa. Cada sistema era composto de um reator primário ( 5,75 l ), seguido por um secundário ( 3,75 l ) e um decantador ( 3,00 l ). A alimentação dos sistemas e a recirculação de lodo eram feitas por uma bomba dosadora.

#### a. Reatores Primário e Secundário

Feitos em acrílico transparente e de forma cilíndrica, os reatores com diâmetro de 14 cm ( interno ) tinham 50 cm de altura e capacidade máxima de 7,00 l . Fixados na parte superior (tampas) dos reatores, motores com rotação de 30 rpm acionavam eixos centrais com palhetas, permitindo a agitação lenta do lodo misto sem que houvesse aeração do conteúdo dos reatores. A aeração era realizada através de uma bomba de ar, tipo aquário, acoplada por uma mangueira a uma pedra porosa que, no fundo do reator, difundia o ar insuflado. O nível de água nos reatores era mantido através de sifões invertidos. As ligações entre os reatores e destes com o decantador eram feitas por meio de mangueiras plásticas, flexíveis e transparentes, com diâmetro de 10 mm.

## LEGENDA

## SISTEMA DE LODO ATIVO

M - Motor  
 A - Aerador  
 MI - Misturador  
 TA - Tanque de Alimentação  
 E - Efluente  
 BD - Bomba dosadora  
 P - Polia  
 MN - Mantedor de Nível

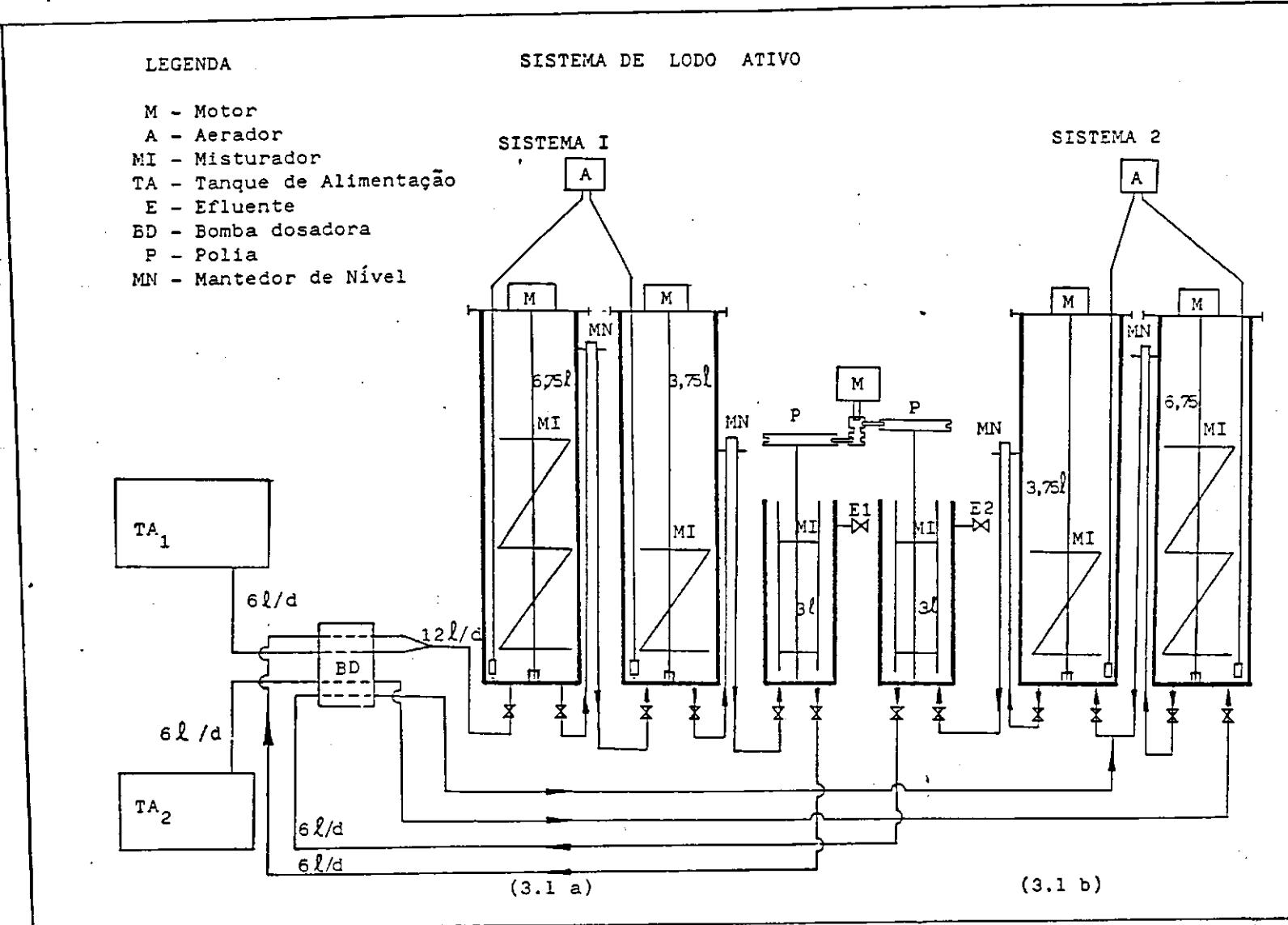


Fig. 3.1 - Representação Esquemática dos Sistemas de Lodo Ativo

### b. Decantadores

Os decantadores dos dois sistemas eram idênticos. Construídos em acrílico transparente, de forma cilíndrica, tinham diâmetro interno de 12 cm e capacidade de 3,00 l. Uma palheta conectada a um eixo central com rotação de 3 rpm provocava uma suave agitação, facilitando a decantação do lodo.

### c. Bomba Dosadora

Usou-se, nesta pesquisa, uma bomba dosadora tipo peristáltica com cabeçote aberto, para evitar entupimento nos canais de bombeamento de lodo de retorno. Dos 8 (oito) canais da bomba, foram usados apenas 4 (quatro) canais, sendo, 2(dois) para a alimentação dos sistemas e 2(dois) para recirculação do lodo de retorno. Por ser fixa a rotação da bomba, a vazão de alimentação era variada através de um temporizador que regulava o período de acionamento da bomba.

Os reatores, decantadores e a bomba estavam montados num painel vertical de madeira, móvel.

#### 3.1.1.2 O sistema de sedimentação

No final da operação dos sistemas de lodo ativado, tendo-se estabelecido um regime estacionário, para a qualidade e quantidade de substrato aplicado, procedeu-se

ao teste de sedimentabilidade do lodo gerado no sistema. Utilizou-se neste teste um sistema de sedimentação, formado por cilindros de acrílico transparente, com 0,10 m de diâmetro interno, 1,00 m de altura e 2,00 l de capacidade. Um sistema de agitação com uma velocidade de 1 rpm, permitia o choque entre os flocos e, consequentemente, melhor sedimentação.

### 3.1.2 SEGUNDA ETAPA

A segunda etapa da investigação experimental, objetivou avaliar a tratabilidade de substâncias organocloradas (halogenados orgânicos), resultantes da operação de Indústrias Cloro-químicas, através da determinação de sua toxicidade e/ou biorefratividade.

Os halogenados orgânicos testados foram:

1. TRICLOROPROPANO - TCP -  $C_3H_5Cl_3$

2. DICLOROETANO - DCE -  $C_2H_4Cl_2$

3. TETRACLOROMETANO -  $CCl_4$

4. TRICLOROMETANO - (Clorofórmio) -  $CHCl_3$

A Figura. 3.2 mostra o esquema do teste em bateladas.

O sistema era alimentado com lodo proveniente de um sistema de lagoas aeradas, alimentadas exclusivamente com esgoto doméstico. Um sistema de agitação tipo Jar Test,

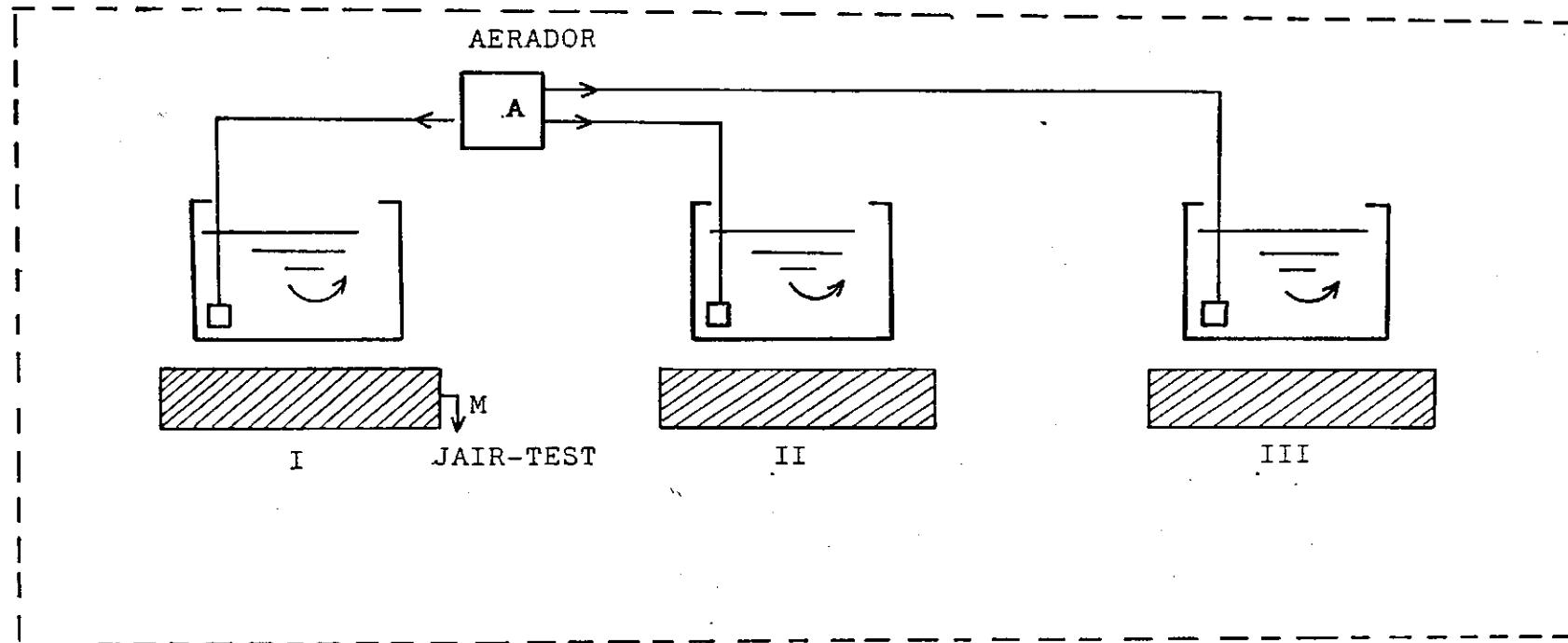


Fig. 3.2 - Sistema em batelada.

mantinha os flocos das bateladas de lodo em suspensão. A aeração era feita através de uma bomba de ar, tipo aquário, acoplada por uma mangueira a uma pedra porosa, que difundia o ar insuflado.

### 3.2 MÉTODOS

#### 3.2.1. PRIMEIRA ETAPA

##### 3.2.1.1 Procedimento Operacional

Embora tendo geometria idêntica, os dois sistemas construídos para a primeira etapa da investigação experimental, diferiam por um fator operacional: no primeiro sistema (Figura. 3.1) o lodo de recirculação era bombeado do decantador para o reator primário. Tinha-se, portanto, nesse sistema, lodo nos dois reatores, ou seja, os dois reatores eram usados como reatores biológicos. Já no segundo sistema, o lodo de retorno era introduzido no reator secundário, de modo que só havia lodo neste reator, funcionando o reator primário como tanque de equalização (Ver Figura 3.1).

Para garantir a presença de uma massa ativa de microorganismos e, assim, estabelecer com uma certa brevidade um regime estacionário, os sistemas foram inoculados com lodo ativo proveniente de um sistema de lagoas aeradas, alimentadas exclusivamente com esgoto

doméstico, obtido do sistema de esgotos da cidade de Campina Grande - Pb.

#### a. Alimentação dos Sistemas

Os sistemas foram alimentados com uma água resíduária sintética, composta basicamente de Glicerina, Etileno Glicol, Cloreto de Cálcio e Magnésio e Esgoto Doméstico (Ver Quadro 3.1). As substâncias e as suas proporções foram estabelecidas em conformidade com o que se espera ter normalmente em uma Indústria Cloro-Química. Foram adicionados à água resíduária sintética 2,25g de nitrogênio e 0,5 g de fósforo, na forma de  $\text{NH}_4\text{Cl}_4$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , para manter concentrações de 5,0 mg N/l e 2,0 mg P/l.

No início da fase experimental, alimentou-se os sistemas com uma vazão afluente de 6 l/d, tendo-se, na água resíduária, uma concentração de cloretos na ordem de 20 g/l  $\text{Cl}^-$ . Observou-se, através do teste de TCO, que após um dia de exposição à esta água resíduária, o lodo tinha perdido praticamente toda sua atividade biológica. Resolveu-se, então, re-iniciar a pesquisa, alimentando o sistema com metade da dureza anterior ou, equivalentemente, diluir a água resíduária, aplicando-se ao sistema uma vazão de 12 l/d, em substituição aos 6 l/d aplicados inicialmente.

No decorrer da pesquisa, procurou-se diminuir gradualmente a diluição da água resíduária sintética até ser alcançada uma concentração de cloretos na ordem de 20 g/l.

QUADRO 3.1: Composição da água resíduárua sintética de alimentação do sistema de lodo ativado no final da primeira etapa

Composto	Concentração
Glicerina	800 mg/l
Etileno Glicol	40 mg/l
Cloreto	20000 mg/l
Esgoto Doméstico	4%

#### b Sedimentabilidade do Lodo Ativo

Na verificação da qualidade do lodo formado nos sistemas, analisou-se a sua sedimentabilidade. O teste de sedimentabilidade consistiu primeiramente no adensamento do lodo ativo presente nos reatores biológicos dos sistemas. Deste lodo adensado foram feitas 4 (quatro) diluições sucessivas ( 100, 75, 50 e 25% de lodo em um volume de 2,0 litros ). O lodo, assim diluído, foi colocado nas colunas de sedimentação e, sob suave agitação, deixado decantar. Observou-se a velocidade descencional da interface entre lodo sedimentado e água clarificada (Velocidade de sedimentação em zona).

### 3.2.1.2 Procedimento Analítico

O acompanhamento do sistema foi feito através de observações de parâmetros operacionais e de controle. O Quadro 3.2 apresenta os parâmetros operacionais e de controle observados, e a frequência destas observações.

QUADRO 3.2: Natureza e frequência dos testes realizados durante a operação dos sistemas de lodo ativado alimentados continuamente com água resíduária sintética.(primeira fase)

Parâmetros	Afluente	Efluente	Reator
Vazão	d	d	
DQO	d	d	
SVS			d
TCO			d
Sediment.			x

d = teste diário.

x = apos alcançar 20 g/l de Cl<sup>-</sup>.

#### a. Demanda Química de Oxigênio e Sólidos Voláteis

As amostras para determinação da demanda química de oxigênio ( DQO ) e dos sólidos voláteis em suspensão ( SVS ) foram coletadas e analisadas conforme técnicas padrões do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters, 1985.

### b. Taxa de Consumo de Oxigênio

Para a medição da taxa de consumo de oxigênio (TCO), utilizou-se um medidor de oxigênio modelo YSI 54 ABP, provido de eletrodo de membrana seletiva de oxigênio gasoso e acoplado a um registrador PYE UNICAN modelo AR-55. As medições se basearam no procedimento proposto por Van Haandel e Catunda (1983): Interrompe-se o fornecimento de oxigênio ao reator, mantendo-se o licor misto agitado. Mergulha-se o eletrodo do medidor de oxigênio e registra-se, em função do tempo, o consumo de oxigênio pelos microorganismos presentes no licor misto, determinando-se, então, a taxa de variação de OD no licor misto em função do tempo.

Destacamos que apenas a aeração do sistema era interrompida, sendo o mesmo operado normalmente com relação aos demais fatores.

A Figura 3.3 ilustra o esquema utilizado no teste de TCO.

### c. Dureza

As amostras para determinação da dureza foram coletadas e analisadas, conforme técnicas padrões do Standard Methods for the Examination of the Water and Wastewater, 1985.

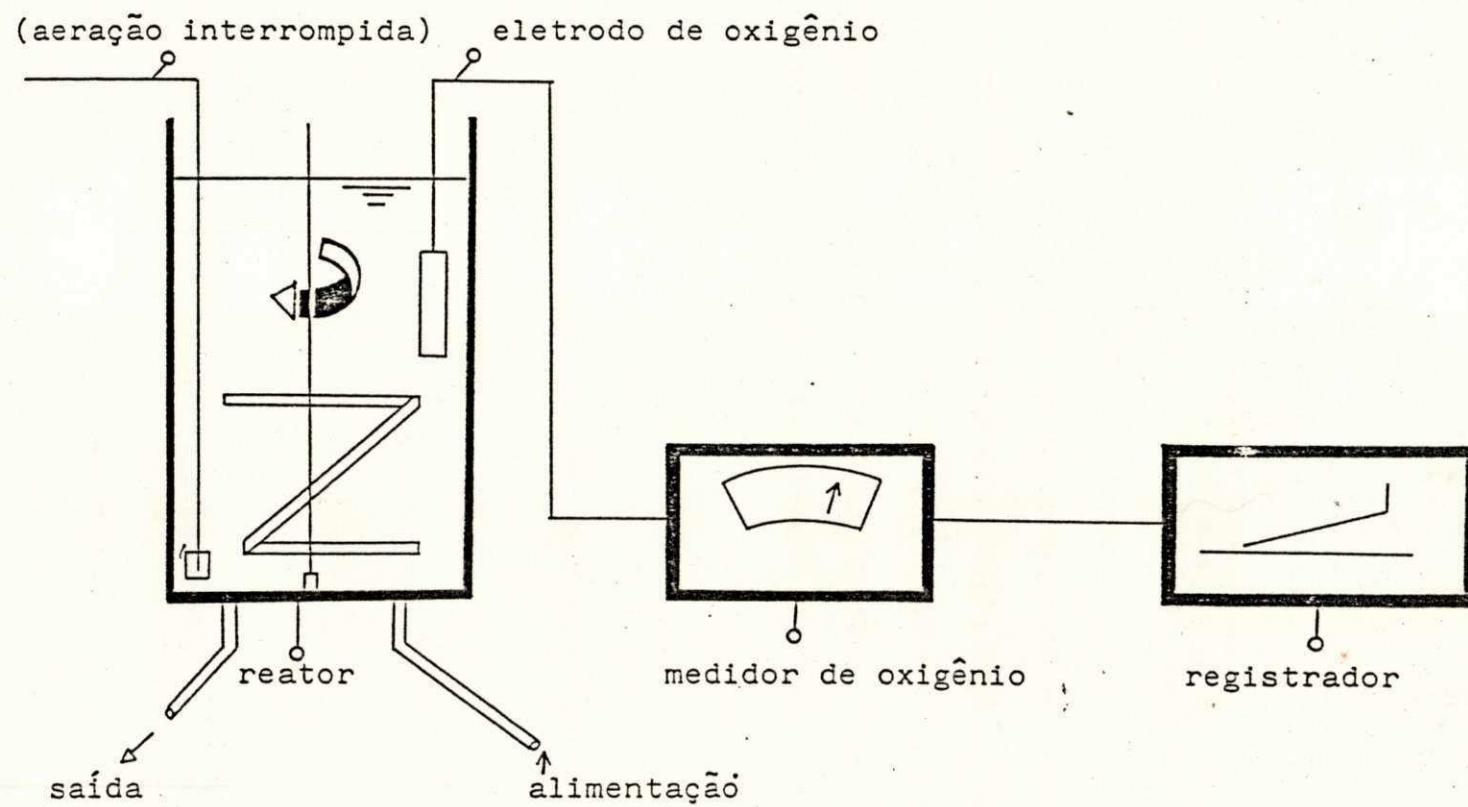


Fig.3.3: Esquema do Teste da Taxa de Consumo de Oxigênio

d. Constantes de Vesilind,  $V_0$  e  $k$ .

