



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

CAMPUS II - CAMPINA GRANDE

UTILIZAÇÃO DA RESPIROMETRIA NO CONTROLE
OPERACIONAL DE SISTEMAS AERÓBIOS DE
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

JOSÉ GILSON SANTOS FERNANDES

CAMPINA GRANDE

MARÇO -1999

**UTILIZAÇÃO DA RESPIROMETRIA NO CONTROLE
OPERACIONAL DE SISTEMAS AERÓBIOS DE
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

JOSÉ GILSON SANTOS FERNANDES

Campina Grande – PB

Março – 1999

JOSÉ GILSON SANTOS FERNANDES

**UTILIZAÇÃO DA RESPIROMETRIA NO CONTROLE
OPERACIONAL DE SISTEMAS AERÓBIOS DE
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

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

Área de Concentração: RECURSOS HÍDRICOS

Sub-Área: ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Orientadores:

Prof. ADRIANUS CORNELIUS VAN HAANDEL.

Prof^a. PAULA FRASSINETTI FEITOSA CAVALCANTI

Campina Grande – PB

Março – 1999



F363u

Fernandes, José Gilson Santos.

Utilização da respirometria no controle operacional de sistemas aeróbios de tratamento de águas residuárias / José Gilson Santos Fernandes. - Campina Grande, 1999. 103 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1999.

Referências.

"Orientação : Prof. Dr. Adrianus Cornelius Van Haandel, Profa. Paula Frassinete Feitosa Cavalcanti".

1. Águas Residuárias - Tratamento. 2. Lodo Ativado. 3. Respirometria. 4. Dissertação - Engenharia Civil. I. Haandel, Adrianus Cornelius Van. II. Cavalcanti, Paula Frassinete Feitosa. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

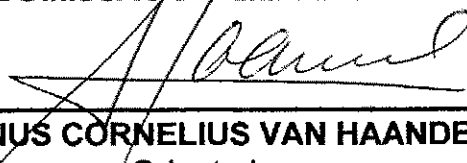
CDU 628.351(043)

**UTILIZAÇÃO DA RESPIROMETRIA NO CONTROLE
OPERACIONAL DE SISTEMAS AERÓBIOS DE
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

JOSÉ GILSON SANTOS FERNANDES

DISSERTAÇÃO APROVADA EM : ___ / ___ / ___

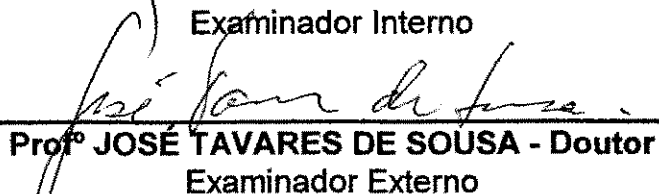
COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof^o ADRIANUS CORNELIUS VAN HAANDEL – Ph. D.
Orientador



Prof^o RUI DE OLIVEIRA – Ph. D.
Examinador Interno



Prof^o JOSÉ TAVARES DE SOUSA - Doutor
Examinador Externo

Campina Grande-PB

Março - 1999

Dedico este trabalho aos meus pais Pedro e Artemiza.

À minha esposa Djane e meus filhos Artur e Thales.

***Aos meus irmãos Arimateia, Lurdinha, Josinaldo,
Gorete, Luciene, Josivaldo e Adriana.***

Aos meus sobrinhos, especialmente Larissa.

AGRADECIMENTOS

A Este ser superior que rege todas as coisas na natureza.

À minha esposa Djane Alves de Melo.

Aos professores Adrianus C. Van Haandel e Paula Frassinetti F. Cavalcanti como orientadores, amigos e pela compreensão prestada em todos os momentos da construção deste trabalho.

Aos meus pais pelo constante estímulo e compreensão.

À CETREL S/A - Empresa de Proteção Ambiental, especialmente ao Time de Efluentes Líquidos – SNO, pelo apoio dado para o desenvolvimento deste trabalho.

A Manoel Reis Neiva pela amizade e colaboração prestada durante o período da pesquisa.

À Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de estudo.

A Lindalberto Rodrigues Coura (Eng^o Ambiental) pelo estímulo, pela confiança e pelos ensinamentos transmitidos.

A Dr. Francisco Fontes Lima pela valiosa colaboração nas discussões e idéias apresentadas neste trabalho.

A Brasília Sampaio (Eng^a Química) pela amizade, credibilidade e discussões prestadas durante o decorrer do trabalho.

Aos professores do Departamento de Engenharia Civil, responsável pelo embasamento teórico.

Aos colegas do Curso de Pós-Graduação Adriana, Celeide, Edson e João.

A todos que fizeram e fazem parte do PROSAB - Programa de Saneamento Básico.

Aos demais colegas, funcionários, professores e a todo pessoal de apoio que colaboraram de forma significativa.

A minha família e amigos pelo apoio de sempre e que acreditaram em mim nesta jornada.

A todos que, por meio de uma crítica construtiva possam engrandecer este trabalho

Se eu fosse esperar pela perfeição, meu livro nunca seria terminado.

Tai K'ung, século XIII.

LISTA DE FIGURAS.

CAPÍTULO 2.

Figura 2.1 - Mapa de localização da CETREL S. A., Pólo Petroquímico de Camaçari e emissário.....	5
Figura 2.2 - Foto Aérea da ETE da CETREL.....	8
Figura 2.3 - Malha de coleta e transporte do sistema de inorgânicos.	9
Figura 2.4 - Malha de coleta e transporte do sistema de efluentes orgânicos.	10
Figura 2.5 - Fluxograma Geral da ETE da CETREL.....	12
Figura 2.6 - Foto do Emissário Submarino da CETREL.	15

CAPÍTULO 3.

Figura 3.1 - Representação esquemática do sistema de lodo ativado e os processos que afetam a concentração de OD e suas respectivas taxas descritas na seção 3.2.....	17
Figura 3.2 - Representação esquemática do metabolismo bacteriano num sistema aeróbio.....	18
Figura 3.3 - Apresenta um esquema do aparelho de HACH.....	22
Figura 3.4 - Desenho esquemático do aparelho de Warburg.....	23
Figura 3.5 - Representação esquemática do respirômetro aberto usado nesta investigação.....	24
Figura 3.6 - Perfil da variação da concentração de OD e da TCO pelo método semi contínuo numa batelada de lodo com variação do pH.....	28
Figura 3.7 - Diferentes alternativas para se efetuar o teste semi-contínuo da TCO na prática.....	30
Figura 3.8 - Variação da concentração de OD e da TCO reais em função de variações repentinas do pH, em uma batelada de lodo ativado(Figura 3.8.a, esquerda) e resposta simulada da TCO pelo método contínuo, usando-se a Equação (14) e erro relativo da determinação da TCO (Figura 3.8.b, direita)	33
Figura 3.9 - Fluxograma básico de um sistema de lodo ativado, demonstrando as variáveis envolvidas no balanço de massa.....	38

CAPÍTULO 4.

Figura 4.1 - Esquema das unidades que formam o respirômetro e das unidades da área operacional a ele ligados. Onde R_1 e R_2 são os reatores em escala de laboratório.....	45
--	----

Figura 4.2 - Fotografia do poço de recepção ao lado do prédio da M-2, onde se identificam os três compartimentos que recebiam os dois efluentes e o lodo de retorno.....	46
Figura 4.3 - Esquema do respirômetro utilizado durante o período experimental e dos componentes.....	47
Figura 4.4 - Reatores de acrílico sem licor misto (lado esquerdo) e com licor misto (lado direito) instalados na Unidade de Respirimetria.....	48
Figura 4.5 – Fotografia das quatro bombas dosadoras (peristálticas) utilizadas na CETREL.....	51
Figura 4.6 - Diagrama elétrico funcional de um microcontrolador e as suas interações com os outros componentes do respirômetro.	54
Figura 4.7 - Fotografia dos 2 (dois) microcontroladores (lado esquerdo do monitor) instalados na ETE da CETREL.....	55
Figura 4.8 - Tela gerada no monitor pelo “software” Toxim-D.	57
Figura 4.9 - Tela em tempo real com o Toxim-D ativo e o “pcANYWHERE” em sessão remota.....	61

CAPÍTULO 5.

Figura 5.1 – Respirograma demonstrando os perfis típicos da variação de OD com o tempo. Observa-se o efeito da relaxação (inércia) do eletrodo de OD.....	71
Figura 5.2 – Respirograma demonstrando os perfis da variação de OD com o tempo: (curvas após 11:67h) com menos que 5 minutos para diminuir do limite superior ao inferior e (Curvas antes de 11:67) com tempo de mais de 5 minutos.....	72
Figura 5.3 – Respirograma mostrando o perfil típico da TCO com o tempo, nos reatores com efluente equalizado (Ee) curva azul e com efluente industrial bruto (Ei) curva vermelha com pequenos picos de TCO no (Ei).....	73
Figura 5.4 – Respirograma mostrando o perfil típico da TCO com o tempo, nos reatores com efluente equalizado (Ee) e com efluente industrial (Ei).	73
Figura 5.5 - Respirograma mostrando o perfil típico da TCO com o tempo, nos reatores com efluente equalizado (Ee) e com efluente industrial (Ei).	74
Figura 5.6 – Respirograma apresentando simultaneamente os valores da temperatura e da TCO do reator com Ee.....	75
Figura 5.7 – Respirograma apresentando simultaneamente os valores da temperatura e da TCO do reator com Ei.....	76
Figura 5.8 - Respirograma mostrando simultaneamente os valores de TCO e da DQO nos efluentes em estudo na campanha do dia 28/11/97.	78
Figura 5.9 - Respirograma mostrando simultaneamente os valores de TCO e da DQO nos efluentes em estudo na campanha do dia 03/04/98.	78

Figura 5.10 - Respirograma mostrando simultaneamente os valores de TCO e da DQO nos efluentes em estudo na campanha do dia 04/04/98.	79
Figura 5.11 - Toxogramas do reator 1-Ee, evidenciando a chegada de carga tóxica (poluentes prioritários).....	82
Figura 5.12 - Toxogramas do reator 2-Ei, evidenciando a chegada de carga tóxica (poluentes prioritários).....	83
Figura 5.13 - DQO dos afluentes Ei e Ee das unidades do respirômetro e do efluente tratado final (Etf) da ETE da CETREL.	83
Figura 5.14 - Respirograma mostrando a elevação da TCO devido à chegada de uma carga orgânica de natureza tóxica.....	84
Figura 5.15 - Respirograma mostrando a diminuição da TCO no dia seguinte devido as conseqüências da carga orgânica de natureza tóxica.....	85
Figura 5.16 - Respirograma mostrando a recuperação da TCO do Ei. Após as 13:00 h ocorreu uma parada nas duas unidades para manutenção das unidades.	85
Figura 5.17 - Relação da DQO dos afluentes às unidades do respirômetro com o Etf no mês de outubro.....	86

LISTA DE TABELAS.