Para avaliar a sedimentabilidade do lodo formado nos sistemas, a partir da alimentação com água resíduária sintética, procedeu-se ao teste de sedimentabilidade para determinar os valores das constantes  $V_0$  e  $k$  da equação de Vesilind, que descreve a sedimentação em zona de lodo ativado.

Foram feitas leituras do abaixamento da interface lodo-sobrenadante nos tempos 0, 1, 2, 3, 4, ..., 9, 10, 15, 20, 25, 30 minutos de sedimentação, determinando-se, assim, a velocidade de sedimentação em zona do lodo ativado,  $V$ . Conforme a equação de Vesilind, tem-se:

$$V = V_0 \cdot \exp \left( - \frac{kx}{t} \right) . \quad (3.1)$$

ou

$$\ln V = \ln V_0 - \frac{kx}{t} \quad (3.2)$$

onde

$V$  = velocidade de sedimentação

$x$  = concentração de sólidos em suspensão

$V_0, k$  = constantes a serem determinadas

As constantes  $k$  e  $V_0$  são determinadas da seguinte maneira:

(1) plota-se os valores de  $\ln(V)$  obtidos experimentalmente, em função da concentração do lodo, na escala semi-log;

(2) traça-se uma reta pelos pontos plotados;

(3) determina-se o coeficiente angular da reta,  $k$  e

(4) determina-se o coeficiente linear da reta,  $V_0$ .

Comparando-se estes valores com aqueles observados em um sistema de lodo ativado tratando esgoto doméstico ( $k=0,35$  a  $0,55$  l/g e  $V_0 = 150$  a  $250$  m/d), é possível avaliar como se comporta o lodo formado nos sistemas experimentais, alimentados com água resíduária sintética, a respeito da sedimentabilidade.

### 3.2.2.2 SEGUNDA ETAPA

Para a segunda etapa da investigação experimental, avaliou-se a toxicidade dos organoclorados resultantes da operação de uma Indústria cloro-química, bem como o mecanismo de remoção destes no processo de tratamento (biodegradabilidade e/ou stripping), através de um sistema em bateladas de lodo ativado.

### 3.2.2.1 Toxidez.

Como parâmetro de avaliação da toxidez das substâncias organocloradas sobre a atividade biológica do lodo ativado, usou-se a Taxa de Consumo de Oxigénio. A técnica utilizada se constituiu na comparação da TCO de duas bateladas de lodo idênticas, sendo que a uma das bateladas era adicionado uma substância organoclorada e à outra batelada não. O teste foi realizado da seguinte maneira:

(I) Preparo das Soluções para Teste: os organoclorados foram utilizados separadamente e em várias concentrações, tendo sido dissolvidos em álcool etílico, por serem imiscíveis em água.

HALOGENADO	SOLVENTE	SOLUÇÃO TESTE	CONC. TESTADA
Tricloropropano	Alcool Etílico	Sol. 1	200;300;500; 750;1000 mg/l
Dicloroetano	Alcool Etílico	Sol. 2	200; 500 e 1000 mg/l
Triclorometano	Alcool Etílico	Sol. 3	200; 500 e 1000 mg/l
Tetraclorometanol	Alcool Etílico	Sol. 4	500;1000mg/l

(II) Prova em Branco: provas em branco foram utilizadas para se correlacionar a variação da atividade biológica no tempo, de um sistema com e sem organoclorado.

TCO = f (tempo;conc.organoclorado;tipo organoclorado)

I           LODO + SOLUÇÃO TESTE  
(álcool+organoclorado)

II           LODO + ÁLCOOL   -----> PROVA EM BRANCO

Colocou-se em dois recipientes ( I e II ), 300 ml de lodo que foi mantido aerado até que fosse feita a TCO Inicial do lodo (TCO<sub>1</sub> I e TCO<sub>1</sub> II). Após a medição da TCO , os recipientes ficaram sob aeração durante 5 minutos.

Interrompeu-se a aeração no recipiente I e adicionou-se uma solução teste ,medindo-se imediatamente a TCO do lodo (TCO<sub>0</sub> I). Após a medição,aerou-se o lodo por cinco minutos, procedendo-se novamente com teste de TCO (TCO<sub>1</sub> I) e ,assim,sucessivamente até um período total de aeração de 30 minutos. O mesmo procedimento foi feito no recipiente II, onde foi adicionado apenas álcool etílico (obtendo-se os valores da TCO<sub>0</sub> II, TCO<sub>1</sub> II, etc.) . O esquema do teste está mostrado na Figura.3.4.

### 3.2.2.2 Biodegradabilidade e Dessorção

Para verificar se os halogenados orgânicos testados eram biodegradados no sistema , foram realizados testes de cromatografia em amostras retiradas do recipiente I durante o período em que a TCO estava sendo realizada. Para verificação do efeito de dessorção nos halogenados ,fol

mantido um recipiente contendo água (recipiente III), paralelamente ao recipiente I. A este se adicionou a solução teste, equivalente àquela utilizada no recipiente I. Amostras para análise cromatográfica eram retiradas, também, deste recipiente, quando a aeração era interrompida, sendo estas interrupções nos mesmos intervalos de 5 minutos que o recipiente I.

As amostras retiradas dos recipientes I e III eram colocadas em tubos contendo n-hexano e sulfato de sódio. Os tubos eram agitados para contactar as duas fases líquidas imiscíveis água e hexano. Depois de deixar o tubo em repouso, separava-se um sobre-nadante de n-hexano da fase aquosa inferior. Assim, obtinha-se e retirava-se o n-hexano contendo a substância organoclorada utilizada no teste (a validade da suposição de que os organoclorados se distribuem sobre as duas fases : n-hexano e água, foi verificada experimentalmente). Este tipo de extração líquido-líquido se chama partição cromatográfica. Portanto, a concentração de organoclorados no n-hexano era indicativa da concentração dessas substâncias nas amostras retiradas.

Na determinação de remoção de organoclorados foi utilizado um cromatógrafo de gás (ver Figura 3.5). A cromatografia pode ser considerada como um método analítico que inclui a separação, identificação e determinação quantitativa dos componentes individuais da

mistura analisada. O teste de cromatografia foi realizado em amostras retiradas dos recipientes com organoclorados.

A parte essencial do cromatógrafo é a coluna; um tubo cheio de um adsorvente sólido ou de um suporte poroso inerte, impregnado com um líquido não volátil (fase estacionária) através do qual flui uma corrente gasosa (gás de arraste).

Precedendo a coluna existe um dispositivo de injeção que permite volatilizar e introduzir a solução na corrente gasosa; após a coluna existe um detector que mede, geralmente, uma propriedade física do gás que passa por ele. Sistemas eletrônicos possibilitam o controle das temperaturas do injetor, da coluna e do detector, como também a amplificação e registro do sinal fornecido. O gás de arraste é fornecido por um cilindro de gás comprimido ou diretamente por um gerador (Gudzinowicz, 1976).

Utilizou-se durante a pesquisa um Cromatógrafo de Gás modelo CG 35370 e o gás de arraste foi o Nitrogênio.

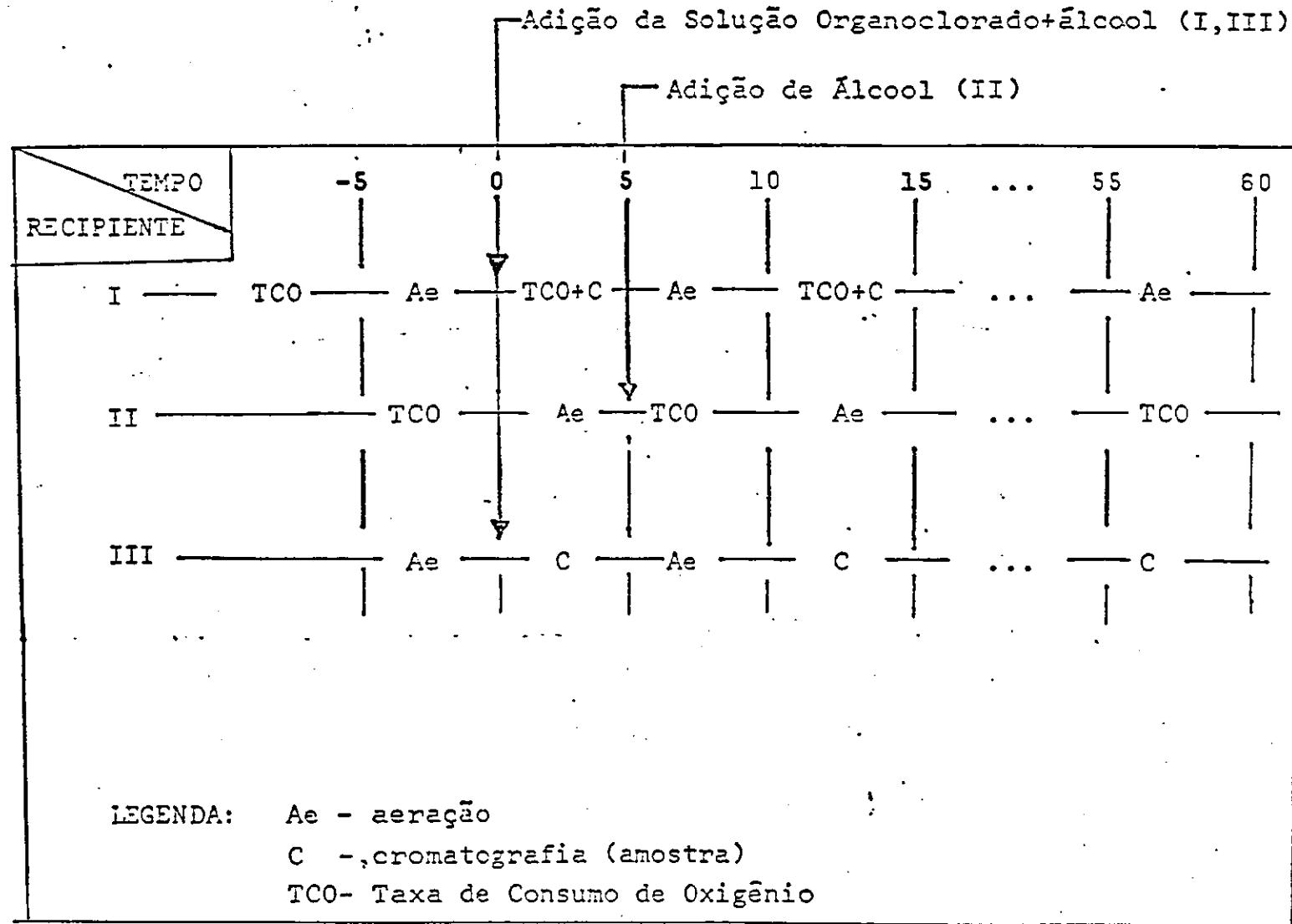


Fig.3.4: Esquema do Teste em Bateladas

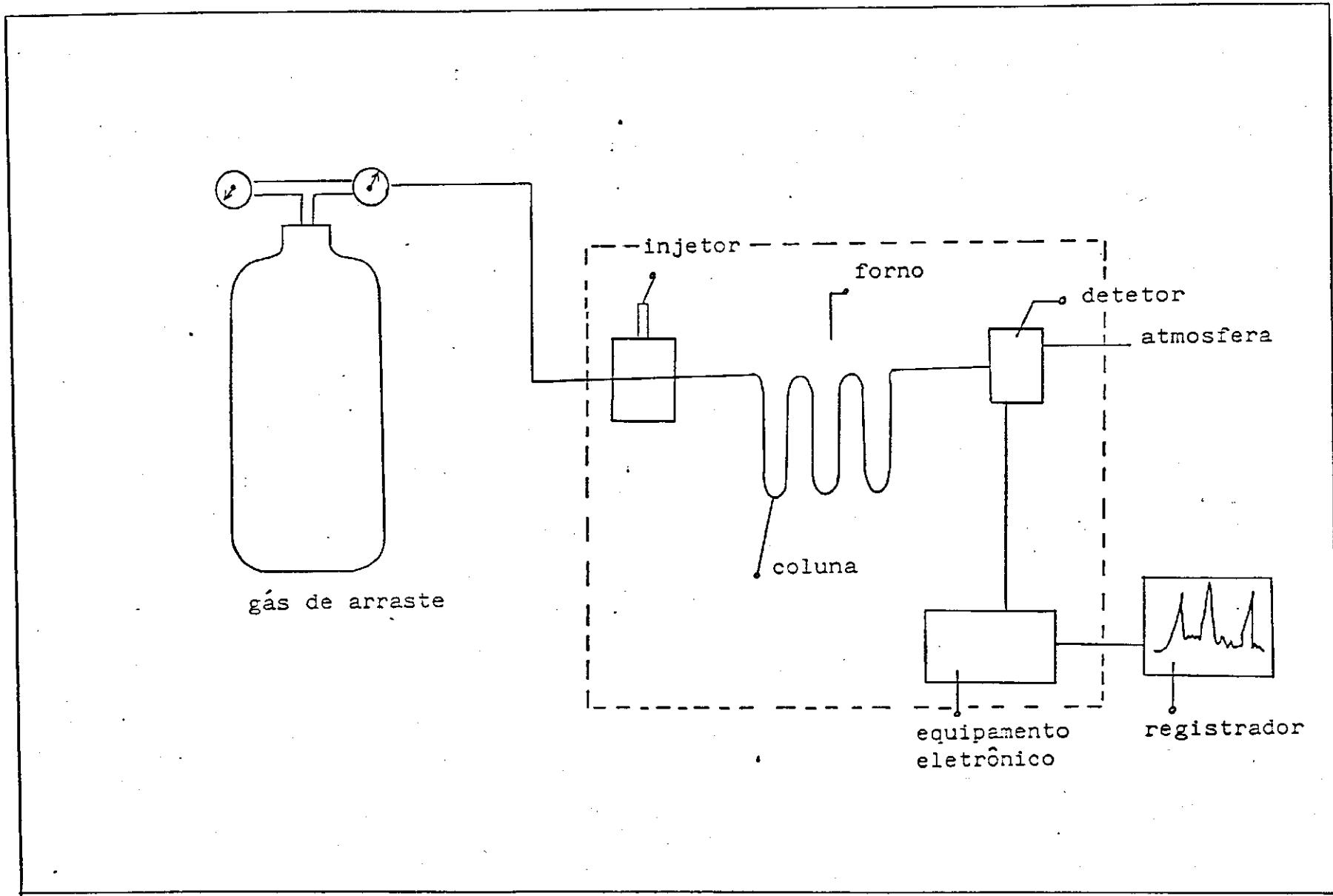


Fig.3.5: Esquema de um Cromatógrafo de Gás

## 4. APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.

### **4.1 - PRIMEIRA ETAPA**

Objetivou-se, com a realização da investigação experimental nos sistemas de lodo ativado operados na primeira etapa da pesquisa, a obtenção de dados experimentais que possibilitassem avaliar a tolerância dos sistemas a um afuente altamente salino (20 g/l de Cl<sup>-</sup>).

Em sistemas de lodo ativado operando sob um regime estacionário, estabelecem-se massas constantes de lodo ativo, resíduo endógeno e lodo inerte. No presente trabalho, adotou-se a operação dos sistemas I e II (Figura 3.1) sob regime estacionário, ou seja, a concentração de cloretos só era aumentada quando os sistemas estavam operando estacionariamente para a concentração anterior. Para se determinar se os sistemas estão operando em regime estacionário, é necessário que se verifique, através do balanço de massa, se há constância nas massas de lodo nos sistemas.

O cálculo do balanço de massa requer a determinação dos seguintes parâmetros :

- 1) DQO do áfluente
- 2) DQO do efluente
- 3) Consumo de oxigênio
- 4) Concentração de sólidos voláteis

Os resultados experimentais para uma idade de lodo de  $R_s = 10$  dias e uma vazão variando de 12 l/d a 6 l/d (Ver Figura. 4.1) estão representados nas Figuras 4.2 e 4.3, e foram utilizadas para fazer o balanço de massa dos sistemas, como segue:

#### 4.1.1 Balanço de Massa do Sistema I

Observando-se os parâmetros que definem o desempenho do Sistema I (Ver Figura 4.2), durante a investigação experimental, vê-se que estes demonstram consideráveis oscilações sem que haja, no entanto, uma tendência clara de aumentar ou diminuir sistematicamente, em função da variação de concentração de cloretos. Dessa forma, para o cálculo do balanço de massa, adotou-se as médias dos valores obtidos como representativas do desempenho do

sistema. Observando-se, ainda, que a concentração média dos sólidos em suspensão totais era em torno 30% superior aos sólidos em suspensão voláteis. Assim, os valores médios adotados são:

1 - Eficiência média de remoção de DQO.....70%

2 - Concentração média de lodo volátil  
(Xv)...1,5 g SSV/l

3 - Concentração média de lodo total  
(Xt)....1,9 g SST/l

4 - Taxa média de consumo de oxigênio (TCO)

I) reator primário....15 mg/l/h

II) reator secundário.... 4 mg/l/h

a. cálculo da massa de material orgânico  
afluente:(MStI)

Para a determinação da massa de material orgânico afluente, calcula-se a DQO de cada componente da água resíduária sintética que alimenta os sistemas.