CAPÍTULO 2.

Tabela 2.1 - Principais processos petroquímicos e resíduos produzidos..... 6

CAPÍTULO 3.

Tabela 3.1 - Comparação dos métodos de medição da TCO..... 36

CAPÍTULO 4.

Tabela 4.1 - Parâmetros operacionais no tanque de aeração TA-3 e nos reatores do respirômetro, recebendo efluente industrial (Ei) e efluente equalizado (Ee)..... 45

Tabela 4.2 - Algumas características das unidades periféricas e do Respirômetro instalados na ETE da CETREL..... 52

Tabela 4.3. - Características e comentários do respirômetro instalado na ETE..... 53

Tabela 4.4 - Valores "default" de diferentes parâmetros do programa Toxim-D..... 58

Tabela 4.5 - Lista preliminar de: problemas, causas, verificação e possíveis soluções..... 69

CAPÍTULO 5.

Tabela 5.1 - Resultados das análises de DQO (mg . L-1) para os dias de campanha dos efluentes em estudo. 77

Tabela 5.2 - Mostra o resultado da cromatografia do Efluente Industrial, destacando-se os dias 16 e 17 que apresentaram uma maior concentração de 1,2-diclorobenzeno (volátil) e 2-etilhexila (semi-volátil) extremamente tóxico para o sistema de lodo ativado. 81

Tabela 5.3 - Apresenta os resultados das análises de DQO (mg . L-1) do Etf, Ee e Ei, para os meses de setembro e outubro. Dados do Laboratório Central da ETE. 87

Tabela 5.4 - Mostra o resultado da cromatografia do Efluente Industrial, destacando-se os dias 23 e 25 que apresentaram uma maior concentração de benzeno e seus derivados..... 88

CAPÍTULO 6.

Tabela 6.1 - Apresenta os parâmetros envolvidos no balanço de massa no tanque de aeração TA-3 e na unidade de respirometria.. 92

SUMÁRIO.

1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - CETREL - EMPRESA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL.....	4
2.1 - INTRODUÇÃO.....	4
2.2 - OS EFLUENTES LÍQUIDOS DO POLO PETROQUÍMICO.....	7
2.2.1 - Sistema de Efluentes Inorgânicos.....	8
2.2.2 - Sistema de Efluentes Orgânicos.....	9
2.3 - ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES-ETE.....	11
2.3.1 - Unidade de Remoção de Voláteis - URV.....	12
2.3.2 - Bacia de Equalização - BEQ.....	13
2.3.3 - Tanques de Aeração - TA's.....	13
2.3.4 - Decantadores Secundários - DS's.....	13
2.3.5 - Espessadores (ou Adensadores) de Lodo - ESP's.....	13
2.3.6 - Digestores aeróbios - DA's.....	14
2.3.7 - Fazendas de Lodo.....	14
2.3.8 - Sistema de Disposição Oceânica - SDO.....	14
2.4 - LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	15
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 - INTRODUÇÃO.....	17
3.2 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CONSUMO DE OXIGÊNIO.....	20
3.2.1 - Respirômetros Fechados.....	21
3.2.2 - Respirômetros abertos.....	23
3.2.3 - Determinação da TCO em respirômetros abertos.....	24
3.3 - PRINCÍPIO DE MEDIÇÃO DA TCO EM RESPIRÔMETROS.....	27
3.3.1 - Determinação semi contínua da TCO.....	27
3.3.2 - Determinação contínua da TCO.....	31
3.4 - APLICAÇÕES DA TAXA DE CONSUMO DE OXIGÊNIO.....	37
3.4.1 - Balanço de material orgânico no sistema de lodo ativado.....	37

3.4.2 - Controle da aeração e redução de custos operacionais	39
3.4.3 - Estudos da cinética do sistema de lodo ativado.....	39
3.4.4 - Composição do material orgânico em águas residuárias.....	39
3.4.5 - Determinação da toxicidade de efluentes industriais.....	40
3.5 – TOXICIDADE NOS PROCESSOS BIOLÓGICOS.....	40
4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 - INTRODUÇÃO.....	43
4.2 - O RESPIRÔMETRO NA ETE DA CETREL.....	43
4.2.1 – Configuração esquemática do respirômetro na ETE da CETREL.....	44
4.2.2 – Detalhamento do respirômetro instalado na ETE da CETREL.....	47
4.2.3 - Reatores em Escala de Laboratório.....	48
4.2.4 - As bombas dosadoras.....	49
4.2.5 - Microcontroladores.....	53
4.2.6 - Microcomputador.....	55
4.2.7 - O Software.....	56
4.3 - INSTALAÇÃO DO SISTEMA.....	57
4.3.1 - Inicialização.....	59
4.3.2 - Aquisição de dados.....	59
4.4 - TEMPERATURA.....	62
4.5 - OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO.....	62
4.5.1 - Operação das linhas de afluentes e de lodo de retorno.....	63
4.5.2 - Operação das bombas dosadoras.....	64
4.5.3 - Limpeza do reator.....	64
4.5.4 - Eletrodo de oxigênio.....	65
4.5.5 - Resumo da operação.....	66
4.6 - PARÂMETROS ANALISADOS E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	67
4.7 - ESTIMATIVA DA TCO MÁXIMA QUE PODE SER DETERMINADA.....	67
4.8 – PROBLEMAS E SOLUÇÕES.....	68
5 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	70
5.1 - INTRODUÇÃO.....	70
5.2 - RESPOSTA DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO.....	70

5 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	70
5.1 - INTRODUÇÃO	70
5.2 - RESPOSTA DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO	70
5.3 - DETERMINAÇÃO DA TCO SOB CONDIÇÕES NORMAIS.....	72
5.4 - RELAÇÃO DA TCO COM A TEMPERATURA.....	75
5.5 - RELAÇÃO DA TCO COM A DQO.....	76
5.6 - INDÍCIOS DE TOXICIDADE NOS EFLUENTES.....	79
6 - DISCUSSÃO	89
7 - CONCLUSÕES.....	93
8 - RECOMENDAÇÕES.....	96
8.1 - PERSPECTIVAS DO USO DO TOXIMETRO NA CETREL.....	96
8.2 - APERFEIÇOAMENTO DO HARDWARE E SOFTWARE.....	96
9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
APÊNDICE.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.

A/D	:	Analogico/Digital.
BEQ	:	Bacia de Equalização.
CDV	:	Caixa de Distribuição de Vazão.
CRA	:	Centro de Recursos Ambientais.
DA	:	Digestor Aeróbio.
DBO	:	Demanda Bioquímica de Oxigênio ($M \cdot L^{-3}$).
DQO	:	Demanda Química de Oxigênio ($M \cdot L^{-3}$).
Ee	:	Efluente Equalizado.
Ei	:	Efluente Industrial.
ESP	:	Espessadores.
HD	:	Hard Disk.
HDD	:	Hard Disk Drive.
HP	:	Horse Power.
k_{ab}	:	Constante de absorção (T^{-1}).
K_{la}	:	Constante de transferência de oxigênio pelo aerador (T^{-1}).
M-2	:	Subestação.
MO_c	:	Massa de oxigênio consumida ($M \cdot T^{-1}$).
MS_{ta}	:	Massa da DQO aplicada diariamente ($M \cdot T^{-1}$).
MS_{te}	:	Massa da DQO diária no efluente ($M \cdot T^{-1}$).
MS_{xv}	:	Massa da DQO diária no lodo de excesso ($M \cdot T^{-1}$).
MS_o	:	Massa da DQO diária oxidada ($M \cdot T^{-1}$).
NPK	:	Nitrogênio, Fósforo e Potássio.
OD	:	Concentração de oxigênio dissolvido. ($M \cdot L^{-3}$).
OD_o	:	Concentração inicial de OD ($M \cdot L^{-3}$).
OD_c	:	Concentração crítica de OD ($M \cdot L^{-3}$).
OD_{inf}	:	Concentração de OD inferior ($M \cdot L^{-3}$).
OD_{sup}	:	Concentração de OD superior ($M \cdot L^{-3}$).
OD_{eq}	:	Concentração de OD de equilíbrio ($M \cdot L^{-3}$).
$OD_{máx}$:	Concentração máxima de OD ($M \cdot L^{-3}$).
$OD_{mín}$:	Concentração mínima de OD ($M \cdot L^{-3}$).
OD_l	:	Concentração de OD no licor misto ($M \cdot L^{-3}$).

OD _{la}	:	Concentração de OD no afluente (M . L ⁻³).
OD _{le}	:	Concentração de OD no efluente (M . L ⁻³).
OD _s	:	Concentração de saturação de OD (M . L ⁻³).
OD _t	:	Concentração de OD após um período t de aeração (M . L ⁻³).
P	:	Porcentagem ou percentagem.
pH	:	Potencial hidrogeniônico.
PLC	:	Placas de Computadores.
PROSAB	:	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico.
Q _a	:	Vazão afluente (L ³ . T ⁻¹).
Q _e	:	Vazão efluente (L ³ . T ⁻¹).
q _i	:	Vazão de lodo de retorno em escala experimental (L ³ . T ⁻¹).
Q _r	:	Vazão de lodo de retorno em escala real (L ³ . T ⁻¹).
RAM	:	Random Access Memory.
r _a	:	Taxa de variação devido a aeração.
r _{ab}	:	Taxa de variação devido a absorção do oxigênio.
R _h	:	Tempo de permanência do líquido (T).
r _h	:	Taxa de variação devido ao efeito hidráulico.
s	:	Taxa de recirculação de lodo de retorno.
SDO	:	Sistema de Disposição Oceânica.
SVGA	:	Super Video Grafic Array.
SSV	:	Sólidos suspensos voláteis (M . L ⁻³).
SST	:	Sólidos suspensos totais (M . L ⁻³).
S _{ta}	:	DQO afluente (M . L ⁻³).
S _{te}	:	DQO efluente (M . L ⁻³).
t	:	Tempo (T).
TA	:	Tanque de Aeração.
TCO	:	Taxa de variação de consumo de oxigênio (M . L ⁻³ . T ⁻¹).
TCO _{máx}	:	Taxa de consumo máxima de Oxigênio (M . L ⁻³ . T ⁻¹).
TCO _{mín}	:	Taxa de consumo mínima de Oxigênio (M . L ⁻³ . T ⁻¹).
Toxim-D	:	Toxímetro-Duplo.
URV	:	Unidade de Remoção de Voláteis.
V _r	:	Volume do reator (L ³).

- V_1 e V_2 : Volume dos reatores 1 e 2 (L^3).
- v_1 e v_2 : Velocidade de rotação dos motores 1 e 2 (rps).
- X_v : Concentração de lodo orgânico ($M \cdot L^{-3}$).
- Y : Taxa de crescimento do lodo ($M \cdot M^{-1}$).