Sabendo que a DQO é dada por:

$$1 \text{ g de } C_xH_yO_z = 8(4x + y - 2z)/(12x + y + 16z) \text{ g DQO} \quad (4.1)$$

então temos:

- DQO da Glicerina ( $C_3H_8O_3$ )

$$\begin{aligned} g \text{ DQO/g de } C_3H_8O_3 &= 8(4*3 + 8 - 2*3) / (12*3 + 8 + 16*3) = \\ &= 1,22 \end{aligned}$$

- DQO do Etíleno Glicol ( $C_2H_6O_2$ )

$$\begin{aligned} g \text{ DQO/g de } C_2H_6O_2 &= 8(4*2 + 6 - 2*2) / (12*2 + 6 + 16*2) = \\ &= 1,29 \end{aligned}$$

- DQO do Esgoto = 0,80 g DQO/l de esgoto

Para obtenção da DQO afluente a partir dos compostos na água resíduária sintética, utilizamos 4,8 g de Glicerina; 0,24 g de Etíleno Glicol e 0,24 l de esgoto.

$$MStI = 4,8 * 1,22 + 0,24 * 1,29 + 0,24 * 0,80 = 6,36 \text{ g/d}$$

b. cálculo da massa de material orgânico efluente: (MSte)

Para se calcular a massa de material orgânico efluente considera-se que em torno de 30% da massa afluente permanece, ou seja, não é removida no tratamento. Então, temos:

$$MSte = 0,3 * MStI \quad (4.2)$$

$$= 0,3 * 6,36 \text{ g DQO/d}$$

$$= 1,90 \text{ g DQO/d}$$

c. cálculo da massa de material orgânico no lodo de excesso: (MSx)

A massa de material orgânico no lodo de excesso pode ser tomada como 1/10 da massa de lodo no sistema ( $R_s = 10 \text{ d}$ ). Para converter lodo orgânico (g SVS/d) em massa de DQO, usa-se o fator de conversão  $p = 1,56 \text{ g DQO/g SVS}$  (Dias, M. C., 1982). Portanto, a massa de material orgânico no lodo de excesso é:

$$\begin{aligned} MSx &= p * MXv/Rs = p * (V_1 + V_2) * Xv/Rs \quad (4.3) \\ &= 1,56 * (6,75 + 3,75) * 1,5/10 \\ &= 2,46 \text{ g DQO/d} \end{aligned}$$

- d. cálculo da massa de material orgânico oxidadado (MSo)

Por definição, a massa de material orgânico oxidado é igual ao consumo de oxigênio no sistema. O consumo de oxigênio é dado por:

$$\begin{aligned} MSo &= TC01 * V_1 + TC02 * V_2 \quad (4.4) \\ &= (15 * 6,75 + 4 * 3,75) * 24/1000 \\ &= 2,79 \text{ g DQO/d} \end{aligned}$$

A soma do material orgânico efluente ( $M_{St}$ e), do material orgânico no lodo de excesso ( $M_{Sx}$ ) e do material orgânico oxidado é igual à:

$$M_{Stotal} = M_{St}e + M_{Sx} + M_{So} \quad (4.5)$$

$$= 1,90 + 2,46 + 2,79$$

$$= 7,15 \text{ g DQO/d}$$

Comparando o valor da massa de material orgânico total com a massa de material orgânico afluente ( 6,48 g DQO/d ), observa-se que há uma boa correlação, tendo-se uma recuperação de 112%, então o balanço de massa ( $B_o$ ) torna-se:

$$B_o = M_{Stotal}/M_{St}i \quad (4.6)$$

$$B_o = 7,15/6,36$$

$$= 1,12$$

#### 4.1.2 Balanço de Massa do Sistema II

No sistema II, verificou-se novamente haver uma grande dispersão dos dados experimentais (Ver Figura. 4.3) que representam o seu desempenho, sem que haja um comportamento sistemático das variáveis. Então, serão adotadas outra vez as médias.

## 1 - Eficiência média de remoção de DQO

- I) No reator primário.....50%
- II) No reator secundário.....20%
- III) Total .....70%

## 2 - Concentração média de todo volátil

(SSV)...0,4 g SVS/l

## 3 - Taxa média de consumo de oxigênio

(TCO)....7 mg/l/h

Observa-se que no reator primário (o qual é acarido mas não há todo biológico) ocorre uma grande remoção de DQO. Acredita-se que essa remoção se deve à dessorção (stripping) dos componentes voláteis do material orgânico afluente.

Para o cálculo do balanço de massa do sistema II, deve ser levado em consideração o material orgânico dessorvido no reator primário. Temos, então, pela Figura 4.3:

a. massa de material orgânico dessorvido no reator primário:

$$MSd = 0,5 * MSTi \quad (4.7)$$

$$= 3,18 \text{ g DQO/d}$$

b. cálculo da massa de material orgânico no efluente:

$$MStc = 0,3 * MSTi \quad (4.8)$$

$$= 1,90 \text{ g DQO/d} ;$$

c. cálculo da massa de material orgânico no lodo de excesso:

$$MSx = p' * MXv/Rs \quad (4.9)$$

$$= 1,56 * 3,75 * 0,4/10$$

$$= 0,23 \text{ g DQO/d} ;$$

d. cálculo da massa de material orgânico oxidado

$$MSo = TCO * V \quad (4.10)$$

$$= 7 * 24 * 3,75/1000$$

$$= 0,63 \text{ g DQO/d} .$$

Logo, podemos calcular MStotal:

$$MStotal = 1,90 + 0,23 + 0,63 + 3,18 \quad (4.11)$$

$$= 5,94 \text{ g DQO/d}$$

**Balanço de massa (Bo)**

$$Bo = 5,94/6,36 \quad (4.12)$$

$$= 0,93$$

Observa-se que no Reator 1 do Sistema II, há uma grande redução da DQO apesar de não haver evidência de atividade biológica. Conclui-se, então, que neste reator havia remoção física de material orgânico, através do processo de dessorção.

$$\% \text{ DQO removida (afluente-reator 1)} = 50 \%$$

O Quadro 4.1 mostra, em termos percentuais, os valores das frações de DQO nos sistemas, obtidas a partir do balanço de massa.

QUADRO 4. 1 : Balanço de massa dos sistemas I e II,  
operados na primeira etapa.

SISTEMA I

DQO afli	DQO efl.	DQO l.ex.	DQO ox.
			R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>
	30 %	38 %	38 %      16 %
112 %			$B_0 = 112/100 = 1,12$

SISTEMA II

DQO. l.ex.			
DQO afli	DQO efl.	DQO ox.	DESSORCAO
		R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>
	30 %	13 %	10 %      50 %
93 %			$B_0 = 93/100 = 0,93$

LEGENDA:

DQO afli. - DQO afluente

DQO efl. - DQO efluente

DQO l.ex. - DQO do lodo de excesso

DQO ox. - DQO oxidata

R<sub>1</sub> - Reator Primário

R<sub>2</sub> - Reator Secundário

Equação de Vesilind

$$V = V_0 \cdot \exp (-k \cdot X) \quad (4.13)$$

ou

$$\ln V = \ln V_0 - k \cdot X \quad (4.14)$$

onde:

$V$  = velocidade de sedimentação

$X$  = concentração de sólidos em suspensão

$V_0, k$  = constantes a serem determinadas

Através da Figura 4.4 temos que os valores de  $k$  e  $V_0$  são:

$$k = 0,40 \text{ l/g}$$

$$V_0 = 330 \text{ m/d}$$

Comparando-se estes valores com aqueles observados em um sistema de lodo ativado tratando esgoto doméstico ( $k=0,35$  a  $0,55$  l/g e  $V_0=150$  a  $250$  m/d), verifica-se que o lodo obtido nos sistemas biológicos, alimentados com a água resíduária salina, apresenta uma melhor sedimentabilidade em zona, que o lodo formado em sistemas alimentados apenas com esgoto doméstico.

Não foi observada durante a investigação, nenhuma evidência de precipitação de carbonato de cálcio, embora para as alcalinidades e pH aplicados, houvesse supersaturação desta substância, em todos os reatores biológicos.

#### 4.2 - SEGUNDA ETAPA

Na segunda etapa das investigações experimentais, verificou-se a atuação de substâncias cloro-orgânicas, através de um teste em bateladas, sobre um lodo ativo proveniente de um sistema de lagoas aeradas, alimentadas exclusivamente com esgoto doméstico. Observou-se, nesta etapa, a TOXIDEZ e a BIOREFRATIVIDADE destas substâncias aos microorganismos presentes naquele lodo.

Os compostos orgânicos testados foram escolhidos, tendo-se como base a provável composição de uma água residuária proveniente de uma Indústria cloro-química. As substâncias utilizadas foram: Tricloropropano (TCP), Dicloroetano (DCE), Tetracloreto de Carbono e Triclorometano (Clorofórmio).

Quanto à toxidez de organoclorados usou-se a Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) do lodo ativado como parâmetro de avaliação, conforme a técnica descrita na seção 3.2.2.2. Como exemplo dos dados obtidos e sua interpretação apresenta-se a Tabela 4.1, na qual se observa a TCO de duas

batedoras (I e II) em função do tempo de aeração. A batedora I foi adicionado inicialmente 200 mg/l de TGP, enquanto que a batedora II não recebeu material tóxico. Nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.7 a 4.11 e nas Figuras 4.5 a 4.8, observa-se todos os dados relativos a TCO, obtidos para as diferentes concentrações das substâncias organocloradas pesquisadas. Tendo-se os valores da TCO nas batedoras I e II em função do tempo de aeração, calcula-se o parâmetro w (relação entre o percentual da taxa de consumo de oxigênio no recipiente I e no recipiente II) da seguinte maneira:

(i) calculou-se o valor percentual da TCO no tempo x com relação a TCO inicial (TCOI), ou seja:

No erlenmeyer I (lodo + solução teste)

-para x minutos de aeração - % TCO I =  $\frac{TCOx}{TCOI} \cdot 100$

No erlenmeyer II

-para x minutos de aeração -% TCO II =  $\frac{TCOx}{TCOI} \cdot 100$

(ii) determinou-se então o valor de w

-para x minutos de aeração - w =  $\frac{\% TCO I}{\% TCO II}$

(III) a média dos valores de  $w$  para uma determinada concentração foi chamada de  $\bar{w}$ . Esta média foi determinada para a duração dos testes em batelada, isto é, 30 minutos de aeração. Observa-se, nas Figuras 4.5 a 4.8, que após os 30 minutos de aeração, em todos os casos pesquisados, a TCO da batelada à qual foi adicionada a substância organoclorada, era aproximadamente igual a TCO da batelada sem substância organoclorada.

Para as diferentes concentrações iniciais dos quatro organoclorados testados verificou-se os seguintes valores de  $\bar{w}$ :

Organoclor.\Conc.	200 mg/l	500 mg/l	1000 mg/l
TRICLOROPROPANO	1,09	0,82	0,64
DICLOROETANO	0,98	1,08	1,04
TETRACLOR. DE CARB.	-----	1,09	1,00
CLOROFORMIO	0,93	0,03	0,02

Os resultados obtidos mostram que o efeito dos organoclorados pesquisados sobre a TCO do lodo é baixo, excetuando-se o efeito da concentração de 1 g/l de TCP.

Paralelamente aos testes de toxicidade dos organoclorados, pesquisou-se, também, a remoção destas nas bateladas de lodo, procurando-se estabelecer também qual o

mecanismo de remoção. Cogitou-se três possíveis mecanismos de remoção da fase líquida dos organoclorados: (1) dessorção (stripping); (2) metabolismo pelo lodo ativado e (3) adsorção ou absorção, isto é, transferência dos organoclorados para a fase sólida. Para estabelecer qual o mecanismo predominante pesquisou-se a variação da concentração de organoclorados em duas bateladas sendo que a primeira (I) continha uma determinada concentração de organoclorados e lodo ativado sob aeração, enquanto que na segunda batelada (II) havia a mesma concentração de material organoclorado em água, tendo sido aplicado a mesma intensidade de aeração que na batelada I. Ao analisar a variação da concentração do material organoclorado com o tempo de aeração, nas duas bateladas, pode se concluir qual o mecanismo predominante.

Nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6, apresentam-se os valores relativos da concentração de Tricloropropano em função do tempo de aeração, para cinco concentrações iniciais: 200, 300, 500, 750 e 1000 mg/l de TCP (a concentração relativa é a razão entre a concentração após um período t de aeração e a concentração inicial, t=0).

Para a obtenção dos resultados utilizou-se, primeiramente a hipótese da dessorção ser o mecanismo predominante de remoção. Sabese que o processo de dessorção numa batelada provoca uma diminuição exponencial da concentração de material dessorvido.

$$C_t/C_0 = \exp (-kt) \quad (4.15)$$

onde:

$C_0$  - concentração inicial

$C_t$  - concentração após um período de tempo  $t$  de aeração

$k$  - constante de dessorção (depende do material dessorvido e da intensidade de aeração).

Para analisar se os dados experimentais podiam ser descritos com o processo de dessorção, calculou-se os logaritmos da concentração relativa  $C_t/C_0$ , em função do tempo de aeração  $t$ . Nas Figuras 4.9 a 4.13 os valores de  $\ln(C_t/C_0)$  estão plotados, em função do tempo de aeração, para bateladas com Tricloropropano em lodo ativado e também com Tricloropropano em água. Em todos os casos observa-se que os dados podem ser aproximados para uma reta, tendo-se portanto um decaimento exponencial da concentração de TCP com o tempo de aeração.

Ao se analisar a declividade da reta para as bateladas com lodo ativado ( $K_l$ ) e para as bateladas com água ( $K_a$ ), observa-se que os valores de  $K_l$  e  $K_a$  são de mesma ordem de grandeza, para as diferentes concentrações pesquisadas. A razão  $K_a/K_l$  assumiu valores de 1,14; 1,37; 1,26; 0,92 e 0,65 para concentrações iniciais de Tricloropropano de : 200, 300, 500, 750 e 1000 mg/l respectivamente, tendo portanto um valor médio de  $K_a/K_l = 1,06$ .

Conclui-se que a média da constante de dessorção em água ( $K_a$ ) é marginalmente maior que o valor da constante de dessorção no lodo ( $K_l$ ), mas a diferença não é significativa para o valor do desvio padrão observado na razão ( $\sigma = 0,257$ ). Portanto, sob condições semelhantes, a taxa de remoção de Tricloropropano observada nas bateladas com água não diferencia significativamente da taxa de remoção de Tricloropropano nas bateladas com lodo ativado. Como na batelada com água o mecanismo de remoção de Tricloropropano só pode ser dessorção, este também será o único mecanismo atuante nas bateladas com lodo ativado. Desse modo foi possível estabelecer que o metabolismo de Tricloropropano não ocorria durante os testes com lodo ativado. Foi ainda possível estabelecer que não ocorria adsorção e/ou absorção de TCP no lodo, este resultado foi obtido a partir da análise da concentração de TCP no sobrenadante da amostras retiradas de bateladas com lodo e solução (álcool+tricloropropano), após estas serem submetidas à centrifugação. Verificou-se que a concentração de tricloropropano no sobrenadante da amostra centrifugada era a mesma que na amostra não-centrifugada.

Os testes de cromatografia só foram concretizados para as amostras de Tricloropropano, devido a não separação dos demais organoclorados (DCE, Clorofórmio e Tetracloreto de carbono) do n-hexano, pela coluna do equipamento de cromatografia.

T A B E L A S

E

F I G U R A S

TABELA 4.1 : VALORES PERCENTUAIS DA TAXA DE CONSUMO DE OXIGÉNIO (TCO), EM FUNÇÃO DO TEMPO, MEDIDA NOS RECIPIENTES I (todo e solução de organoclorado + álcool) E II (todo e álcool) , NO TESTE EM BATELADA, PARA CONCENTRAÇÕES DE 200 mg/l E 300 mg/l DE TRICLOROPROPANO E DAS FRAÇÕES W (% TCO I / %TCO II), E A MÉDIA DESSAS FRAÇÕES,  $\bar{W}$ .

tempo	Acl	% TCO I	% TCO II	$W = \% \text{TCO I} / \% \text{TCO II}$	TCP
0		95,0	100,0	0,95	
5		113,0	-----	-----	
10		117,0	95,7	1,22	
15		111,0	118,0	0,94	0,2 g/l
20		130,0	114,0	1,14	
25		144,0	112,0	1,28	
30		126,0	123,6	1,02	
Media $\bar{W} =$				1,09	
tempo	Acl	% TCO I	% TCO II	$W = \% \text{TCO I} / \% \text{TCO II}$	TCP
0		80,0	-----	-----	
5		71,0	96,0	0,74	
10		76,0	87,0	0,87	
15		88,0	103,0	0,85	0,3 g/l
20		97,0	115,0	0,84	
25		105,0	132,0	0,79	
30		83,0	123,0	0,67	
Media $\bar{W} =$				0,79	

TABELA 4.2 : VALORES PERCENTUAIS DA TAXA DE CONSUMO DE OXIGENIO (TCO), EM FUNÇÃO DO TEMPO, MEDIDA NOS RECIPIENTES I (lodo e solução de organoclorado + álcool) E II (lodo e álcool), NO TESTE EM DATELADA, PARA CONCENTRAÇÕES DE 500 mg/l E 750 mg/l DE TRICLOROPROPANO E DAS FRAÇÕES W (% TCO I / % TCO II), E A MÉDIA DESSAS FRAÇÕES,  $\bar{W}$ .

tempo Ael	% TCO I	% TCO II	$w = \% \text{TCO I} / \% \text{TCO II}$	TCP
0	60,0	110,0	0,54	
5	82,0	114,0	0,72	
10	105,0	125,0	0,83	
15	103,0	96,5	1,07	0,5 g/l
20	102,0	150,0	0,67	
25	120,0	146,5	0,82	
30	113,0	142,0	0,79	
Media $\bar{w} =$				0,82
tempo Ael	% TCO I	% TCO II	$w = \% \text{TCO I} / \% \text{TCO II}$	TCP
0	44,0	72,0	0,79	
5	37,0	70,0	0,53	
10	50,7	84,0	0,60	
15	54,0	76,0	0,70	0,75 g/l
20	53,6	89,0	0,60	
25	57,0	90,0	0,63	
30	61,4	90,0	0,67	
Media $\bar{w} =$				0,65

TABELA 4.3 : VALORES PERCENTUAIS DA TAXA DE CONSUMO DE OXIGÉNIO (TCO), EM FUNÇÃO DO TEMPO, MEDIDA NOS RECIPIENTES I (todo e solução de organoclorado + álcool) E II (todo e álcool), NO TESTE EM BATELADA, PARA UMA CONCENTRAÇÃO DE 1000 mg/l DE TRICLOROPROPANO E DAS FRAÇÕES  $w$  (% TCO I / % TCO II), E A MÉDIA DESSAS FRAÇÕES,  $\bar{w}$ .

tempo $Ael$	% TCO I	% TCO II	$w = \% \text{TCO I} / \% \text{TCO II}$	TCP
0	55,0	----	-----	
5	49,0	127,0	0,38	
10	55,0	104,0	0,53	
15	56,0	110,0	0,51	1,00 g/l
20	69,0	97,0	0,71	
25	82,0	103,0	0,79	
30	93,0	103,0	0,90	
Media $\bar{w} =$		0,64		

TABELA 4.4 : VALORES PERCENTUAIS DA CONCENTRAÇÃO  
 REMANESCENTE DE TRICLOROPROPANO EM FUNÇÃO DO TEMPO,  
 MEDIDA NOS RECIPIENTES III (água e solução de  
 Tricloropropano + álcool) E I (lodo e solução de  
 Tricloropropano + álcool), NO TESTE CROMATOGRAFICO,  
 PARA CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE 200 mg/l E 300 mg/l.

tempo	Ac (% CONC. r' TCP III)	% CONC. r' TCPI	In(%III)	In(%I)	TCP
0	100,0	100,0	0,00	0,00	
5	76,2	68,0	0,27	0,39	
10	45,3	57,0	0,79	0,56	
15	40,5	---	0,90	---	0,2 g/l
20	26,2	37,0	1,34	0,99	
25	26,2	31,8	1,34	1,14	
30	25,8	27,0	1,43	1,31	

tempo	Ac (% CONC. r' TCP III)	% CONC. r' TCPI	In(%III)	In(%I)	TCP
0	100,0	100,0	0,00	0,00	
5	---	---	---	---	
10	77,0	78,6	0,26	0,24	
15	77,0	68,0	0,26	0,39	0,3 g/l
20	54,0	54,6	0,62	0,63	
25	38,5	50,0	0,79	0,69	
30	31,0	64,3	1,17	0,42	

TABELA 4.5 : VALORES PERCENTUAIS DA CONCENTRAÇÃO  
 REMANESCENTE DE TRICLOROPROPANO EM FUNÇÃO DO TEMPO,  
 MEDIDA NOS RECIPIENTES III (água e solução de  
 Tricloropropano + álcool) E I (lodo e solução de  
 Tricloropropano + álcool), NO TESTE CROMATOGRAFICO,  
 PARA CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE 500 mg/l E 750 mg/l.

tempo	Ae(% CONC.r TCP III)	% CONC.r TCPI	In(%III)	In(% I)	TCP
0	100,0	100,0	0,00	0,00	
5	71,4	88,5	0,33	0,12	
10	78,6	88,5	0,24	0,12	
15	50,0	46,2	0,69	0,78	0,5 g/l
20	39,3	57,7	0,94	0,58	
25	43,0	38,5	0,84	0,97	
30	26,0	38,5	1,39	0,97	

tempo	Ae(% CONC.r TCP III)	% CONC.r TCPI	In(%III)	In(% I)
0	100,0	100,0	0,00	0,00
5	84,0	81,0	0,19	0,21
10	79,0	76,0	0,21	0,27
15	68,4	57,0	0,39	0,50
20	59,0	62,0	0,54	0,48
25	56,0	47,6	0,50	0,74
30	47,4	47,6	0,73	0,74

TABELA 4.6 : VALORES PERCENTUAIS DA CONCENTRAÇÃO  
 REMANESCENTE DE TRICLOROPROPANO EM FUNÇÃO DO TEMPO,  
 MEDIDA NOS RECIPIENTES III (água e solução de  
 Tricloropropano + álcool) E I (lodo e solução de  
 Tricloropropano + álcool), NO TESTE CROMATOGRAFICO,  
 PARA CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE 1000 mg/l.

tempo	Ae(% CONC.r TCP III)	% CONC.r TCP I	In(%III)	In(% I)	TCP
0	100,0	100,0	0,00	0,00	
5	---	90,0	---	0,10	
10	69,0	90,0	0,37	0,10	
15	---	65,0	---	0,43	1,0 g/l
20	76,9	60,0	0,26	0,51	
25	76,9	50,0	0,26	0,69	
30	61,5	60,0	0,48	0,51	

TABELA 4.7 : VALORES PERCENTUAIS DA TAXA DE CONSUMO DE OXIGÉNIO (TCO), EM FUNÇÃO DO TEMPO, MEDIADA NOS RECIPIENTES I (Iodo e solução de organóclorado + álcool) E III (Iodo e álcool), NO TESTE EM BATELADA, PARA CONCENTRAÇÕES DE 200 mg/l E 500 mg/l DE DICLOROETANO E DAS FRAÇÕES W (% TCO I / % TCO III), E A MÉDIA DESSAS FRAÇÕES,  $\bar{w}$ .

tempo Act	% TCO I	% TCO III	$w = \% \text{TCO I} / \% \text{TCO III}$	DCE
0	72,4	00,0	0,90	
5	77,0	82,0	0,95	
10	82,7	80,0	1,03	
15	91,4	85,0	1,07	0,20 g/l
20	87,4	97,0	0,90	
25	75,0	92,0	0,82	
30	117,0	98,0	1,19	
Media $\bar{w} =$				0,90
tempo Act	% TCO I	% TCO III	$w = \% \text{TCO I} / \% \text{TCO III}$	DCE
0	91,0	90,0	1,02	
5	101,0	95,0	1,06	
10	103,0	87,0	1,18	
15	108,0	97,0	1,11	0,5 g/l
20	113,0	103,0	1,10	
25	119,7	111,0	1,08	
30	129,5	118,0	1,10	
Media $\bar{w} =$				1,08

TABELA 4.8 : VALORES PERCENTUAIS DA TAXA DE CONSUMO DE OXIGÉNIO (TCO), EM FUNÇÃO DO TEMPO, MEDIDA NOS RECIPIENTES I (todo e solução de organoclorado + álcool) E II (todo e álcool), NO TESTE EM BATELADA, PARA CONCENTRAÇÃO DE 1000 mg/l DE DICLOROETANO E DAS FRAÇÕES W (% TCO I / % TCO II), E A MÉDIA DESSAS FRAÇÕES,  $\bar{W}$ .

tempo Ac	% TCO I	% TCO II	$W = \% \text{TCO I} / \% \text{TCO II}$	DCE
0	92,0	93,0	0,99	
5	114,0	90,0	1,26	
10	112,0	116,0	0,96	
15	122,0	110,0	1,03	1,0 g/l
20	124,0	112,0	1,11	
25	134,0	143,0	0,94	
30	131,0	137,0	0,96	
Media $\bar{W} =$			1,04	

TABELA 4.9 : VALORES PERCENTUAIS DA TAXA DE CONSUMO DE OXIGÉNIO (TCO), EM FUNÇÃO DO TEMPO, MEDIDA NOS RECIPIENTES I (todo e solução de organoclorado + álcool) E II (todo e álcool) , NO TESTE EM BATELADA, PARA CONCENTRAÇÕES DE 200 mg/l E 500 mg/l DE CLOROFORMIO E DAS FRAÇÕES W (% TCO I / % TCO II), E A MÉDIA DESSAS FRAÇÕES,  $\bar{w}$ .

tempo Ace	% TCO I	% TCO II	$w = \% \text{TCO I} / \% \text{TCO II}$	CLOROFOR.
0	76,0	91,0	0,83	
5	85,0	91,0	0,93	
10	89,0	93,0	0,90	
15	94,0	100,0	0,94	0,2 g/l
20	96,0	102,0	0,94	
25	105,0	102,0	1,03	
30	100,0	105,0	0,95	
Media $\bar{w} =$				0,93
tempo Ace	% TCO I	% TCO II	$w = \% \text{TCO I} / \% \text{TCO II}$	
0	70,0	93,0	0,75	
5	81,0	110,0	0,74	
10	120,0	117,0	1,03	
15	111,0	141,0	0,79	0,5 g/l
20	116,0	162,0	0,72	
25	131,0	138,0	0,95	
30	170,0	191,0	0,89	
Media $\bar{w} =$				0,83

TABELA 4.10 : VALORES PERCENTUAIS DA TAXA DE CONSUMO DE OXIGÉNIO (TCO), EM FUNÇÃO DO TEMPO, MEDIDA NOS RECIPIENTES I (todo e solução de organoclorado + álcool) E II (todo e álcool) , NO TESTE EM BATELADA, PARA CONCENTRAÇÃO DE 1000 mg/l DE CLOROFORMIO E DAS FRAÇÕES W (% TCO I / %TCO II), E A MÉDIA DESSAS FRAÇÕES,  $\bar{W}$ .

tempo	Acel	% TCO I	% TCO II	$w = \% \text{TCO I} / \% \text{TCO II}$	CLOROFOR.
0		48,0	132,0	0,37	
5		93,0	135,0	0,69	
10		115,0	139,0	0,83	
15		125,0	139,0	0,90	1,0 g/l
20		146,0	128,0	1,14	
25		147,0	147,0	1,00	
30		134,0	153,0	0,87	
Media $\bar{w} =$				0,82	

TABELA 4.11 : VALORES PERCENTUAIS DA TAXA DE CONSUMO DE OXIGÉNIO (TCO), EM FUNÇÃO DO TEMPO, MEDIDA NOS RECIPIENTES I (lodo e solução de organoclorado + álcool) E II (lodo e álcool), NO TESTE EM BATELADA, PARA CONCENTRAÇÕES DE 500 mg/l E 1000 mg/l DE TETRACLORETO DE CARBONO E DAS FRAÇÕES W (% TCO I / % TCO II), E A MÉDIA DESSAS FRAÇÕES,  $\bar{W}$ .

tempo Ael	% TCO I	% TCO II	$w = \% \text{TCO I} / \% \text{TCO II}$	CGI
0	100,0	91,0	1,10	
5	-----	106,0	-----	
10	120,0	122,0	0,98	
15	136,0	115,0	1,18	0,5 g/l
20	143,0	135,0	1,06	
25	170,0	146,0	1,16	
30	186,0	172,0	1,08	
Media $\bar{w} =$				1,09
tempo Ael	% TCO I	% TCO II	$w = \% \text{TCO I} / \% \text{TCO II}$	CGI
0	93,0	98,0	0,95	
5	109,0	104,0	1,05	
10	103,0	102,0	1,01	
15	99,0	100,0	0,99	1,0 g/l
20	117,0	104,0	1,12	
25	111,0	110,0	1,01	
30	123,0	108,0	0,98	
Media $\bar{w} =$				1,00

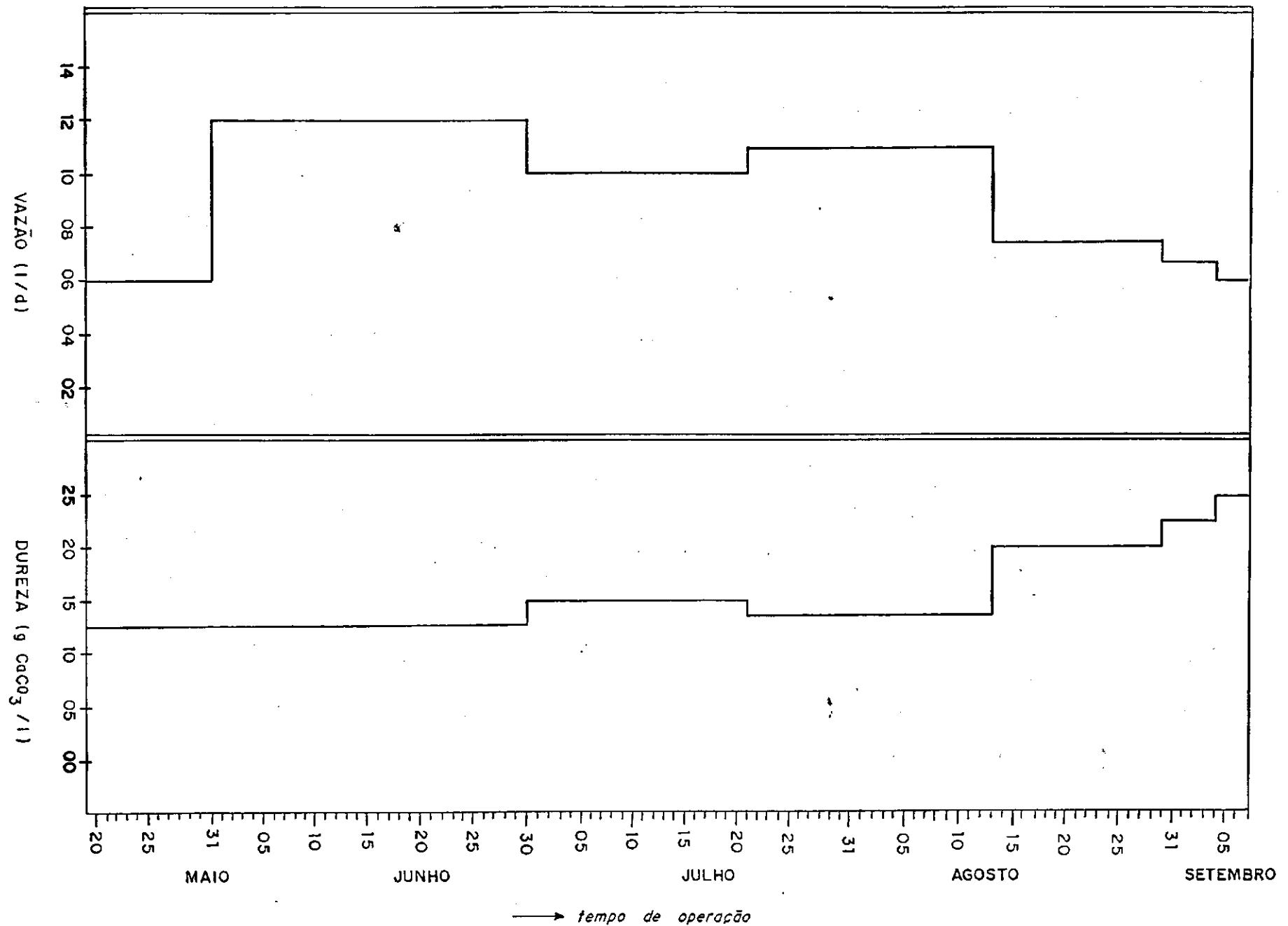


Fig. 4.1: Vazão e dureza do afluente em função do tempo de operação.

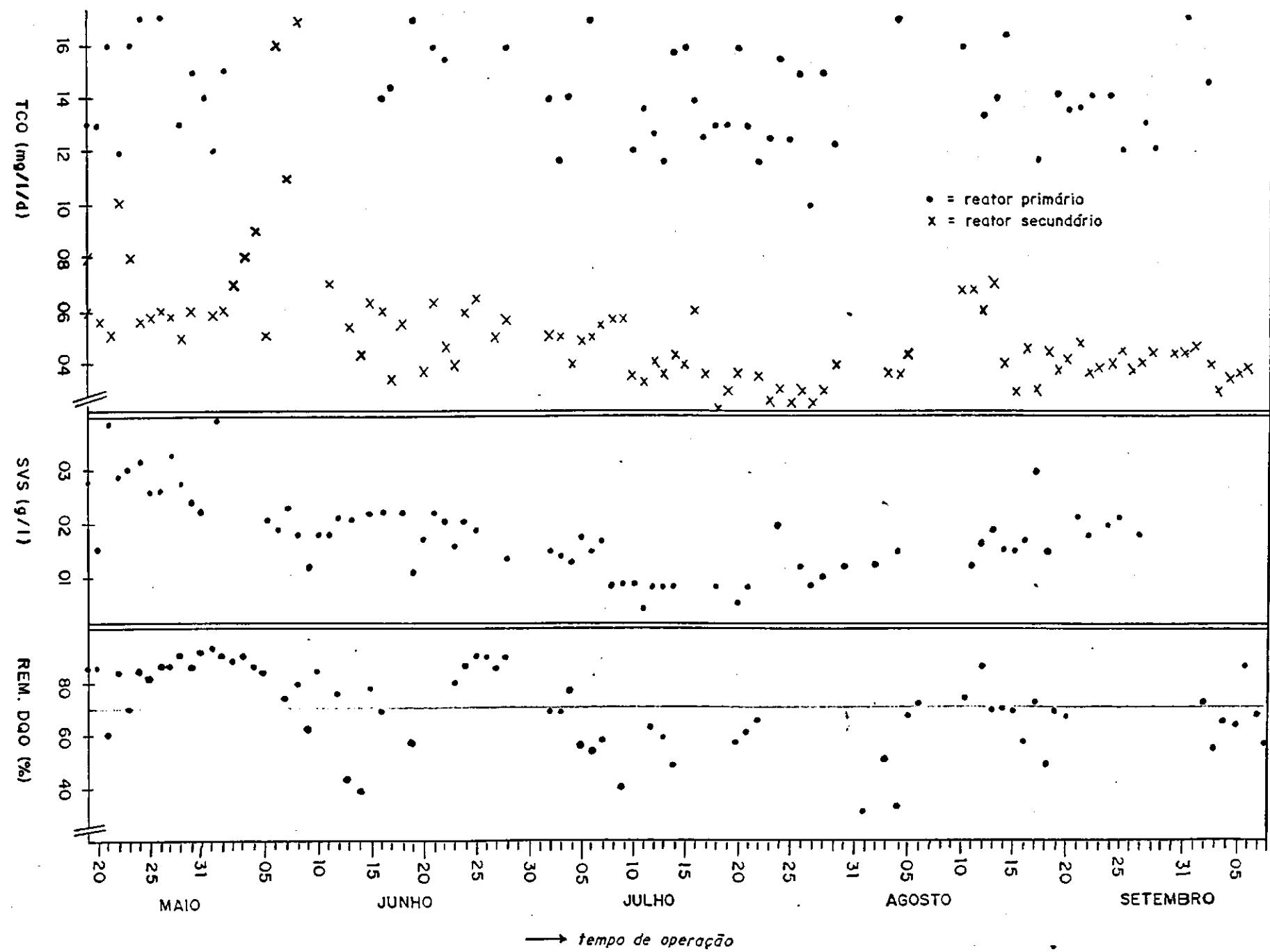
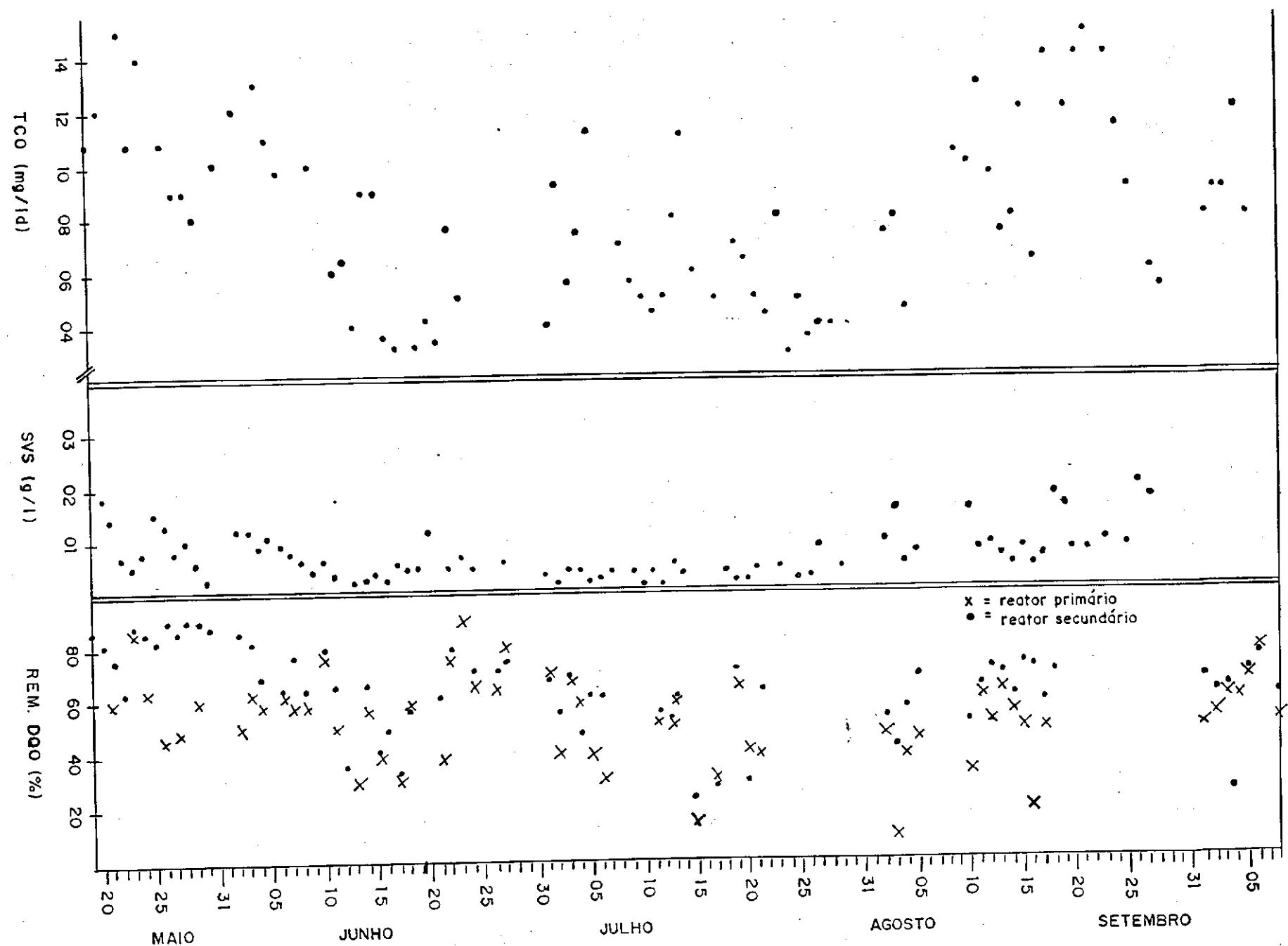