RESUMO

No sistema de lodo ativado um dos parâmetros operacionais mais importantes é a taxa de consumo de oxigênio (TCO) que representa a velocidade de respiração dos microrganismos presentes no sistema de tratamento. A respirometria é aplicada à medição e interpretação da TCO em sistemas aeróbios de tratamento, sendo usado para tanto algum tipo de respirômetro. A TCO é o parâmetro mais indicado para avaliar a toxicidade de um afluente porque o lançamento de uma descarga tóxica resultará numa diminuição da velocidade de consumo de oxigênio pelos microrganismos intoxicados e, portanto, da TCO.

Nesta dissertação, descreve-se a experiência obtida com um respirômetro automatizado que foi instalado na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da CETREL no Pólo Petroquímico de Camaçari na Bahia. A ETE da CETREL, trata todos os efluentes industriais do Pólo e, por esta razão, há descargas frequentes de materiais potencialmente tóxicos que podem abalar a estabilidade operacional do sistema de tratamento. Portanto, na CETREL o respirômetro funcionou principalmente como um toxímetro.

O respirômetro utilizado na investigação experimental, da qual trata esta dissertação, mede a TCO a partir da variação da concentração de oxigênio dissolvido no licor misto de um sistema de lodo ativado em escala de laboratório. O instrumento era composto de duas unidades que funcionavam independentemente, podendo ser testados dois efluentes simultaneamente. Tal configuração foi escolhida para aumentar a flexibilidade operacional e aumentar a confiabilidade nas informações obtidas. No caso da investigação experimental, optou-se por determinar a TCO, usando-se a vazão dos efluentes industriais brutos e equalizados que chegam na ETE da CETREL. Além da variação da concentração de OD e o cálculo subsequente da TCO, o respirômetro também registrava o valor da temperatura em função do tempo. O "software" Toxim-D, desenvolvido para o respirômetro permitiu o controle da aeração e a determinação direta das três variáveis, que podiam ser armazenadas na memória do computador para análise posterior.

O uso do respirômetro na CETREL mostrou os seguintes pontos importantes:

(1) em condições normais o efluente bruto tem uma TCO que varia de maneira acentuada e imprevisível com o tempo, indicando que há introdução freqüente (algumas vezes por dia) de sobre cargas orgânicas e material tóxico no sistema de tratamento;

(2) a TCO do efluente equalizado tem uma variação muito gradual e previsível. Sob condições operacionais normais, as oscilações da TCO podem ser atribuídas, principalmente, às variações da temperatura e da concentração de material orgânico;

(3) em algumas ocasiões, os reatores com efluente equalizado e efluente industrial indicaram a presença de material tóxico no momento que coincidiu com um período de problemas operacionais na estação, onde se detectou uma alta concentração de compostos considerados poluentes prioritários, letal para as bactérias.

ABSTRACT.

In the activated sludge system one of the most important operational parameters is the oxygen uptake rate (OUR) . which represents the respiration rate speed of micro organisms present in the treatment system. Respirometry is used for measurement and interpretation of OUR in treatment aerobic systems, with the aid of some type of respirometer. OUR is the most indicated parameter to evaluate the toxicity of a influent, because the release of a toxic discharge will result in a decrease of the oxygen consumption rate by the intoxicated micro organisms and therefore, of OUR.

In this dissertation, the experience obtained with an automated respirometer installed in the Effluent Treatment Plant (ETE) of CETREL at the Petrochemical Complex of Camaçari in Bahia is described. The ETE of CETREL treats all the industrial effluents of the Complex and, for this reason, there are frequent discharges of material that potentially are toxic and these can affect the operational stability of the treatment system. Therefore, at CETREL the respirometer operated mainly as a toxicity meter.

The toxicity meter used during the experimental investigation, of this dissertation, measured OUR from the variation of the Dissolved Oxygen (DO) concentration in the mixed liquor of an activated sludge systems at laboratory scale. The instrument was composed of two units that worked independently, so that two wastewaters could be tested simultaneously. Such configuration was chosen to increase operational flexibility and augment the reliability of the obtained information. In the case of the experimental investigation, the raw and equalised industrial effluent arriving ate the ETE of CETREL were chosen to determine OUR, Along with the variation of the DO concentration and the subsequent calculation of OUR, the toxicity meter also acquired the value of the temperature as a function of time. The software Toxim-D, developed for the toxicity meter allowed the control of aeration and the on-line determination of the three variables, that were stored in the memory of the computer for posterior analysis.

The use of the toxicity meter at CETREL showed the following important points:

(1) under normal conditions the raw industrial effluent has a OUR that varies significantly and in a unpredictable way with the time, indicating that there is frequent introduction (a few times a day) of organic over loads and toxic material in the treatment system;

(2) OUR of the equalised effluent exhibit very gradual and predicable variations. Under normal operational conditions, the oscillations of OUR can be attributed, mainly, to variations of the temperature and of the concentration of organic material;

(3) at some occasions, the reactors with raw and with equalised effluents indicated the presence of toxic material on moments that coincided with periods of operational problems in the station, where a high concentration of priority pollutants was detected, lethal for the bacteria.

1 - INTRODUÇÃO.

Toxicidade no sistema de lodo ativado pode ser definida como uma situação que provoca uma diminuição da capacidade metabólica da biomassa, sem que haja uma queda correspondente da carga orgânica aplicada. O metabolismo ou utilização do material orgânico pelas bactérias nos sistemas de lodos ativados tem duas vertentes: (1) anabolismo, que é a conversão de material orgânico em massa bacteriana e (2) catabolismo, que é o consumo de oxigênio para oxidação de material orgânico e geração de energia, necessária ao anabolismo. Sabe-se que no metabolismo em torno de 2/3 do material orgânico do afluente são anabolizados enquanto 1/3 são catabolisados (Marais e Ekama, 1976). Os resultados dos processos anabólico e catabólico são o crescimento do lodo e o consumo de oxigênio respectivamente.

Um dos objetivos do presente trabalho, foi avaliar a toxicidade dos efluentes gerados no Pólo Petroquímico de Camaçari, a partir de variações da taxa de consumo de oxigênio (TCO) medidas em um sistema de lodo ativado, em escala de laboratório e com as mesmas características operacionais do sistema da ETE da CETREL: uma diminuição repentina da TCO indica que a taxa de oxidação de material orgânico diminuiu e que, por sua vez, significa que a taxa do metabolismo se tornou mais baixa ou, em outras palavras, que há presença de material com características inibidoras e/ou tóxicas.

Para determinar a TCO, repetitivamente, foram aplicados alternadamente, períodos de aeração do licor misto do sistema de bancada para elevar a concentração de OD até um valor desejado (por exemplo, $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e períodos sem aeração para diminuir a concentração de OD até um valor mínimo pré-fixado (por exemplo $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). A TCO era então calculada como a razão entre a diminuição da concentração de OD e o tempo necessário para que se efetuasse esta diminuição.

Ainda neste trabalho, um outro objetivo, foi descrever a composição e o princípio de funcionamento de um respirômetro automatizado. O respirômetro utilizado era um instrumento composto de duas unidades geminadas que possibilitava, ao mesmo tempo, a determinação da TCO em dois ambientes distintos. Cada unidade dispunha de um microcontrolador acoplado a um computador. O microcontrolador registrava os dados experimentais e controlava as interrupções na aeração. Este respirômetro permitia determinar a TCO durante 24 h por dia e armazenar os dados experimentais de concentração de OD e de TCO, bem como os da temperatura (que era determinada simultaneamente) na memória do computador para arquivamento ou análise posterior.

Um respirômetro foi instalado na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da CETREL, a maior instalação de tratamento de efluentes industriais da América Latina, onde são tratados os efluentes orgânicos de mais que 50 indústrias. A presença de cargas tóxicas nesses efluentes, pode afetar a eficiência do tratamento em termos da remoção de material orgânico (DBO ou DQO) e/ou de sólidos em suspensão (SST). O respirômetro foi instalado na CETREL com o objetivo de avaliar a possibilidade de obter sinais precoces de eventuais cargas tóxicas nos efluentes industriais, através do monitoramento da TCO. Nesta aplicação particular, o respirômetro de fato se transforma em um toxímetro, no qual a toxicidade é detectada através de uma diminuição significativa da TCO, enquanto persiste a presença dessas cargas.

A investigação experimental teve início em agosto de 1997, com a operação de dois sistemas de lodos ativados em escala de laboratório, sendo utilizado efluente equalizado proveniente da bacia de equalização existente na ETE, no primeiro reator, e efluente bruto das indústrias no segundo. Os dois sistemas recebiam também lodo de retorno do sistema em escala real.

Apesar das características agressivas dos efluentes industriais, as instalações do respirômetro funcionaram normalmente, necessitando apenas de manutenção preventiva, tendo gerado 133 respirogramas de 24 horas cada, em cada uma das duas unidades. Os resultados mostraram que, no caso de uso do efluente equalizado sob condições normais, a curva da TCO em função do tempo exibe uma variação senoidal diária. A variação nestas condições pode ser atribuída

a variações diárias na concentração do material orgânico e na temperatura, que também tinha um perfil variável, sendo observados valores altos de dia e valores baixos de noite. No caso do efluente industrial as curvas de TCO geradas eram muito mais irregulares e imprevisíveis exibindo, algumas vezes, em 24 horas, tanto grandes elevações como quedas significativas da TCO. Foi possível correlacionar os aumentos da TCO aos aumentos repentinos da concentração de material orgânico no efluente industrial. As quedas repentinas da TCO indicavam que material tóxico poderia estar sendo descarregado.

Em alguns casos, houve queda simultânea da TCO no reator com efluente equalizado e com efluente industrial. Nestas ocasiões, foi constatado, mediante a avaliação de outros parâmetros de controle operacional que, realmente, houve toxicidade no sistema de tratamento.

A utilização de um respirômetro "on line" durante esta investigação, que teve como objetivo correlacionar a qualidade dos efluentes, que chegavam à ETE da CETREL, ao metabolismo bacteriano, através da TCO, mostrou:

(1) que a TCO é um parâmetro adequado para avaliar o metabolismo bacteriano em sistemas de lodos ativados;

(2) que, no caso da CETREL, que trata os efluentes de indústrias da petroquímica, a equalização desses efluentes evita, na maioria dos casos, sobrecargas tóxicas e/ou orgânicas, preservando o sistema de tratamento;

(3) que a automatização da determinação da TCO permite que sejam tomadas em tempo hábil, medidas corretivas de proteção do sistema de tratamento.

2 - CETREL - EMPRESA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL.

2.1 - INTRODUÇÃO.

A CETREL é uma empresa privada, com cerca de 70% de suas ações pertencentes às indústrias do Pólo Petroquímico de Camaçari e 30% de propriedade do Governo do Estado da Bahia, representando um investimento global de US\$ 250 milhões. A empresa tem como missão a proteção ambiental em todo o complexo industrial do Pólo Petroquímico e sua área de influência.

Criada em 1978, juntamente com as indústrias do Pólo, a CETREL S/A - Empresa de Proteção Ambiental, é responsável pelo tratamento e disposição final de efluentes líquidos e resíduos sólidos, assim como pelo monitoramento ambiental de toda a área sob influência do complexo industrial. São atividades da CETREL:

1. coleta, transporte, tratamento e disposição final de efluentes líquidos;
2. processamento e disposição final de resíduos sólidos perigosos;
3. estocagem temporária de resíduos sólidos perigosos;
4. incineração de resíduos líquidos perigosos;
5. monitoração do ar;
6. gerenciamento de água subterrânea;
7. sistema de disposição oceânica;
8. incineração de resíduos sólidos perigosos.

O Complexo Petroquímico de Camaçari está situado numa área próxima ao litoral norte da Bahia, a 50 Km de Salvador, como está ilustrado na Figura 2.1, sendo o maior complexo industrial da América Latina. É um dos maiores complexos petroquímicos integrados do mundo ocidental, considerando não somente a quantidade de indústrias instaladas como, também, a quantidade de resíduos industriais gerados por estas instalações industriais. Composto por 52 indústrias, representa investimentos de grupos privados nacionais e internacionais no montante de, aproximadamente, US\$ 7,0 bilhões, voltados para a produção de petroquímicos, plásticos, resinas, fibras e fertilizantes.

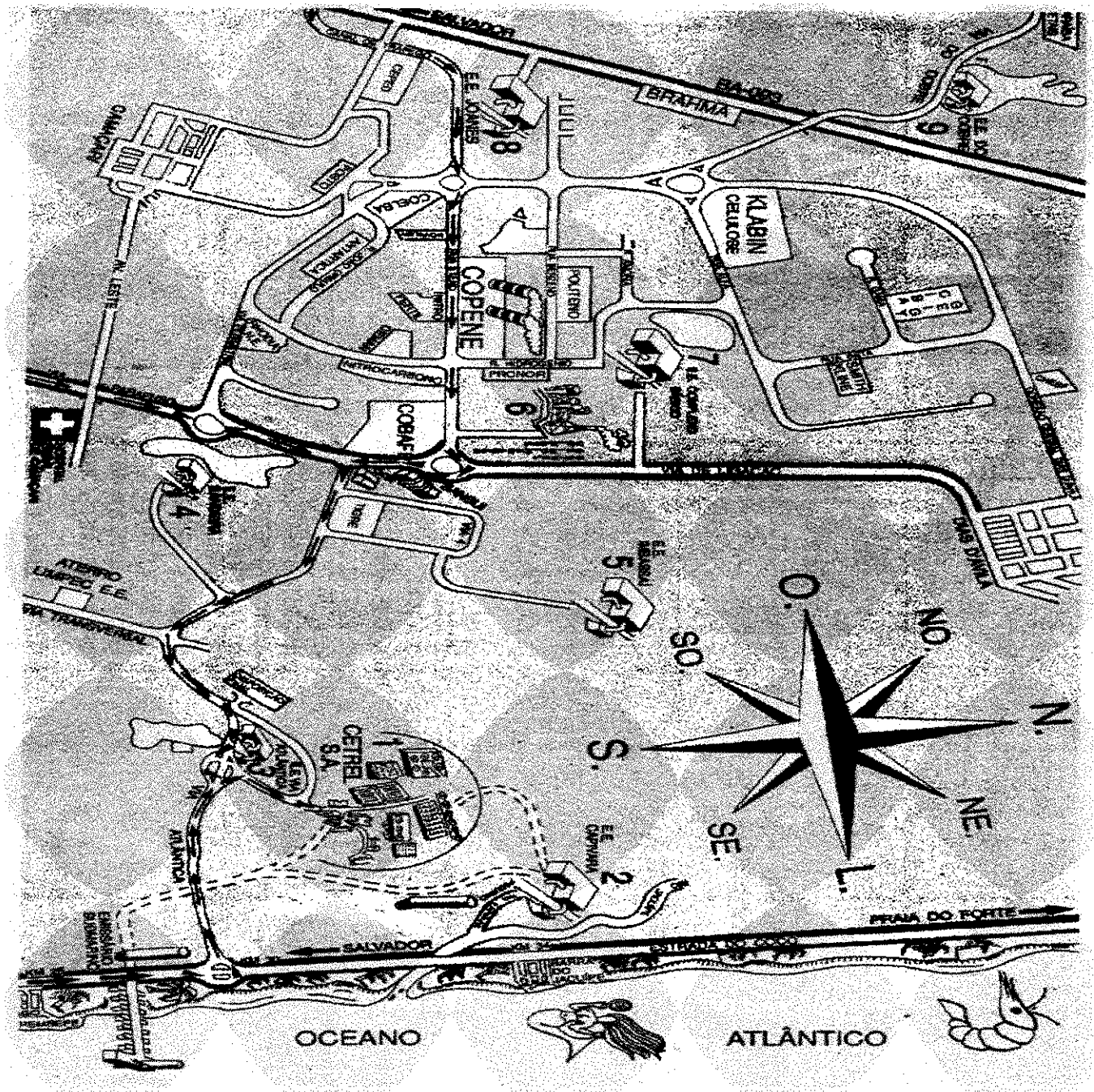


Figura 2.1 - Mapa de localização da CETREL S. A., Pólo Petroquímico de Camaçari e emissário.

Fonte: Boletim informativo da CETREL.

A CETREL obteve duas certificações ambientais, primeiro pela Norma Britânica BS 7750, em janeiro de 1996 e, em setembro do mesmo ano, pela norma internacional ISO 14001, sendo a primeira no mundo na área de tratamento de efluentes e outros resíduos industriais a obter a certificação ambiental pelas duas normas.

Nas instalações do Pólo Petroquímico, a partir dos seus diversos processos de produção (Tabela 2.1), são gerados resíduos altamente poluidores que, sob forma líquida, sólida ou gasosa, poderiam constituir uma ameaça ambiental, caso um adequado planejamento de controle ambiental não tivesse sido implementado.

No caso do Complexo Petroquímico de Camaçari, desde a sua inauguração, em 1978, foram adotadas medidas e providências no sentido de que os efluentes líquidos, os resíduos sólidos perigosos e as emissões atmosféricas fossem devidamente controladas.

Tabela 2.1 - Principais processos petroquímicos e resíduos produzidos.

PROCESSO	RESÍDUO
Alquilação: etilbenzeno	Alcatrão, ácido clorídrico, soda cáustica, óleos
Produção de amônia	Ácidos, bases e amônia
"Cracking" catalítico	Catalisador exaurido, finos do catalisador (sílica, alumina), hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxido de nitrogênio
Catálise por "reforming"	Catalisadores (Pt e Mo particularmente), hidrocarbonetos aromáticos solúveis em água Alcatrões, amônia, ácido, sulfeto de hidrogênio
Processamento do "cru" (Nafta)	Sais inorgânicos, óleos, hidrocarbonetos solúveis em água Hidrocarbonetos, alcatrões, amônia, ácido, sulfeto de hidrogênio
Desidrogenação Butadieno a partir do butano e butileno	Gases residuais, alcatrões, óleos, hidrocarbonetos solúveis Hidrocarbonetos, poliméricos, hidrocarbonetos clorados, glicerina, cloreto de sódio Catalisador exaurido (Fe, Mg, K, Cu, Cr, Ni)
Produção de acetona Estireno a partir do etilbenzeno	Hidrocarbonetos aromáticos, incluindo estireno, etilbenzeno e tolueno, alcatrões
Extração e purificação Isobutileno Butileno Estireno	Ácido sulfúrico, hidrocarbonetos C ₄ , soda cáustica Acetona, óleos, hidrocarbonetos C ₄ , soda cáustica, ácido sulfúrico Alcatrões pesados
Absorção do butadieno Destilação extrativa	Acetato cuproamoniaco, hidrocarbonetos C ₄ , óleos Furfural, hidrocarbonetos C ₄
Halogenação (principalmente cloração) Adição em oleofinas	Soda cáustica exaurida Cloro, ácido clorídrico, soda cáustica, hidrocarbonetos isoméricos e produtos clorados, óleos Solução diluída de cloreto de sódio
Substituição	
Hidrocarboxilação	Hidrocarbonetos solúveis, aldeídos
Hidrocianação (para acrilonitrila ácido atípico, etc)	Cianetos orgânicos e inorgânicos
Isomerização em geral	Hidrocarbonetos, alifáticos, aromáticos e alcatrões
Oxidação Fabricação do óxido de etileno e glicol	Cloreto de cálcio, água de cal, hidrocarbonetos poliméricos, óxidos de etileno e glicóis
Fabricação de aldeídos, álcoois e ácidos a partir de hidrocarbonetos	Acetonas, formaldeído, acetaldeído, metanol, álcoois superiores, ácidos orgânicos
Ácidos e anidridos a partir da oxidação de aromáticos	Ácido fórmico, hidrocarbonetos
Fenol e acetona a partir da oxidação	Ácido fórmico, hidrocarbonetos

de aromáticos Negro de fumo	Negro de fumo, partículas, sólidos dissolvidos
Polimerização Alquilação	Catalisadores ácidos exauridos (ácido fosfórico), cloreto de alumínio
Polimerização (polietileno) Borracha butílica Borracha (copolímero)	Cromo, níquel, cobalto, molibdênio Borracha "fora de especificação", óleo, hidrocarbonetos leves Butadieno, água da polimerização, estireno, lamas
Náilon 66	Produtos da oxidação do ciclohexano, ácido succínico, ácido atípico, ácido glutárico, hexametileno, diamina, adiponitrila, acetona, metil-etilcetona
Sulfonação de aromáticos	Soda cáustica
"Cracking" térmico para produção de olefinas (incluindo fracionamento e purificação)	Ácidos, sulfeto de hidrogênio, mercaptanas, hidrocarbonetos solúveis, produtos de polimerização, soda cáustica, compostos fenólicos, fases residuais, alcatrões e óleos pesados
Utilidades	Fosfatos, lignina, calor, sólidos dissolvidos, taninos Cromatos, fosfatos, algicidas, calor Cloretos de cálcio e magnésio, sulfatos e carbonatos

Fonte: Galdino Jr. (1997).

2.2 - OS EFLUENTES LÍQUIDOS DO POLO PETROQUÍMICO.

Entre os sistemas de tratamento, a Estação de Tratamento de Efluentes - ETE (Figura 2.2) é responsável pelo tratamento dos efluentes gerados pelo Pólo Petroquímico de Camaçari. Esses efluentes são classificados como: orgânicos, inorgânicos não perigosos e organoclorados perigosos. Os orgânicos e inorgânicos não perigosos vão para a ETE e os organoclorados são destinados à Unidade de Incineração de Resíduos Líquidos Perigosos da CETREL.

Os efluentes orgânicos e inorgânicos não perigosos são separados, formando dois sistemas de efluentes, respectivamente, o sistema de efluentes orgânicos e o sistema de efluentes inorgânicos. Todos os dois efluentes são descarregados no oceano, através do Sistema de Disposição Oceânica-SDO, sendo que os efluentes orgânicos passam primeiro por um tratamento na ETE da CETREL.