Fig. 4.2: Principais parâmetros operacionais em função do tempo de operação do Sistema I



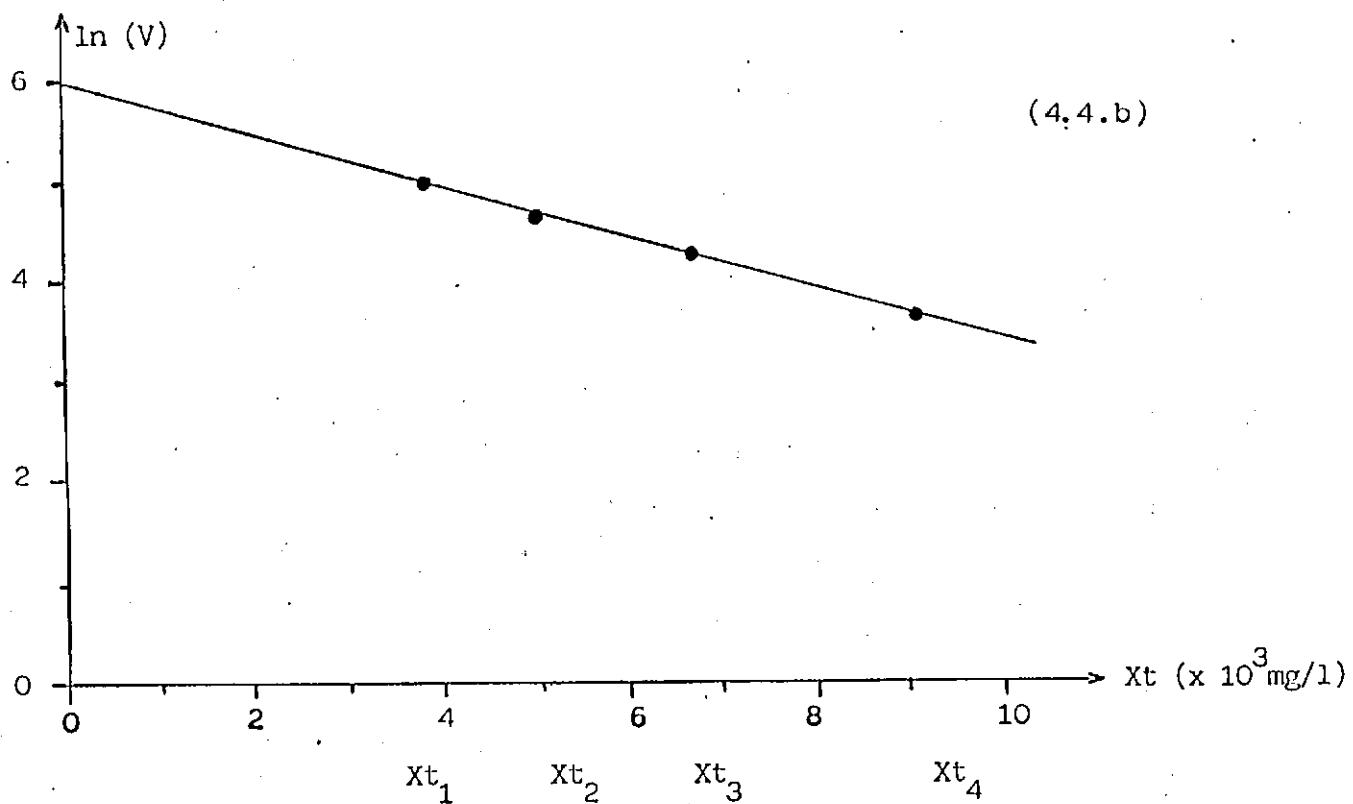
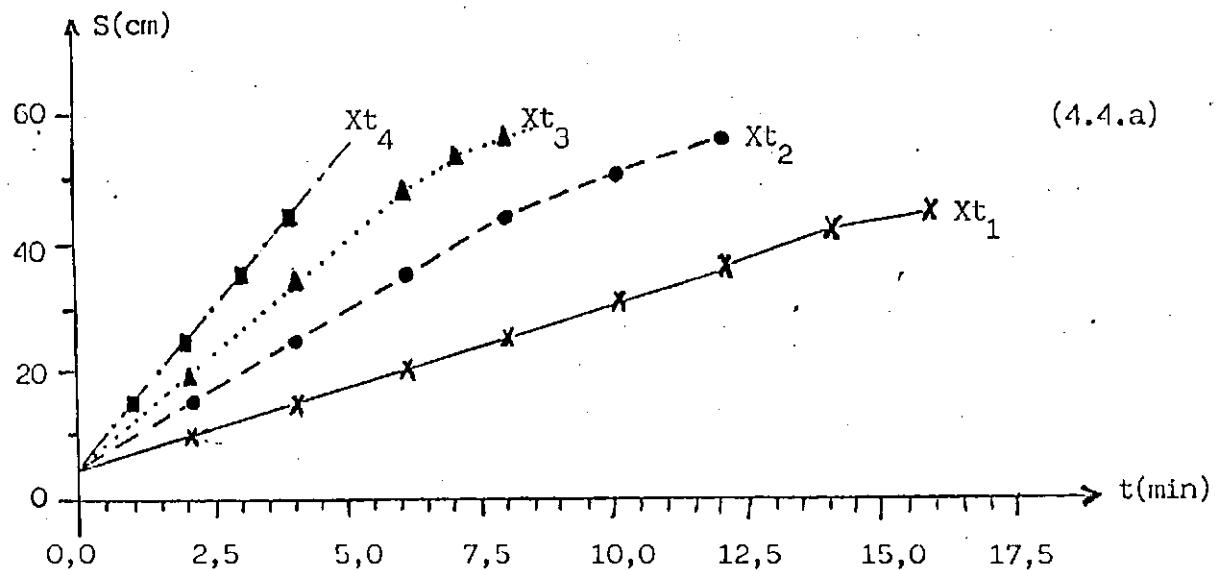
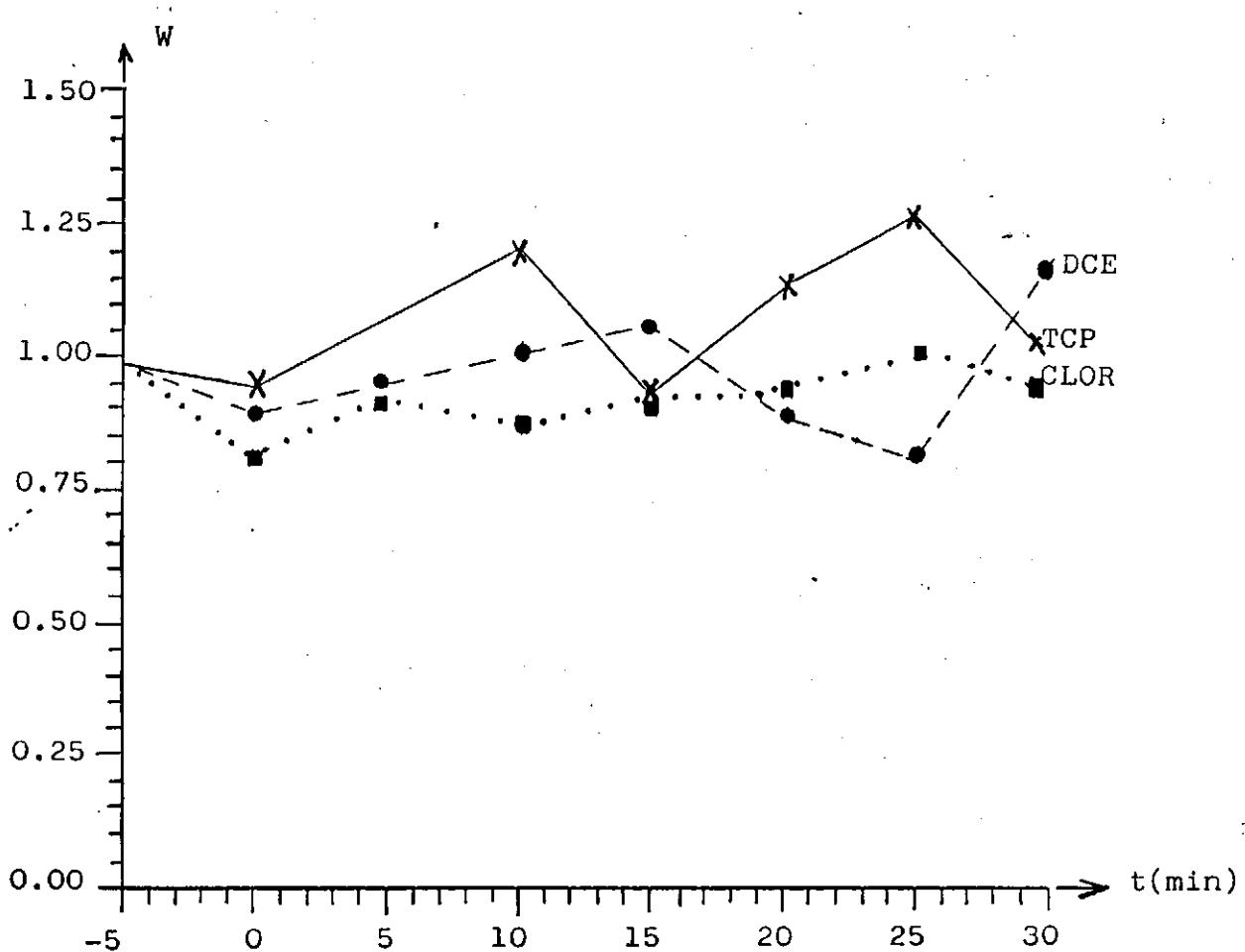


FIGURA 4.4

DESLOCAMENTO DA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA QUATRO CONCENTRAÇÕES DE SÓLIDOS, DANDO AS VELOCIDADES DE SEDIMENTAÇÃO (4.4.a), USADAS NA DETERMINAÇÃO DAS CONSTÂNTES  $k$  e  $V_0$  DA EQUAÇÃO DE VESILIND (4.4.b).

**FIGURA 4.5**

CURVAS EXPERIMENTAIS DOS VALORES DE  $W$  (RELAÇÃO ENTRE A TCO DOS RECIPIENTES COM SEM ORGANOCLORADO - % TCO I/% TCO II) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AERAÇÃO PARA UMA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ORGANOCLORADOS DE 200 mg/l.

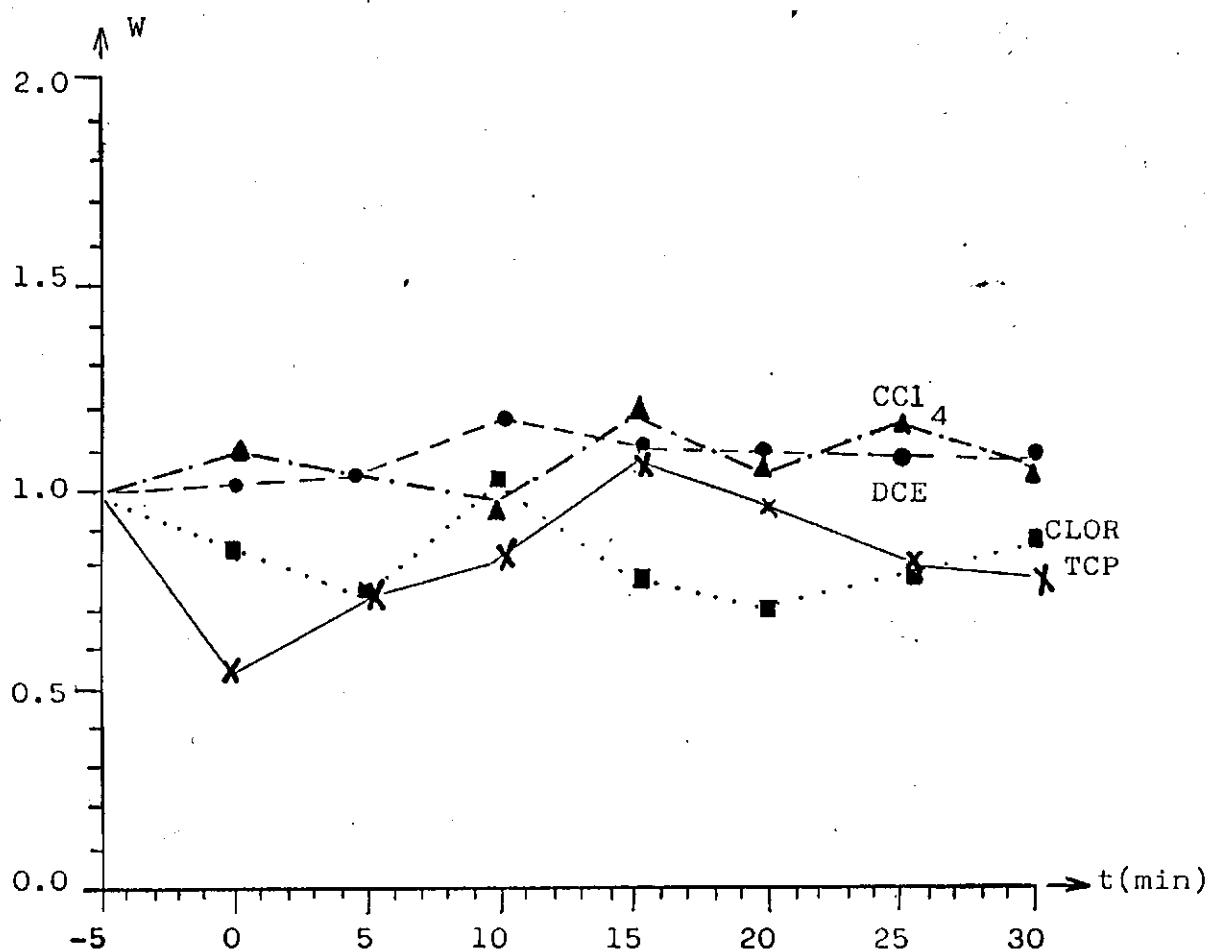
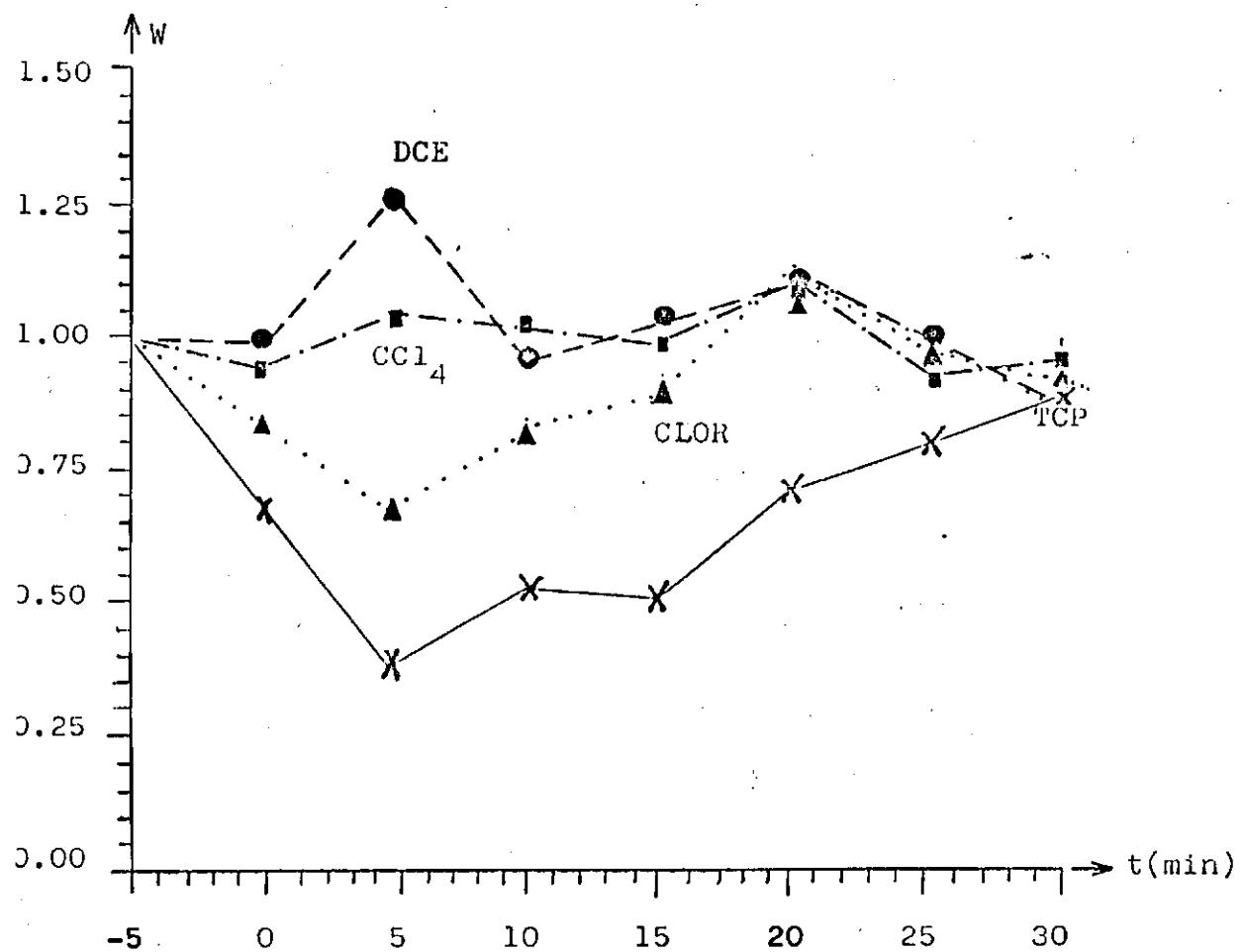
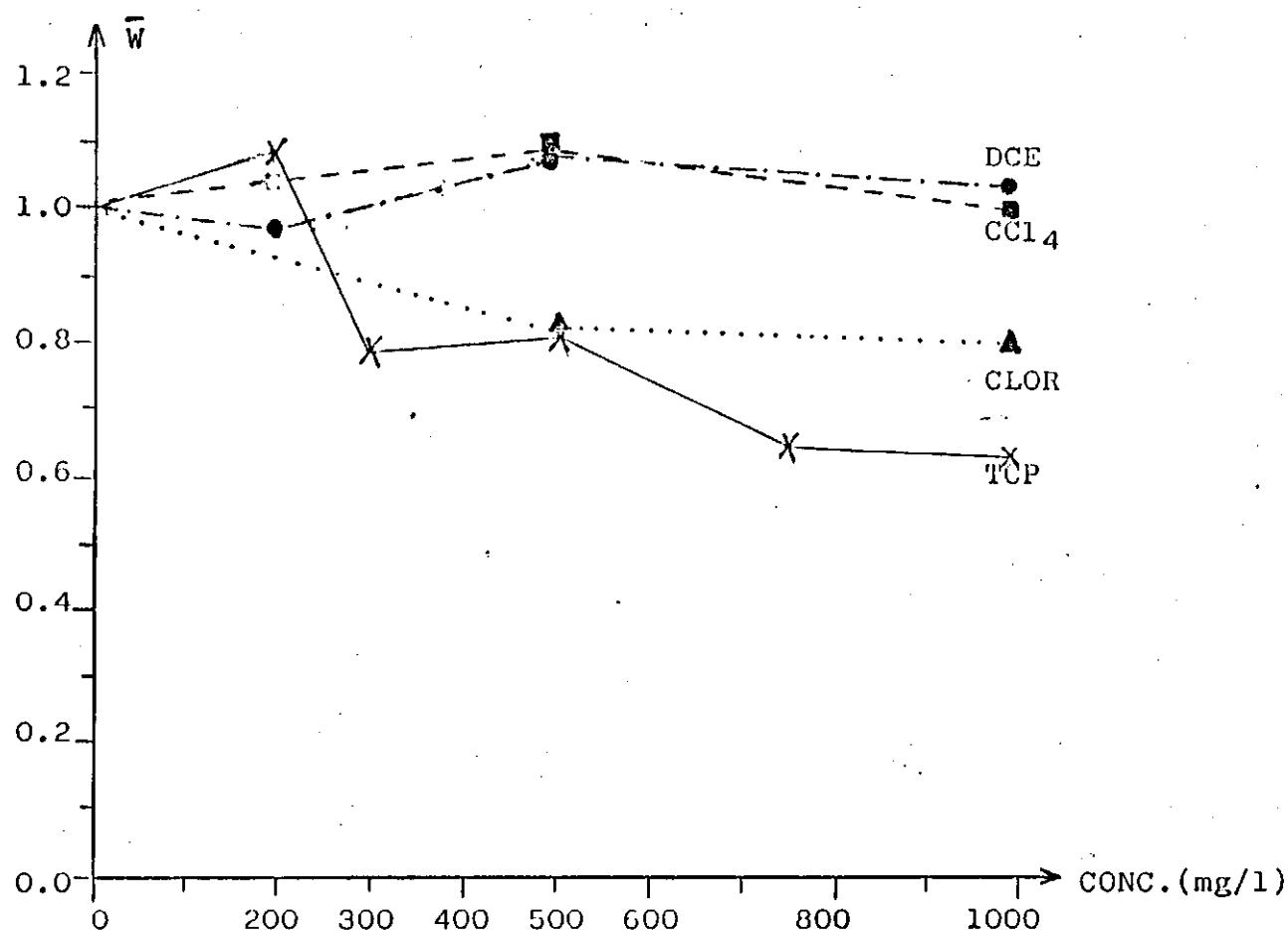