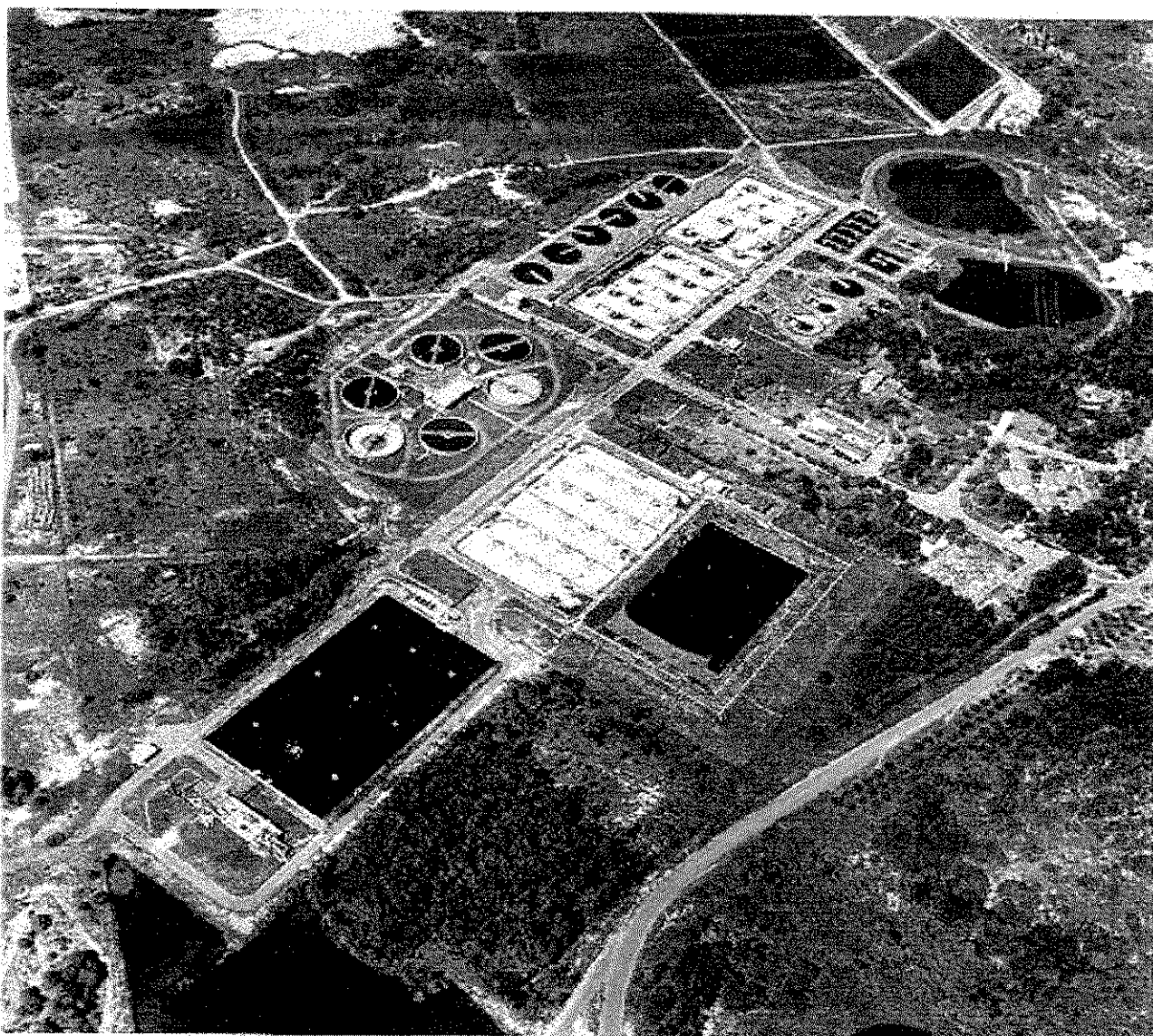


Figura 2.2 - Foto Aérea da ETE da CETREL.

Fonte: Boletim informativo da CETREL.

2.2.1 SISTEMA DE EFLUENTES INORGÂNICOS.

São constituídos pelas purgas das torres de resfriamento e caldeiras, além das águas pluviais drenadas dos pátios das indústrias. Esses efluentes são coletados e conduzidos pelo Sistema de Águas Não Contaminadas (Figura 2.3) formado por 4 Barragens, 3 Estações Elevatórias, 11 km de linhas de recalque e 15 km de canais, revestidos de concreto e a céu aberto, até a Estação Elevatória do Capivara e daí para o Sistema de Disposição Oceânica - SDO.

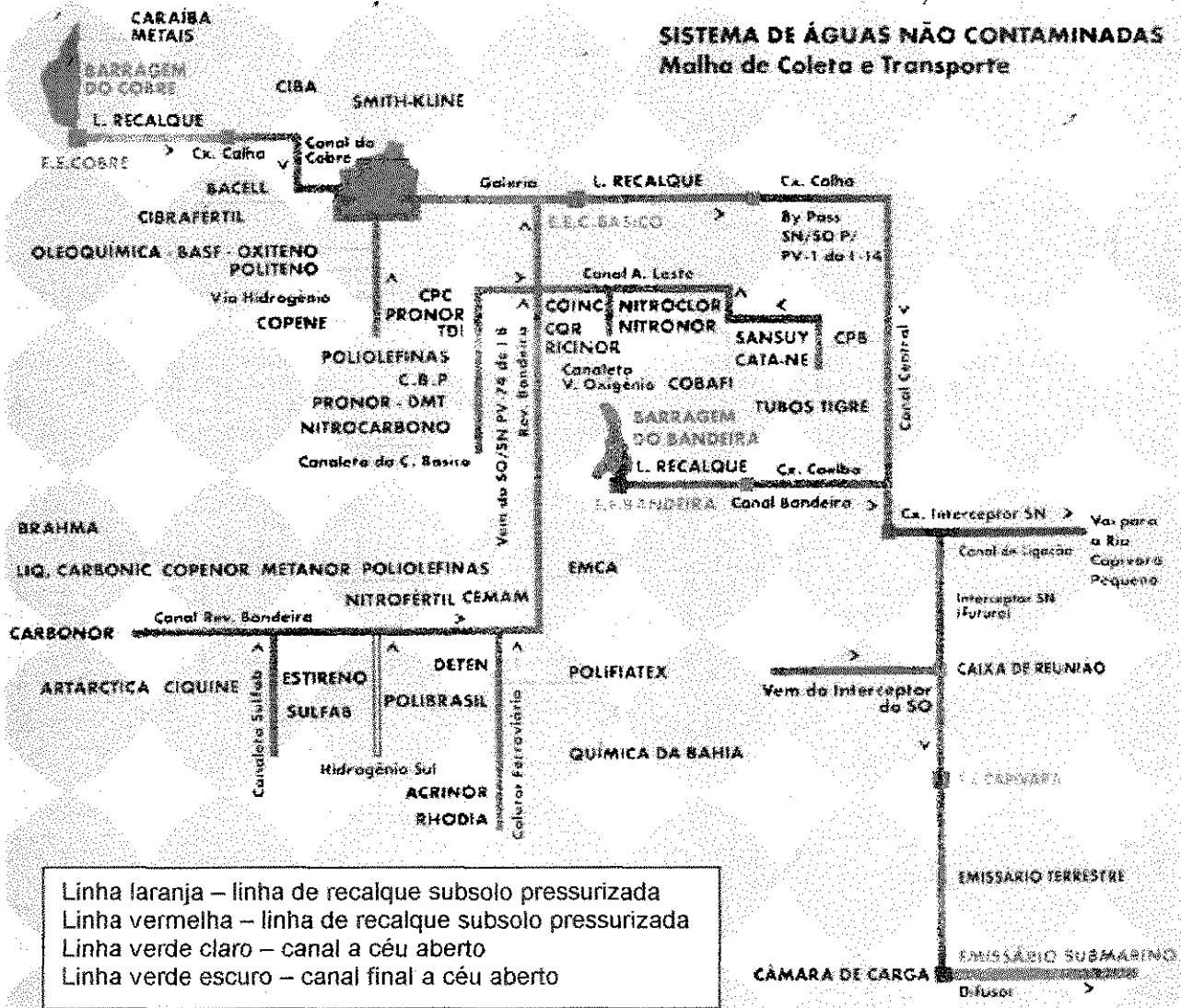


Figura 2.3 - Malha de coleta e transporte do sistema de inorgânicos.
 Fonte: Boletim informativo da CETREL.

2.2.2 - SISTEMA DE EFLUENTES ORGÂNICOS.

É formado pelas águas residuárias dos processos petroquímicos citados na Tabela 2.1, representando a maior fonte de poluição industrial. Elas são constituídas por substâncias orgânicas e restos de matérias-primas dos processos, além dos poluentes prioritários (produtos voláteis e semi-voláteis) e dos esgotos sanitários dos funcionários das indústrias. Hoje, são gerados, pelas 52 indústrias do Pólo, cerca de 90.000 m³ . dia⁻¹, que são coletados nas fábricas (Figura 2.4),

conduzidos e tratados na Estação de Tratamento de Efluentes - ETE da CETREL. O processo de tratamento é biológico por lodos ativados, o que exige um cuidado especial quanto à qualidade dos efluentes líquidos lançados por cada empresa e que chegam à estação, de modo a não comprometer o trabalho dos microrganismos, que são os verdadeiros responsáveis pelo processo de tratamento na ETE. Os efluentes, após o tratamento biológico, são conduzidos até o Sistema de Disposição Oceânica - SDO.

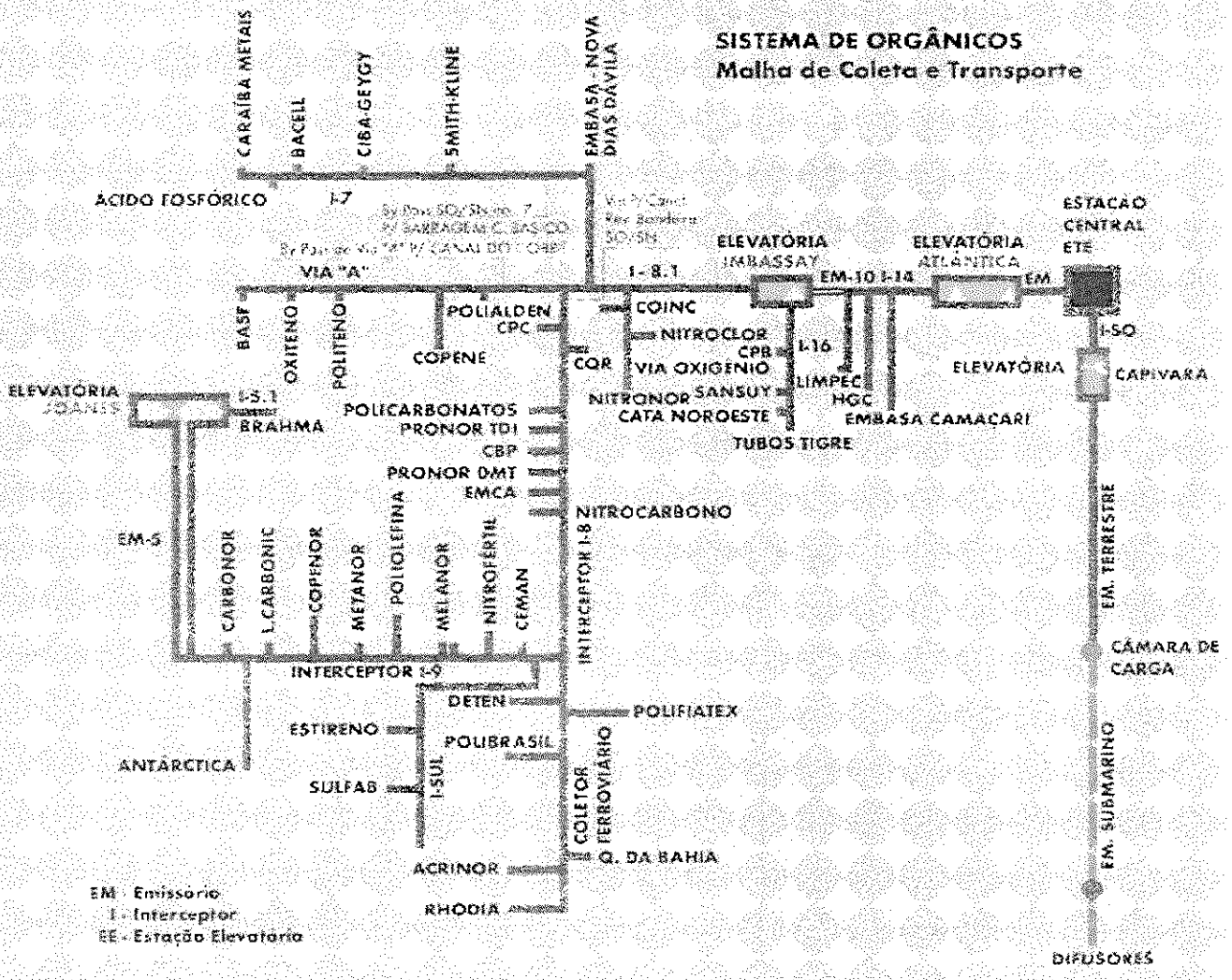


Figura 2.4 - Malha de coleta e transporte do sistema de efluentes orgânicos.
 Fonte: Boletim informativo da CETREL.

2.3 - ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES-ETE.

Com uma capacidade instalada para tratar efluentes com até 120 toneladas diárias de DBO - demanda bioquímica de oxigênio, 360 toneladas diárias de DQO - demanda química de oxigênio e 54 toneladas diárias de SS - sólidos em suspensão, a ETE pode tratar uma carga poluidora equivalente aos esgotos de uma cidade de 3 milhões de habitantes. Atualmente a vazão média tratada é de $90.000 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$, com uma carga de DBO e DQO média de $60.000 \text{ kg} \cdot \text{dia}^{-1}$ e de $150.000 \text{ kg} \cdot \text{dia}^{-1}$, respectivamente. Na Figura 2.5, o esquema mostra as diversas etapas do tratamento na ETE.

O processo de tratamento é iniciado na URV - Unidade de Remoção de Voláteis, onde é removida parte das substâncias voláteis e semi-voláteis dos efluentes. Em seguida, esses efluentes são equalizados e homogeneizados na Bacia de Equalização, que tem a finalidade de evitar picos de vazão, carga orgânica e tóxica, inconvenientes ao processo. Depois, o efluente equalizado passa para os Tanques de Aeração - TA do sistema de lodo ativado. Após a utilização da matéria orgânica pelo lodo ativado, a mistura do efluente tratado e o lodo (o licor misto) segue para os Decantadores Secundários - DS, para a separação das fases líquida - efluente tratado e sólida - lodo ativado. Uma parte desse lodo é continuamente recirculada para a manutenção do equilíbrio da população de microrganismos nos Tanques de Aeração. A outra parte é descartada do processo e segue para adensamento nos Espessadores. Após o adensamento nos espessadores, o lodo biológico é conservado por um longo período com aeração e sem alimento - matéria orgânica - nos Digestores Aeróbios, onde ocorre uma redução significativa da quantidade dos microrganismos presentes, pelo processo endógeno de respiração. O lodo digerido é conduzido para as Fazendas de Lodo, onde é incorporado ao solo. Alternativamente, o lodo digerido pode servir como fertilizante nas áreas de reflorestamento. O efluente tratado, por sua vez, é bombeado para o Sistema de Disposição Oceânica - SDO. As unidades que compõem a ETE bem como a disposição final dos produtos nela gerados estão descritas nas seções que se seguem.

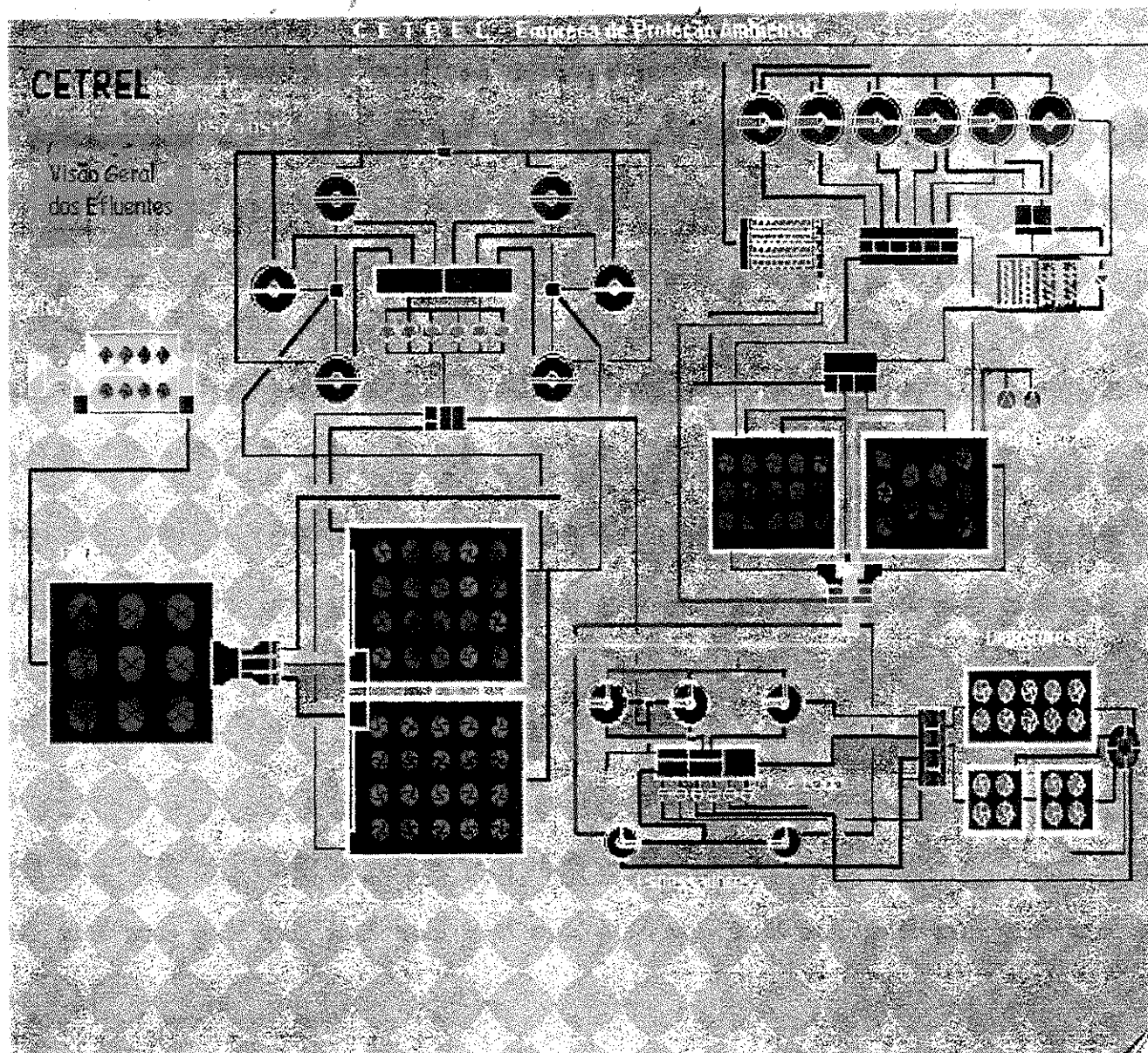


Figura 2.5 - Fluxograma Geral da ETE da CETREL.

Fonte: Boletim informativo da CETREL.

2.3.1 - UNIDADE DE REMOÇÃO DE VOLÁTEIS - URV.

A URV é a unidade inicial de tratamento, com capacidade de 1.660 m³, onde são removidas cerca de (70 – 80 %) das substâncias voláteis e semi-voláteis (contaminantes específicos) dos efluentes pelo arraste produzido pelo ar insuflado de 8 (oito) aeradores de 44 KW cada. Os compostos removidos são lançados na atmosfera, através de uma chaminé de 30 m de altura, mediante um sistema de exaustão.

2.3.2 - BACIA DE EQUALIZAÇÃO - BEQ.

A Bacia de Equalização - BEQ, com 58.000 m³ de capacidade, recebe os efluentes da URV. Nela, é promovida a homogeneização dos diferentes tipos de despejos por meio de 9 (nove) misturadores de superfície, com uma potência total de 1350 KW sendo, ainda, amortizadas as oscilações de vazões e de cargas orgânica e tóxica.

2.3.3 - TANQUES DE AERAÇÃO - TA'S.

Em número de 4 (quatro) e denominados de TA-1, TA-2, TA-3 e TA-4, os tanques de aeração constituem as principais unidades do processo biológico de tratamento. Com uma capacidade volumétrica total de 178.700 m³ e uma potência total instalada de 9.250 HP, originam um ambiente oxidativo com oxigênio suficiente para a estabilização de 120 toneladas diárias de DBO₅. Cada tanque tem um tempo médio de detenção hidráulica de 30 h e uma idade de lodo de 18 dias.

2.3.4 - DECANTADORES SECUNDÁRIOS - DS'S.

O licor misto, proveniente dos tanques de aeração, é encaminhado para os decantadores secundários, também chamados de clarificadores, cuja função é fazer a separação sólida-líquida. Na ETE, há 12 (doze) clarificadores, com 4,5 m de profundidade, dos quais 5 (cinco) apresentam diâmetro de 33 m e 7 (sete) com diâmetro de 38 m. Parte do lodo decantado, rico em microrganismos volta para o tanque de aeração e parte é descartado, sob forma de lodo de excesso, para os espessadores. Os decantadores secundários têm uma taxa de aplicação de sólidos de 1 kg SST/m².h (decantadores novos) e 0,6 kg SST/m².h (decantadores velhos).