FIGURA 4.6

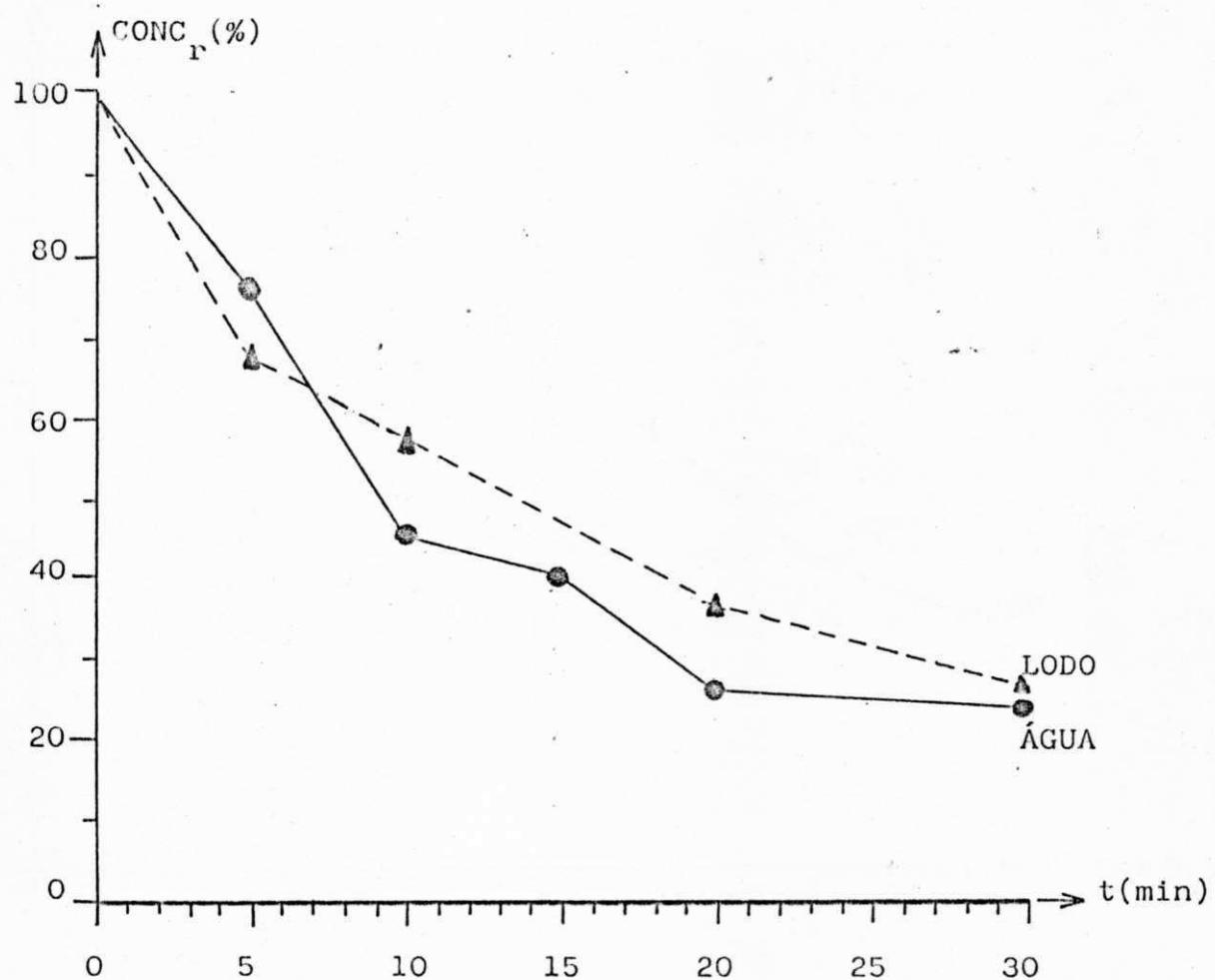
CURVAS EXPERIMENTAIS DOS VALORES DE  $W$  (RELAÇÃO ENTRE A TCO DOS RECIPIENTES COM SEM ORGANOCLORADO – % TCO I / % TCO II) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AERAÇÃO PARA UMA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ORGANOCLORADOS DE 500 mg/l.

**FIGURA 4.7**

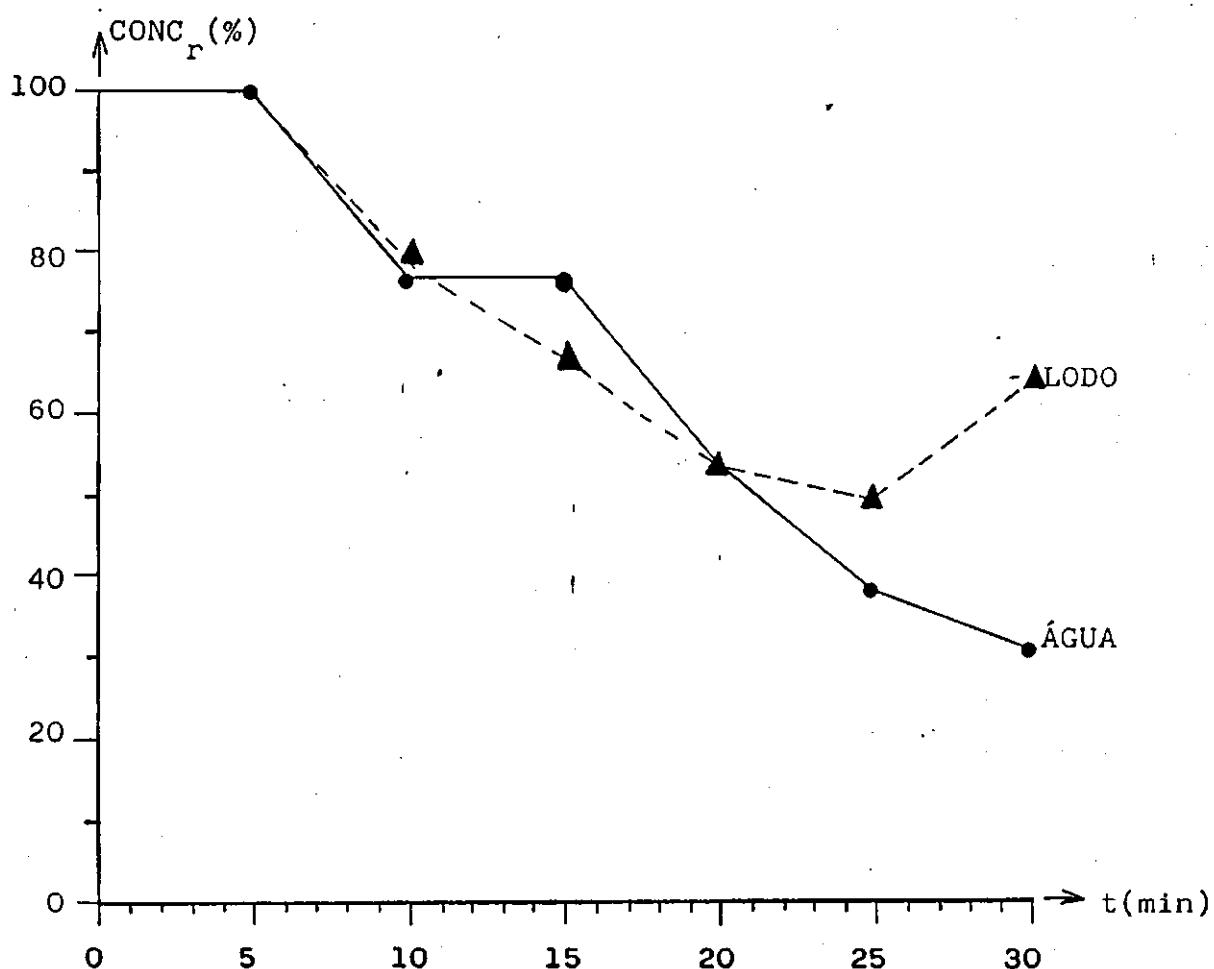
CURVAS EXPERIMENTAIS DOS VALORES DE  $W$  (RELAÇÃO ENTRE A TCO DOS RECIPIENTES COM SEM ORGANOCLORADO - % TCO I / % TCO II) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AERAÇÃO PARA UMA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ORGANOCLORADOS DE 1000 mg/l.

**FIGURA 4.8**

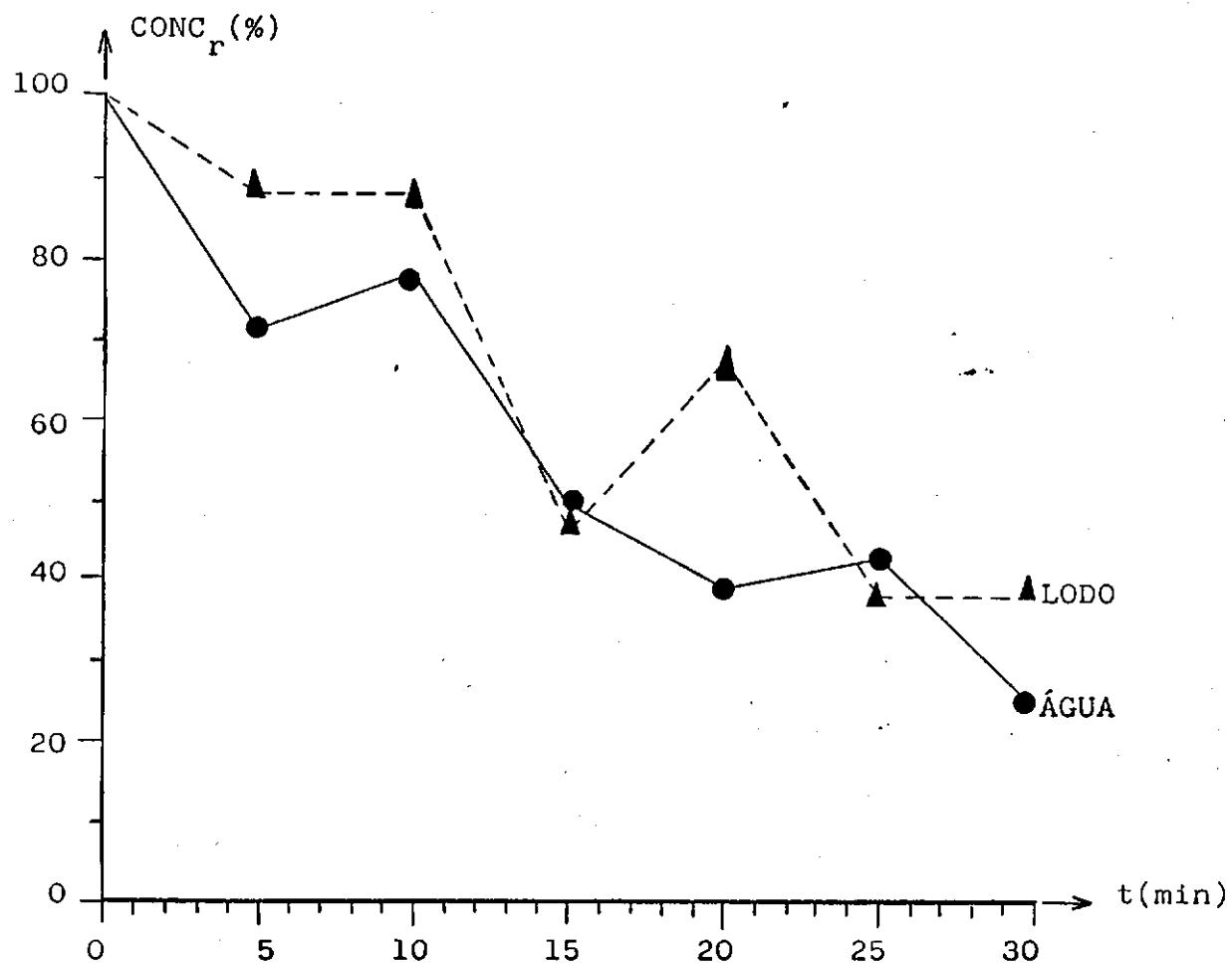
CURVAS EXPERIMENTAIS DOS VALORES DE  $\bar{W}$  -  
(MÉDIA DAS RELAÇÕES ENTRE A TCO DOS RECI-  
PIENTES COM SEM ORGANOCLORADO - % TCOI/  
% TCO II) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE  
ORGANOCLORADOS.



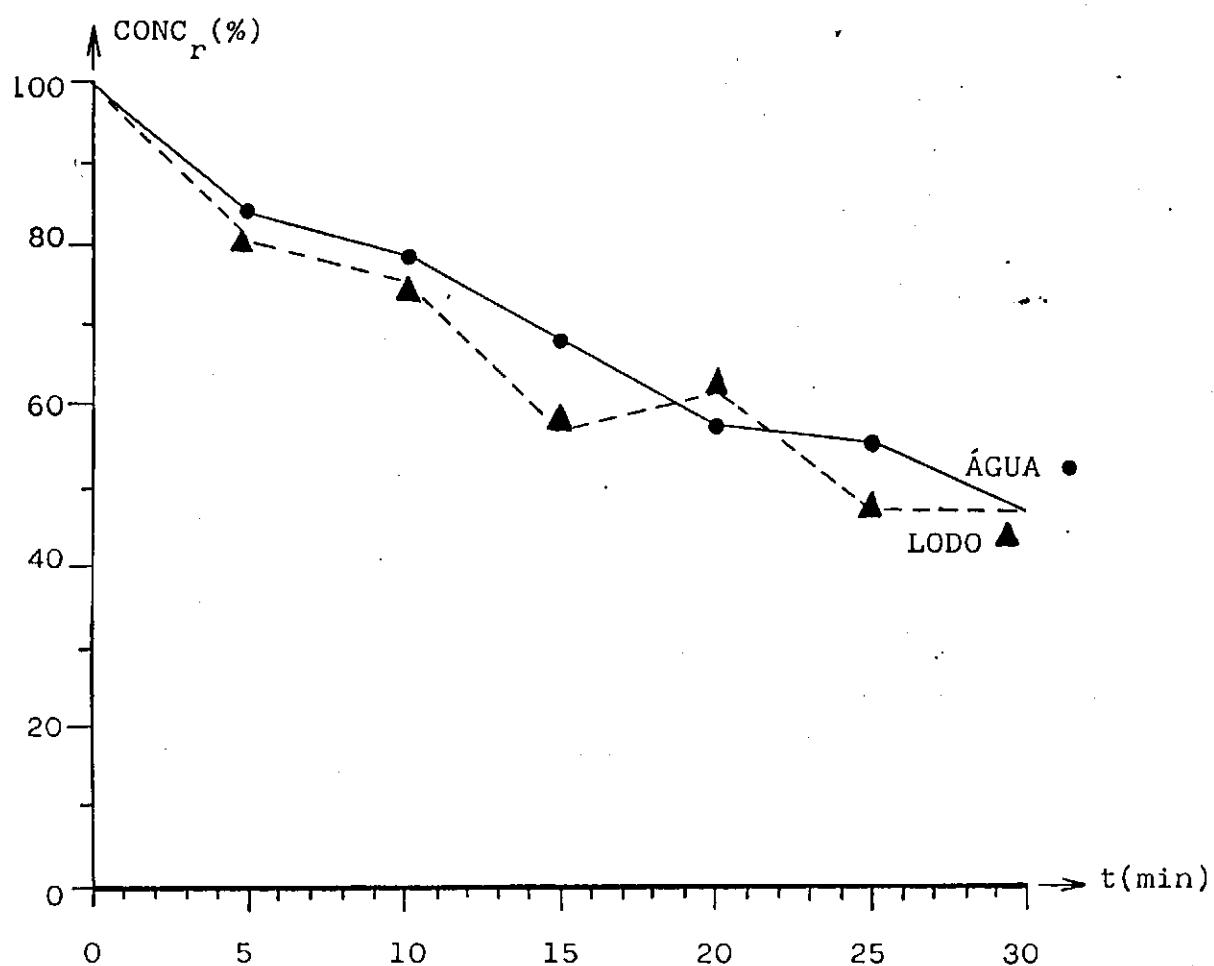
**FIGURA 4.9:** CURVAS EXPERIMENTAIS DOS VALORES DO PERCENTUAL REMANESCENTE DA CONCENTRAÇÃO DE TRICLOROPROPANO, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AERAÇÃO, QUANDO A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE TCP ERA 200 mg/l.