2.3.5 - ESPESSADORES (OU ADENSADORES) DE LODO - ESP'S.

Compreendem a primeira etapa de tratamento da fase sólida. A ETE dispõe de 5 (cinco) espessadores, sendo 2 com 14 m de diâmetro e os 3 restantes com 27 m de diâmetro, todos com carregamento diário de 20 kg de lodo/m³ de espessador. São importantes no sistema para a promoção da desidratação do lodo por gravidade, aumentando o teor de sólidos de 1% para 4%. O sobrenadante, que verte pela parte superior dos espessadores, é recirculado para os tanques de aeração. Vale salientar que, a concentração de saída do lodo dos espessadores

independe da concentração de entrada. Na ETE foi adotada uma taxa de aplicação de sólidos para os espessadores de 46 kg SST/m².dia.

2.3.6 - DIGESTORES AERÓBIOS - DA'S.

A ETE dispõe de 3 (três) digestores aeróbios, o primeiro é provido de 10 aeradores fixos de 100 CV, com uma capacidade volumétrica de 10.880 m³, e os outros dois dotado de 4 aeradores fixos de 60 CV com volume de 2.690 m³, cada. Nesses digestores, o lodo é aerado por um longo período de tempo sem qualquer alimentação. O processo metabólico que acontece no interior do digestor é semelhante ao dos tanques de aeração, mas o alimento para o processo são os próprios microorganismos provenientes dos tanques, havendo assim uma competitividade interna, onde a fração ativa do lodo diminui consideravelmente. Essas unidades foram projetadas para receber uma carga de 43.600 kg SSV/dia, com um tempo de permanência de 20 dias, obtendo-se uma redução de 40% de SSV, ou seja, de massa viva.

2.3.7 - FAZENDAS DE LODO.

Após o processo de estabilização do lodo nos digestores aeróbios, o lodo é bombeado para disposição final em fazendas de lodo. Nessas unidades é completada a estabilidade biológica do lodo, sendo este incorporado ao solo, devido á ação dos microrganismos do próprio solo. As águas percoladas nas fazendas de lodo são coletadas, através de um sistema de drenagem sob a camada de solo e, posteriormente, são retornadas aos tanques de aeração. Estas Fazendas de Lodo, além de promover a remoção de umidade do lodo, fazem a complementação de nutrientes do solo da região, é muito pobre em nutrientes básicos (NPK).

2.3.8 - SISTEMA DE DISPOSIÇÃO OCEÂNICA - SDO.

O SDO é constituído por um Emissário Terrestre - com 11 km de extensão - e um Emissário Submarino - que avança cerca de 5 km no mar conforme mostra a Figura 2.6. Construído com tubos de aço-carbono de 1,3 m de diâmetro, o emissário tem a sua parte submarina revestida de concreto para garantir a estabilidade e a proteção mecânica contra as marés e as correntes oceânicas. Dispensores, situados nos últimos 500 m do Emissário Submarino, diluem os efluentes na massa oceânica, numa proporção mínima de 1:400. Como essa diluição ocorre a 25 m de

profundidade e as correntes oceânicas predominantes são paralelas ao litoral, a poluição hídrica não sobe à superfície e nem retorna à praia. Uma monitoração permanente, constando de Campanhas Oceanográficas, controla a qualidade do ambiente marinho na área de influência do Emissário Submarino.

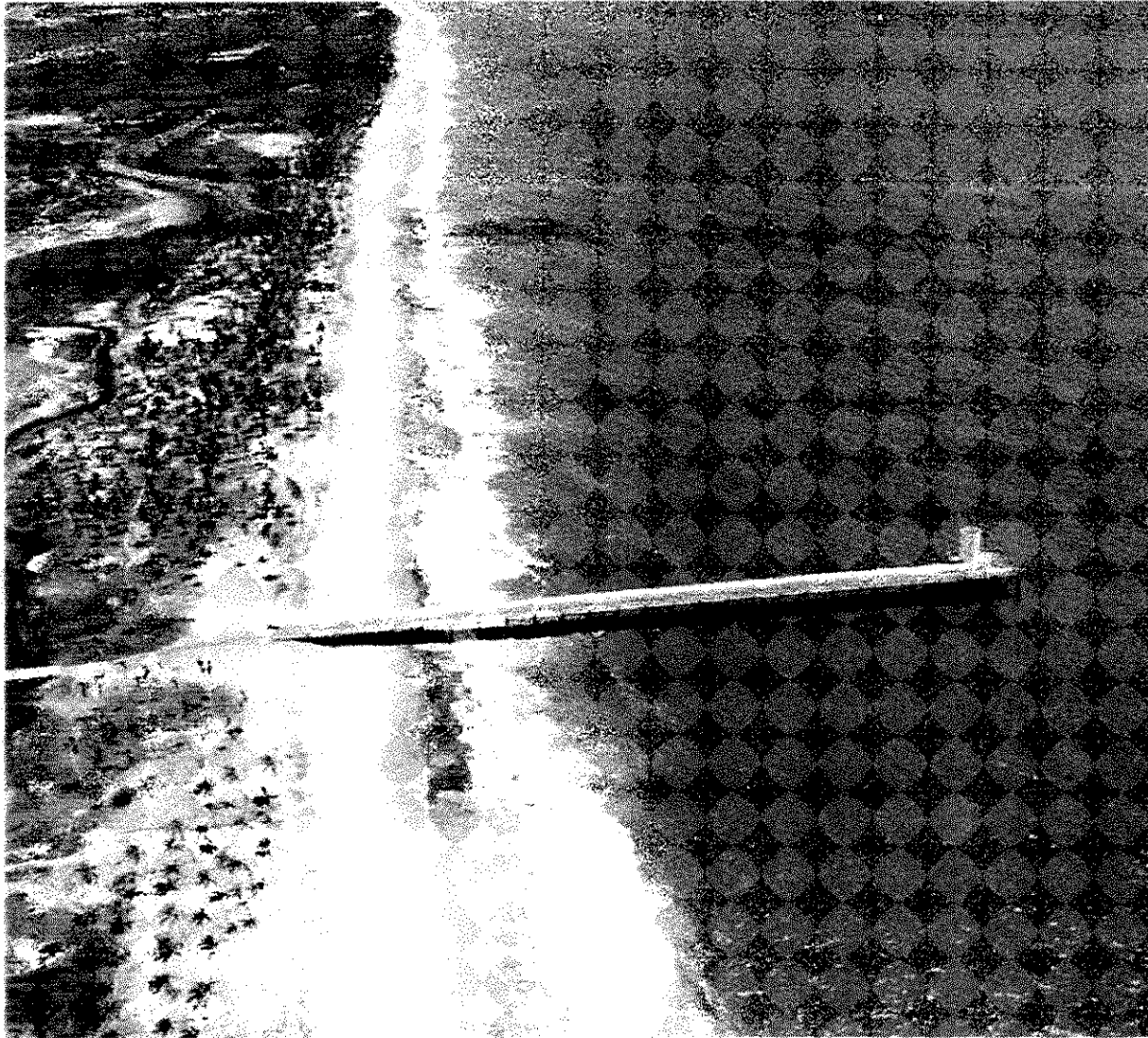


Figura 2.6 - Foto do Emissário Submarino da CETREL.

Fonte: Boletim informativo da CETREL.

2.4 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.

A Resolução n.º 1127/1995, do Conselho Estadual de Proteção Ambiental - CEPRAM e do Centro de Recursos Ambientais - CRA (referente à licença de operação dos sistemas de efluentes líquidos) é bastante rigorosa quanto à qualidade do efluente final que a CETREL lança no mar, através do Emissário

Submarino. Nos casos da DBO₅ e DQO, por exemplo, o órgão ambiental exige uma remoção mínima de 95% da DBO₅ e de 75% de remoção de DQO, na ETE (CEPRAM, 1995), valores que somente são alcançados mediante boas condições operacionais. Por outro lado, no tocante aos poluentes prioritários (solventes orgânicos e metais pesados) as Resoluções n.º 619 e 620/1992, do CEPRAM/CRA, a legislação é ainda mais rigorosa, o que exige por parte das usuárias dos serviços da CETREL o estrito cumprimento dos padrões estabelecidos (CEPRAM, 1992.a e 1992.b).

As indústrias do Pólo Petroquímico de Camaçari devem cumprir também a Resolução n.º 300/1990, do CEPRAM/CRA, que estabelece os padrões de lançamento de efluentes nas redes coletoras do Sistema de Orgânicos e do Sistema de Águas Não Contaminadas (efluentes inorgânicos) para tratamento (CEPRAM, 1990).

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

3.1 - INTRODUÇÃO.

O tratamento de efluentes industriais e domésticos pode ser realizado em sistemas de lodos ativados. Nesses sistemas de tratamento, bactérias aeróbias são usadas para degradar a matéria orgânica, que é o principal poluidor ambiental. Na sua essência, o sistema de lodo ativado é constituído de um reator e um decantador. No reator é mantida a massa bacteriana à qual se adiciona a água residuária a ser tratada (o afluente), fornecendo-se, ao mesmo tempo, o oxigênio necessário. No decantador há sedimentação dos flocos de lodo biológico, sendo obtidas uma fase líquida de água tratada (o efluente) e um lodo sedimentado que é parcialmente recirculado para o reator. Na Figura 3.1 observa-se uma representação esquemática do sistema de lodo ativado.

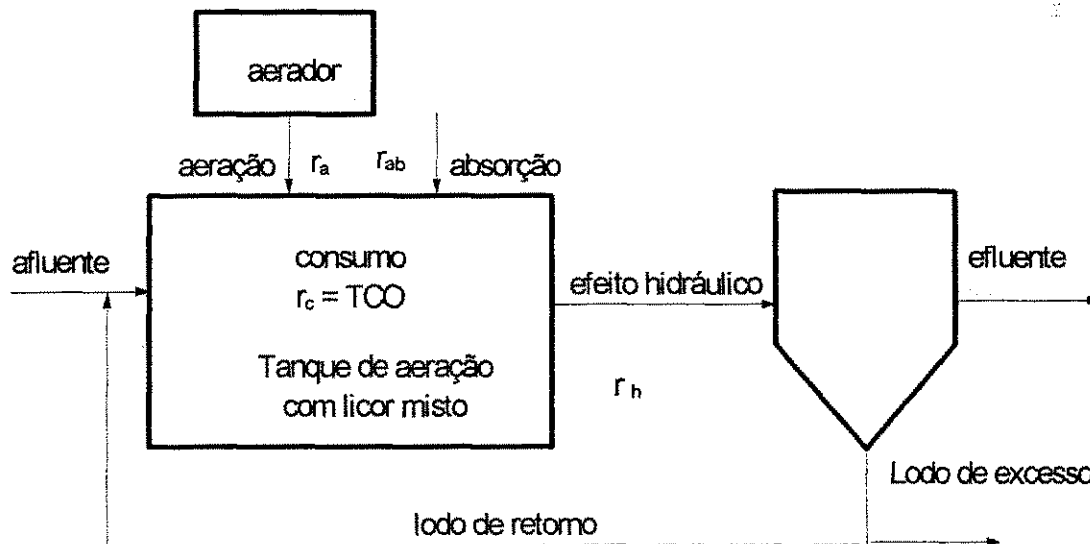


Figura 3.1 - Representação esquemática do sistema de lodo ativado e os processos que afetam a concentração de OD e suas respectivas taxas descritas na seção 3.2.