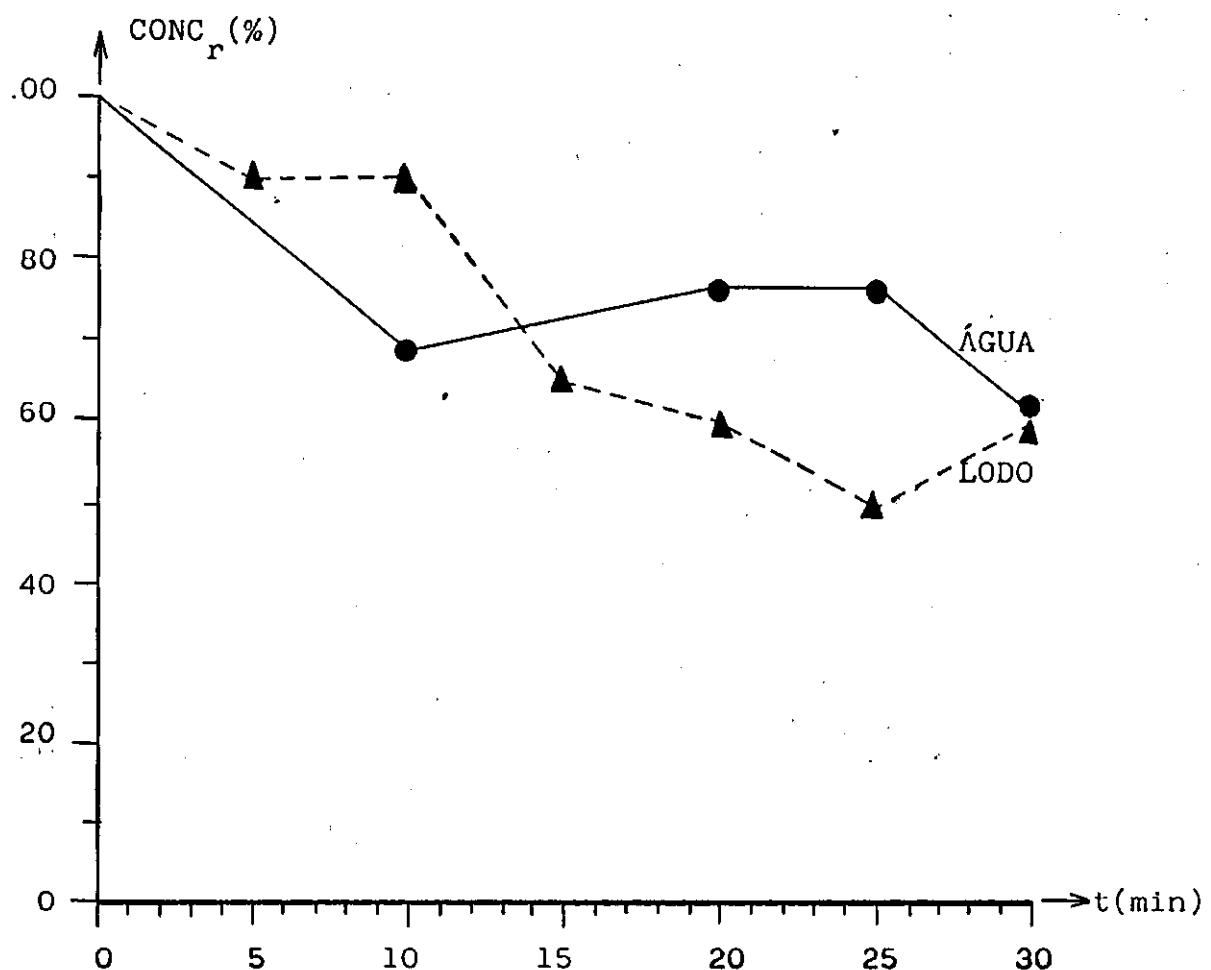
**FIGURA 4.10:** CURVAS EXPERIMENTAIS DOS VALORES DO PERCENTUAL REMANESCENTE DA CONCENTRAÇÃO DE TRICLOROPROPANO, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AERAÇÃO, QUANDO A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE TCP ERA 300 mg/l.



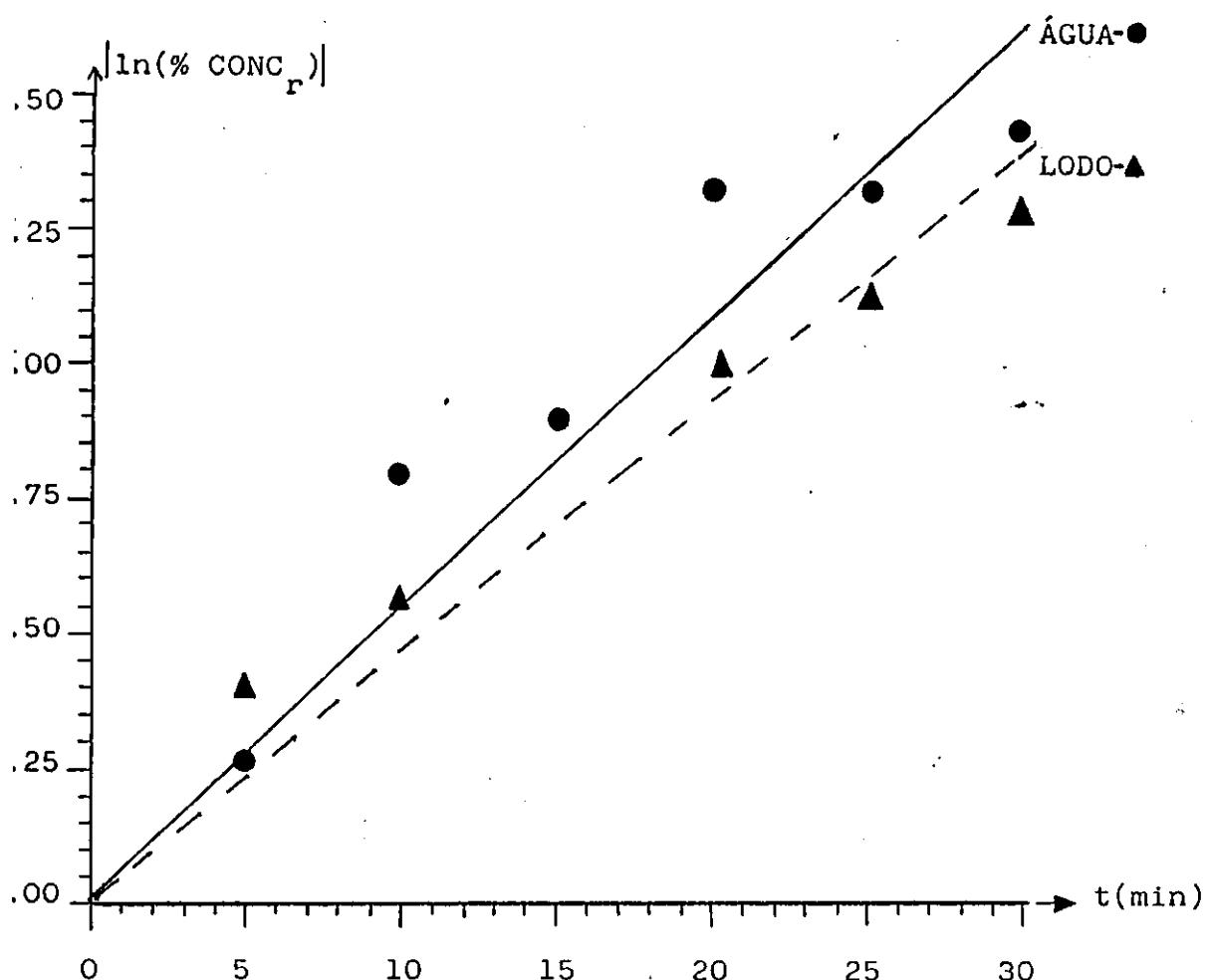
**FIGURA 4.11:** CURVAS EXPERIMENTAIS DOS VALORES DO PERCENTUAL REMANESCENTE DA CONCENTRAÇÃO DE TRICLOROPROPANO, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AERAÇÃO, QUANDO A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE TCP ERA 500 mg/l.



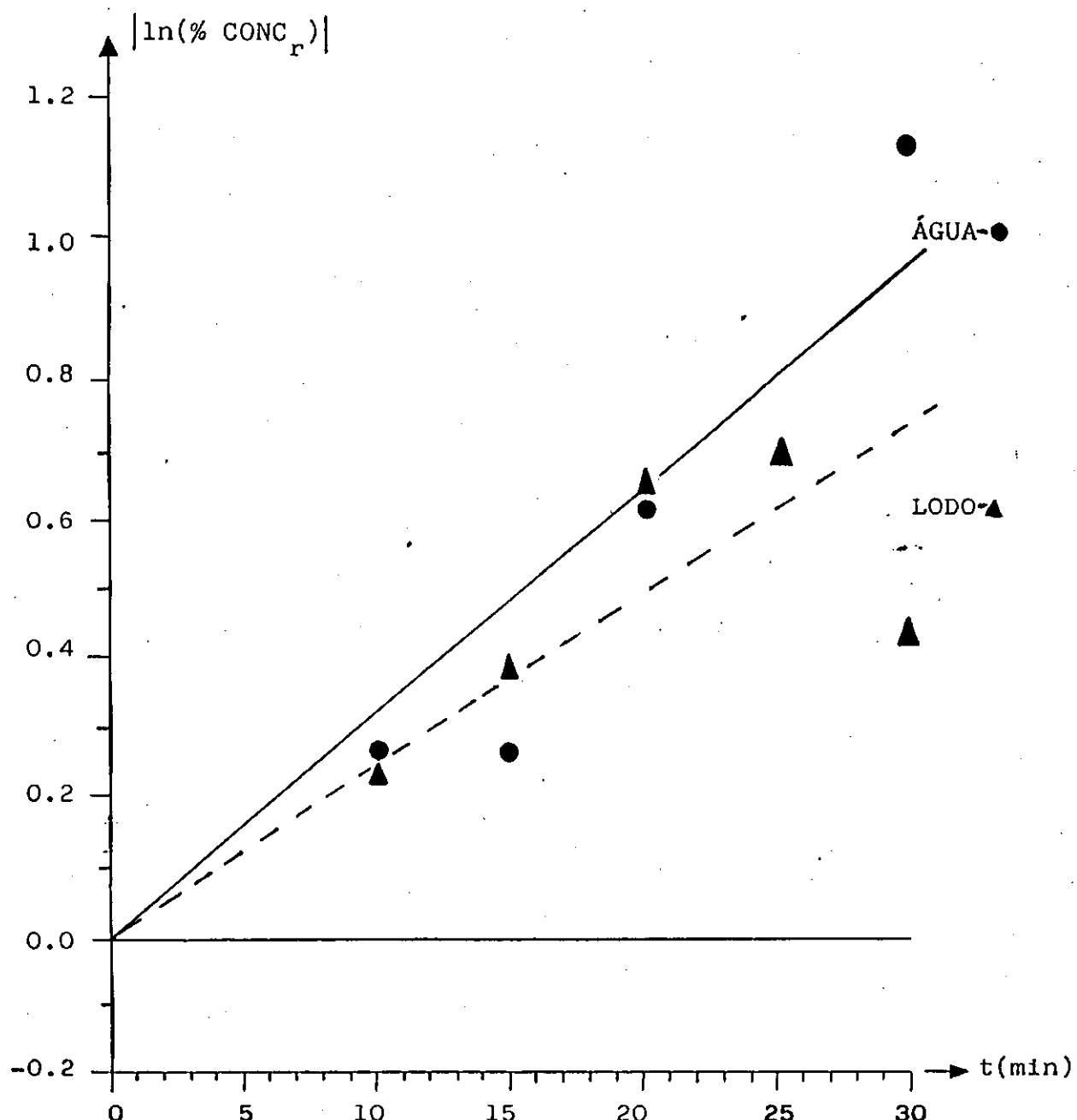
**FIGURA 4.12:** CURVAS EXPERIMENTAIS DOS VALORES DO PERCENTUAL REMANESCENTE DA CONCENTRAÇÃO DE TRICLOROPROPANO, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AERAÇÃO, QUANDO A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE TCP ERA 750 mg/l.



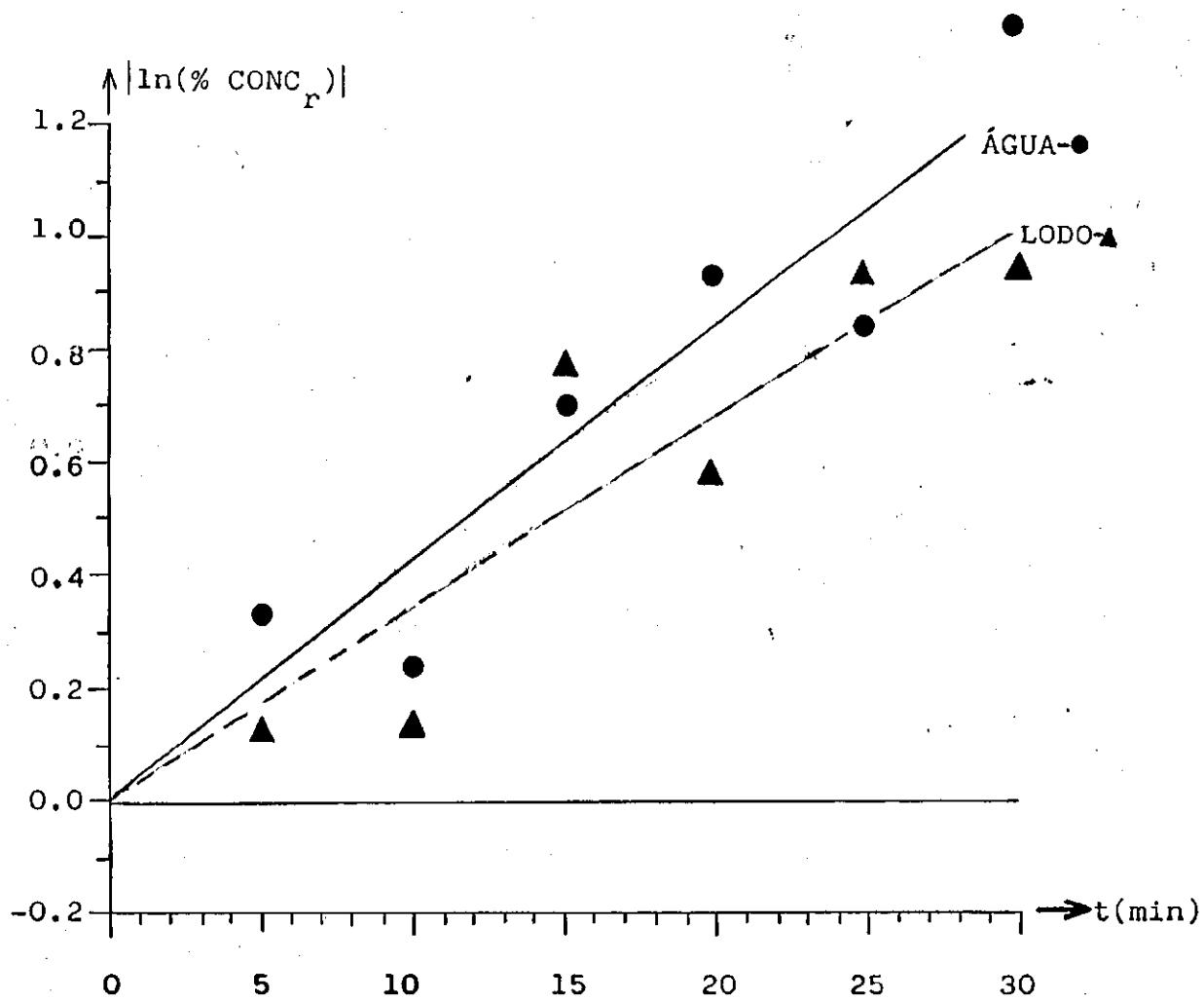
**FIGURA 4.13** CURVAS EXPERIMENTAIS DOS VALORES DO PERCENTUAL REMANESCENTE DA CONCENTRAÇÃO DE TRICLOROPROPANO, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AERAÇÃO, QUANDO A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE TCP ERA 1000 mg/l.



**FIGURA 4.14** CURVAS EXPERIMENTAIS DOS VALORES DO MÓDULO DO LOGARÍTIMO NEPERIANO DA CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DE TRICLOROPROPANO, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AERAÇÃO, QUANDO A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE TCP ERA 200 mg/l.



**FIGURA 4.15** CURVAS EXPERIMENTAIS DOS VALORES DO MÓDULO DO LOGARÍTIMO NEPARIANO DA CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DE TRICLOROPROPANO, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AERAÇÃO, QUANDO A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE TCP ERA 300 mg/l.



**FIGURA 4.16** CURVAS EXPERIMENTAIS DOS VALORES DO MÓDULO DO LOGARÍTIMO NEPERIANO DA CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DE TRICLOROPROPANO, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AERAÇÃO, QUANDO A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE TCP ERA 500 mg/l.

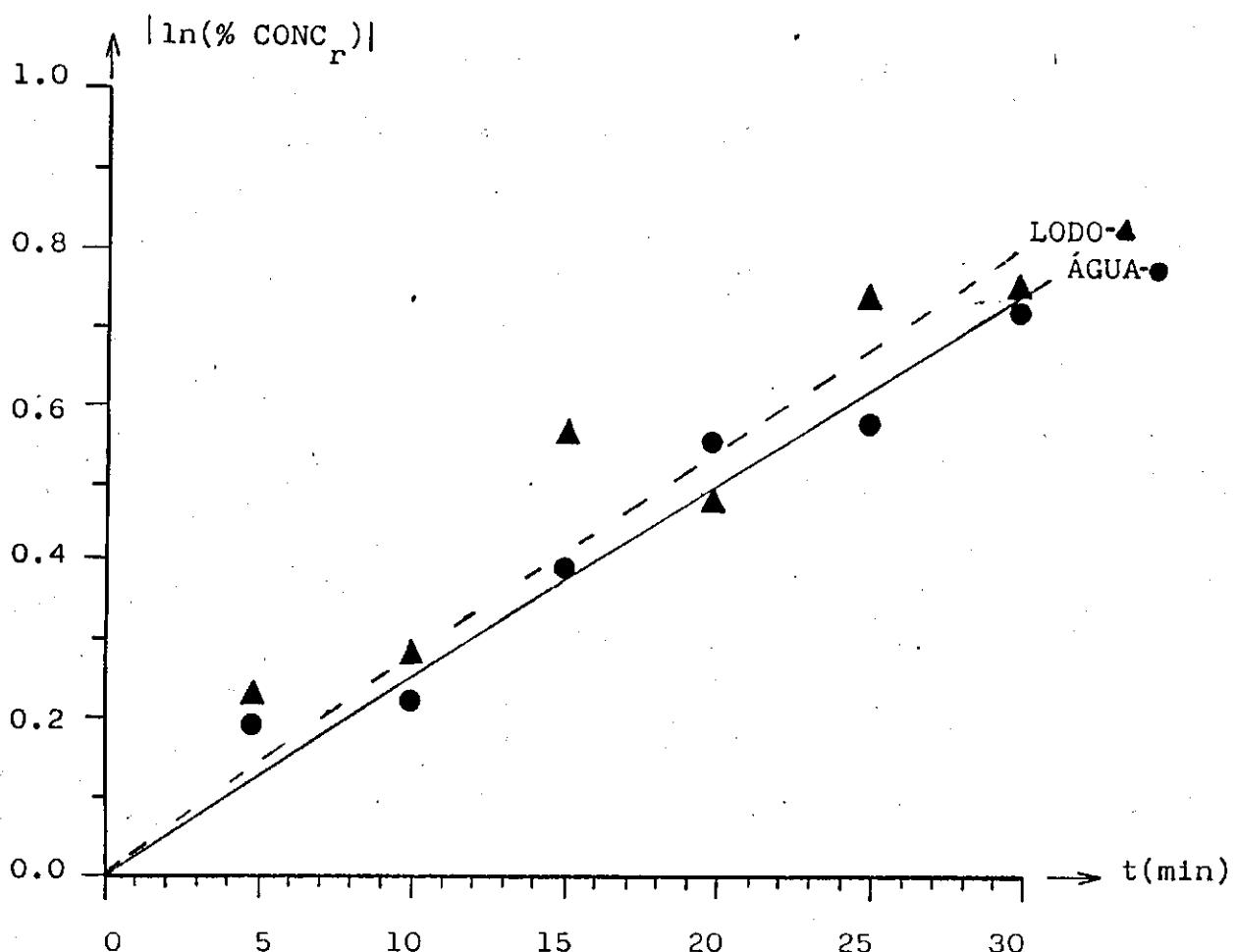
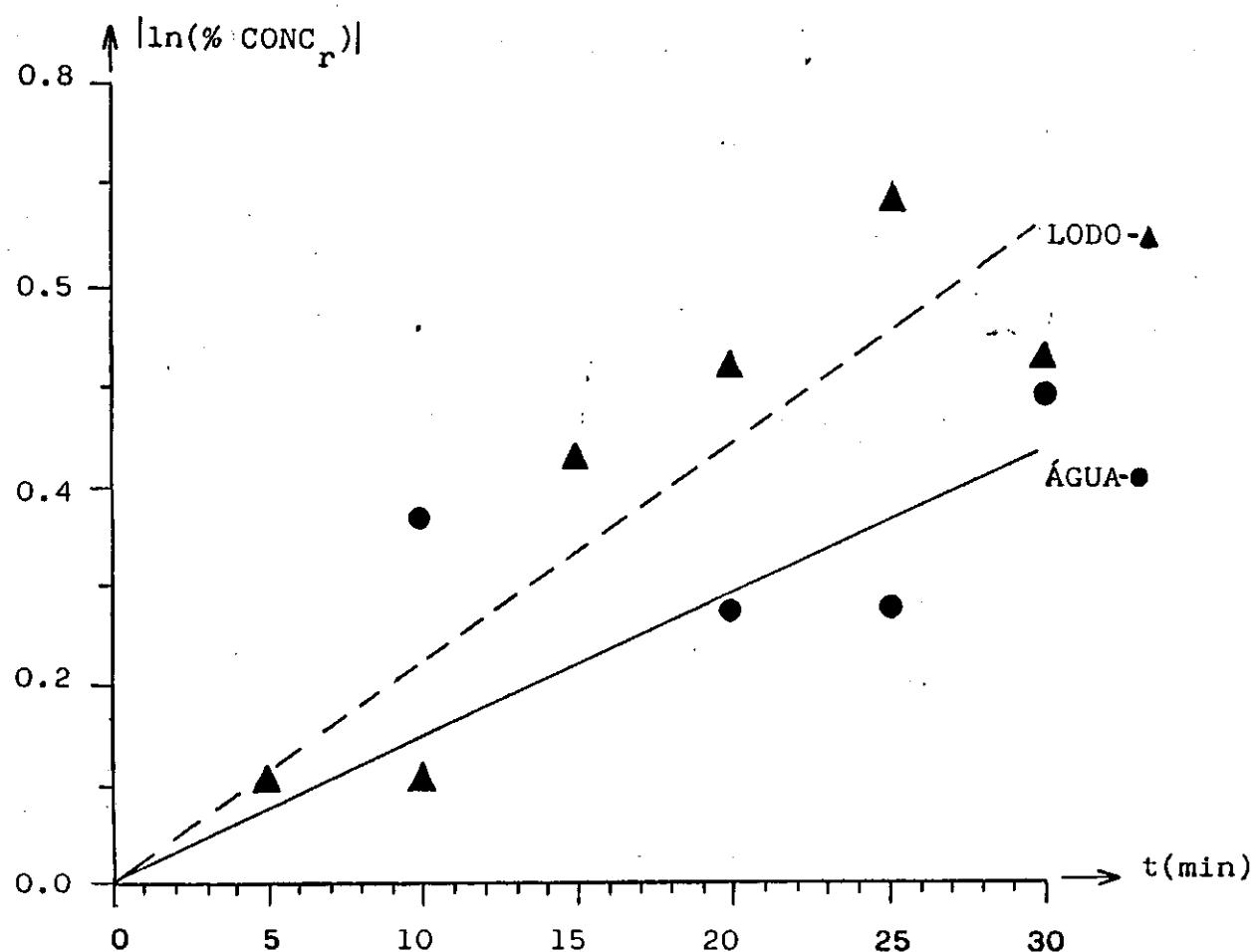


FIGURA 4. 17: CURVAS EXPERIMENTAIS DOS VALORES DO MÓDULO DO LOGARITIMO NEPERIANO DA CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DE TRICLOROPROPANO, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AERAÇÃO, QUANDO A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE TCP ERA 750 mg/l.



**FIGURA 4. 18:** CURVAS EXPERIMENTAIS DOS VALORES DO MODELO DO LOGARITIMO NEPERIANO DA CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DE TRICLOROPROPANO, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AERAÇÃO, QUANDO A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE TCP ERA 1000 mg/l.

## **5 - CONCLUSÕES**

A partir dos resultados obtidos na primeira etapa da investigação experimental, onde se aplicou um tratamento biológico por via aeróbica a uma água resíduária sintética, contendo material orgânico na forma de glicerina, glicol e esgoto e um teor variável de cloreto de cálcio (obtido a partir da neutralização de cal comercial com ácido muriático), conclui-se que:

- (1) A presença de um alto teor de cloreto de cálcio não afeta mensuravelmente o tratamento biológico por via aeróbica em um sistema de lodo ativado, desde que haja um período adequado de adaptação do lodo. Para sistemas operados com uma idade de lodo de 10 dias e uma temperatura em torno de 25°C, observou-se uma eficiência de remoção de 70 %, independente da concentração de cloreto de cálcio (intervalo até 20 g/l de Cl<sup>-</sup>).
- (2) A glicerina e o etileno glicol (que são os componentes que mais contribuem à DQO) da água resíduária sintética, são voláteis e podem parcialmente ser removidos pelo processo de dessorção, ao se aplicar aeração. Nas condições da investigação experimental com a aeração da água resíduária num reator com tempo de permanência de 1 d,

observou-se uma redução de DQO de 50%. Correspondentemente a produção de lodo e a demanda de nitrogênio e fósforo são bem menores quando se usa o pré-tratamento por "stripping" do que no caso em que todo o material orgânico é tratado biologicamente.

(3) O lodo formado nos sistemas de lodo ativado tinha características floculentas e uma cor branco-amarelada. Exames microscópicos mostraram a presença de ciliados e rotíferos em todas as concentrações de dureza investigadas. Durante a pesquisa, não se desenvolveu, em nenhum momento, lodo filamentoso nem foram observadas grandes variações na sedimentabilidade do lodo. A decantação do lodo formado pode ser descrita com a equação de Vesilind.

$$V = V_0 \times \exp (-kXt)$$

O valor numérico da constante  $V_0 = 330$  m/d está acima do valor normalmente encontrado para lodo ativado tratando esgoto doméstico ( $V_0 = 200$  m/d), enquanto que o valor de  $k=0,4$  1/g, coincide com o valor normal para lodo ativado sanitário (0,35 a 0,55 1/g).

Com os resultados obtidos na segunda etapa da pesquisa, foi analisada a influência da presença de organoclorados (Tricloropropano, Dicloroetano,

Tetraclorometano e Clorofórmio) sobre a atividade biológica do Todo, medida como TCO, bem como o mecanismo de remoção dos mesmos, destes dados podemos concluir:

- (1) Dos quatro organoclorados analisados: Tricloropropano, Dicloroetano, Tetraclorometano e Clorofórmio; a ação tóxica inhibidora do Tricloropropano foi a mais marcante, e causou uma redução temporária de 50% da Taxa de Consumo de Oxiênio (TCO) do Todo ativo no teste em bactérias, quando da adição de 1000 mg/l desta substância. A TCO do Todo ativo não foi influenciada pela adição de até 1000 mg/l de Dicloroetano ou Tetraclorometano e não houve uma diminuição muito significativa após a adição de 1000 mg/l de Clorofórmio.
- (2) A influência do Tricloropropano sobre a atividade biológica é inhibidora e não tóxica, isto é, quando há uma diminuição da concentração de Tricloropropano, obtém-se o retorno do nível inicial de atividade biológica (antes da adição do organoclorado) nas verificações da Taxa de Consumo de Oxiênio do Todo ativo.
- (3) A remoção do Tricloropropano deveu-se exclusivamente à dessorção (stripping), não havendo indícios de remoção biológica (metabolismo) ou física (adsorção ou absorção) pelo Todo ativado.

(4) A diminuição da concentração de TCP se deu conforme a equação geral de dessorção, isto é, decala exponencialmente com o tempo de aeração.

Na primeira etapa da investigação experimental, dois sistemas de lodo ativado foram utilizados: o sistema I era composto de dois reatores biológicos em série, seguidos por um decantador; o sistema II era composto de um tanque de equalização, um reator biológico e um decantador. Baseando-se nos resultados obtidos, conclui-se que a melhor opção consiste no sistema II, visto que:

a) a dessorção que ocorre no tanque de equalização provoca uma diminuição da produção de lodo de excesso no reator biológico que o sucede;

b) o tanque de equalização poderá permitir o amortecimento de um choque tóxico, pois diluirá a carga de substâncias organocloradas vindas no afluente, bem como proporcionará a dessorção destas.

## 6. SUGESTÕES

Tendo sido verificado que, no tratamento biológico de águas residuárias organocloradas, ocorre dessorção (stripping) do material orgânico halogenado, neste aspecto, são importantes investigações experimentais sobre o grau de poluição do ar atmosférico que circunda as estações de tratamento que recebem esse tipo de águas residuárias.

Para ampliar o conhecimento de aspectos importantes relacionados ao meio ambiente, recomendamos a realização de Testes de Toxicidade em efluentes de estações de tratamento, bem como a realização de testes de verificação do potencial carcinogênico destes efluentes.

Apesar da adequação do modelo utilizado nesta pesquisa, no que se refere ao comportamento de sistemas de todos ativados, é importante se fazer investigações experimentais "in loco" dos diversos aspectos levantados nesta pesquisa (biodegradabilidade, dessorção e toxidez).

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anderson, E.L. et alii, Metodología para Clasificar el Grado de Riesgos Asociados con la Exposición a Carcinógenos y Otras Sustancias Químicas Tóxicas". Divulgação Técnica da Organização Panamericana da Saúde - México.

Bishop, P.L. and Kinner, N.E., "Rotating Biological Contactor Treatment of Hypersaline Wastes". Proceedings of the 36th Annual Industrial Waste Conference, Purdue University.(1981).pp 644-653.

Davis, E.M., Bishop, J.R., Guthrie, R.K. and Forthofer, R. "Probable Causes for Reduced BOD Test Results in Hypersaline Wastewaters". Water Research (1978).12 pp 917-923.

Dias, M.C. "Comportamento do Sistema de Lodo Ativado sob Condições Estacionárias em Regiões Tropicais". Tese. (1982)

Garret, M.T. and Sawer, G.N. "Kinetics of Removal of Soluble BOD by Activated Sludge", Proc 7th Inds. Waste Cont., Purdue Univ. (1956).

Gotaas, H.B., "Effect of Seawater on the Biochemical Oxidation of Sewage". Sewage Works Journal., 21,9,818 (Sept. 1949).

Gudzinowicz, D.J. and Gudzinowicz, M.J., "Fundaments of Integrated GC-MS (Part I)", Marcel TEKKER, Inc., (1976)

Kincannon, D.F. and Gaudy Jr., A.F. "Some Effects of High Salt Concentrations on Activated Sludge". Journal of Water Pollution Control Federation. (1966). 38. pp 1148-1159.

Katz, W.O. and Rohlich, G.A. "A Study of the Equilibria and Kinetics of Adsorption by Activated Sludge". Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes, Ed. McCabe D.J. and Eckefelder M.W.Jr., Reinhold New York.

Klemetson, S.L. and Lang M.E. "Treatment of Salin Wastewater using a Rotating Biological Contactor". Journal of Water Pollution Control Federation. (1984). 56 pp 1254-1259.

Kincannon, D.F., et., "Compatibility of Semiconductor Industry Wastewater with Municipal Activated Sludge Systems". Proc. 36th. Industrial Waste Conference, Purdue University, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich. (1981).

Lawton, G.W. and Eggert, C.V. "Effect of Sodium Chloride Concentration on Trickling Filter Slimes". Sewage and Industrial Wastes (1957). 29.p. 1228.

Lackman, R.K., et al., "Removal of Chlorinated Organics by Conventional Biological Waste Treatment." Proc. 35th. Industrial Waste Conference, Purdue University, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich. (1980).

Lawrence, A.W. and McCarty, P.L. "Unified Basis for Biological Treatment Design and Operation". J. Sanit. Eng. Div., Proc. An. Soc. Civil Eng., 96, SA3, pp 757-778.

Ludzak, F.J. and Noran, D.K. "Tolerance of High Salinities by Conventional Wastewater Treatment Process". Journal of Water Pollution Control Federation. (1965). pp 1404-1416.

Marais, G.v.R. and Ekama, G.A. "The Activated Sludge Process: Steady Behaviour". (1970) Water S.A., 2, (4), 163-200.

Matsui, S., et al, "Experience of 16 years operation and maintenance of the Fukashiba Industrial Wastewater Treatment Plant. for the Kashima Petrochemical Complex (II) - biodegradability of 35 organic substances and 28 process wastewater". (1988).

Matsui, S. et al, "Activated Sludge Degradability of Organic Substances in the Wastewater of the Kashima Petroleum and Petrochemical Industrial Complex in Japan". Progress in Water Technology, Vol 7, Nos 3/4, pp 645-659. (1975).

Manchen, L.K. "Unit operations in salt water sewage treatment". Un published Thesis, Rice University. (1974).

Manuals of Practice for Water Pollution Control. Water Pollution Control Federation, Washington, ( 1980 ).

McKinney, R.E. "Mathematics of Complete Mixing Activated Sludge". J. San. Eng. Div. ASCE.88, SA3, Proc. Paper 3133, 87. (1962).

Melcer, H. "Biological Removal of Organic Priority Pollutants". Presented at the Hazardous Substances in Wastewater Seminar, sponsored by the Pollution Control Association of Ontario and the Ontario Ministry of the Environment, Toronto, Canada (1982).

Monod, J. "Technique of Continuous Culture - Theory and Application". (Translation from French), Ann. Inst. Pasteur, 79, p. 167 (1950).

Shamat, N.A. and Moller, W.J. "Kinetics of Biodegradation of Chlorinated Organics". J. Water Pollut. Control Fed., 52, 2158 (1980).

Stewart, M.J., Ludwig, H.F. and Kearns, W.H. "Effects of Varying Salinity of the Extended Aeration Process". Journal of Water Pollution Control Fed. pp 1161-1177. (1962)

Stover, E.L. and Kincannon, D.F. "Biological Treatability of Specific Organic Compounds Found in the Chemical Industry Wastewaters". Proc. 36th Industrial Waste Conference , Ann Arbor Science Publishers, Inc. I (1982); J. Water Pollut. Control Fed., 55-97 (1983).

Tabak, H.H. et al "Biodegradability studies with organic priority pollutants compounds". J. Water Pollut. Control Fed., 53, 1503 (1981).

Tokuz, R.Y. and Eckenfelder Jr., W.W. "The Effect of F/M Ratio on an Activated Sludge System Treating High Salinity Wastewater". Proceedings 33rd Annual Industry Waste Conference, . Purdue University. pp 200-203. (1978).

Tokuz, R.Y. and Eckenfelder Jr.,W.W. "The effect of Inorganic Salts on the Activated Sludge Process Performance". Water Research. 13'pp 99-104 .(197 ).

Van Haandel, A.C. e Catunda, P.F.C. "Determinação da Taxa de Consumo de Oxigênio em Sistemas de Tratamento de Esgoto". Eng. - Sanitária - Rio de Janeiro, 21, (4), 481-488. (1983).

Van Haandel, A.C. e Catunda, P.F.G. "O Balanço de Massa do  
Material Orgânico e Nitrogenado em Sistemas de  
Tratamento de Esgoto com Lodo em Suspensão".  
Eng.Sanitária - Rio de Janeiro, 22, (4), 528-537.  
(1983)