Fonte: van Haandel et al., (1998).

No sistema de lodo ativado o material orgânico é removido devido à ação metabólica das bactérias aeróbias. O metabolismo ou utilização do material orgânico pelas bactérias no sistema de lodo ativado tem dois aspectos:

- (1) **anabolismo**: a conversão de material orgânico em massa bacteriana e,
- (2) **catabolismo**: o consumo de oxigênio para oxidação do material orgânico e geração de energia, necessária ao anabolismo. Os resultados dos processos anabólico e catabólico são o crescimento de lodo e o consumo de oxigênio, respectivamente.

A Figura 3.2 mostra esquematicamente os processos metabólicos num ambiente aeróbio. Marais e Ekama (1976), estabeleceram experimentalmente que, no metabolismo, em torno de 2/3 do material orgânico do afluente são anabolizados enquanto 1/3 é catabolizado, independentemente da natureza do material orgânico.

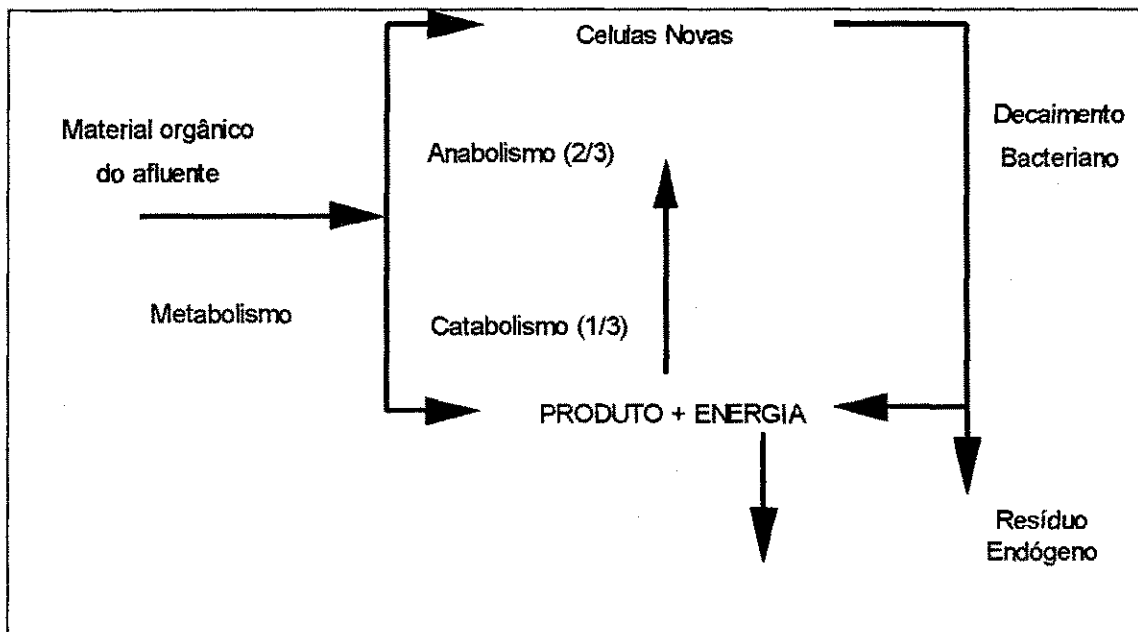


Figura 3.2 - Representação esquemática do metabolismo bacteriano num sistema aeróbio.

Fonte: van Haandel e Marais (1998).

Experimentalmente, foi encontrada uma relação proporcional entre a massa de lodo biológico aeróbio e a sua DQO: 1 kg de lodo (medido como sólidos voláteis em suspensão) tem uma DQO de 1,5 kg (Marais e Ekama, 1976 e Ekama e Marais, 1976). Portanto, se na utilização de 1 kg de material orgânico (como DQO), 2/3 são anabolizados, então o crescimento do lodo será de $(2/3)/1,5 = 0,45$ kg SVS/kg DQO. Esta constante, que representa o crescimento de lodo por unidade de massa de material orgânico metabolizado, é chamada de coeficiente de rendimento "y". A atividade catabólica é evidenciada pelo consumo de oxigênio para oxidar o material orgânico. Sabe-se que, por definição, na oxidação de 1 kg de DQO há consumo de

exatamente 1 kg de oxigênio. Como na utilização do material orgânico, devido ao metabolismo aeróbio de 1 kg de material orgânico, há oxidação de 1/3 kg deste material, o consumo de oxigênio será de 1/3 kg O₂. Conclui-se que, na utilização de 1 kg DQO, o metabolismo anabólico resulta num aumento na massa bacteriana de 0,45 kg, enquanto que a atividade catabólica resulta num consumo de 1/3 kg de oxigênio.

Como mostra a Figura 3.2, paralelamente ao metabolismo há outro processo que se desenvolve na massa bacteriana - o decaimento bacteriano ou digestão aeróbia do lodo. Esta é a denominação de um processo no qual há catabolismo do próprio material celular das bactérias, que usam a energia, assim obtida, para executar as suas funções vitais. O consumo de oxigênio, associado ao decaimento das bactérias, chama-se respiração endógena, distinguindo-se do consumo de oxigênio devido à oxidação do substrato (material extra celular) que se denomina respiração exógena.

Independente da atividade das bactérias heterotróficas na degradação do material orgânico, pode haver consumo de oxigênio para a oxidação de amônia (invariavelmente presente em esgoto) para nitrato. Este processo, denominado de nitrificação, só se desenvolve quando as condições operacionais são adequadas para a manutenção das bactérias autotróficas específicas, que medem esta oxidação.

Para descrever os processos metabólicos que se desenvolvem no sistema de lodo ativado, tem-se, em princípio, três variáveis (van Haandel e Marais, 1998).

(1) a concentração de material orgânico no licor misto, cuja remoção é o objetivo do sistema;

(2) a concentração da massa bacteriana, expressa como massa de sólidos voláteis por unidade de volume e,

(3) o consumo de oxigênio decorrente da respiração das bactérias.

Na prática, as duas primeiras variáveis não são bons parâmetros para explicar o comportamento de um sistema de lodo ativado: a concentração do material orgânico no licor misto não pode ser determinada com precisão porque, na separação dos flocos de lodo, necessária para esta determinação, inevitavelmente

parte do material orgânico particulado também será separada e, portanto, não detectada. Dessa maneira, a concentração de material orgânico na fase líquida não é indicativa da sua disponibilidade para as bactérias. Por outro lado, as variações da concentração de sólidos voláteis são tão lentas e pequenas que a sua determinação não dá informações acuradas sobre os processos metabólicos. Em contraste, o consumo de oxigênio pode ser medido rápida e precisamente e, por esta razão, dá as melhores informações sobre a velocidade dos processos metabólicos. Fazendo essas considerações, van Haandel e Marais (1998) concluíram que a determinação do consumo de oxigênio é o teste mais adequado para se obter informações sobre os processos que se desenvolvem em sistemas de lodos ativados.

A caracterização do comportamento do sistema de lodo ativado, através da determinação do consumo de oxigênio, não serve somente quando os processos metabólicos se desenvolvem normalmente mas, também, e talvez especialmente, quando há fatores excepcionais, que fazem com que o consumo se desvie da normalidade. Um desses casos se verifica quando se tem material tóxico no afluente. A toxicidade de certas substâncias para as bactérias do sistema de lodo ativado se manifesta por uma diminuição da atividade metabólica que, por sua vez, diminui a taxa de consumo de oxigênio. Desta forma, pode-se interpretar uma diminuição repentina do consumo de oxigênio num sistema de lodo ativado como uma indicação da presença de material tóxico no afluente (Manfrin, 1995).

3.2 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CONSUMO DE OXIGÊNIO.

Conforme indicado na Figura 3.1, nos sistemas de lodos ativados há uma transferência contínua de oxigênio de uma fase gasosa (normalmente ar) para a fase líquida (onde se encontra o substrato em contato com os microrganismos). O consumo de oxigênio pode ser determinado tanto pela variação de O_2 na fase gasosa como na fase líquida.

A maneira mais conveniente para se expressar quantitativamente o consumo de oxigênio é através da Taxa de Consumo de Oxigênio - TCO, um parâmetro que reflete a quantidade de oxigênio consumido por unidade de tempo e por unidade de volume. Existem aparelhos chamados respirômetros, utilizados para determinar a

TCO, tanto a partir de medições na fase gasosa como também na fase líquida. A última opção é mais prática e muito mais aplicada e, por essa razão, será discutida com mais detalhe.

Os respirômetros mais antigos, que determinam o consumo de O_2 em uma batelada de licor misto, são chamados de respirômetros fechados porque não permitem intercâmbio de material com o meio ambiente (Ros, 1993, *apud* Manfrin, 1995). Alguns exemplos de respirômetros fechados são a garrafa da DBO, o aparelho HACH e o aparelho Warburg.

3.2.1 - Respirômetros Fechados.

✓ Garrafa de DBO.

A garrafa de DBO é o respirômetro mais simples utilizado para medir o consumo de O_2 . Este teste de respirometria consiste na incubação de uma amostra saturada de oxigênio dissolvido (OD) sob condições padrões (normalmente 5 dias de incubação, a 20 °C, na ausência de luz visível e exclusão de oxigênio atmosférico). A concentração de OD é determinada antes e no final do período de incubação. A diferença entre os valores da concentração de OD inicial e final dá o consumo de O_2 nos cinco dias, sendo o resultado normalmente expresso em termos de massa de O_2 consumido por litro (APHA et al, 1995). O teste, embora amplamente usado para estabelecer a concentração de material biodegradável, tem valor muito limitado para controle de sistemas de tratamento, devido ao longo tempo necessário para sua execução.

✓ Aparelho HACH.

O aparelho HACH foi desenvolvido originalmente como um instrumento para aperfeiçoar o teste da DBO. A Figura 3.3 mostra um esquema do aparelho. Uma amostra de licor misto é colocada num ambiente fechado e a taxa de consumo de oxigênio é determinada pela diminuição da pressão do ar, na fase gasosa, com o tempo. O CO_2 produzido, devido à degradação do material orgânico, é eliminado por absorção numa solução alcalina de KOH. Naturalmente é necessário que se mantenha uma temperatura rigorosamente constante, porque esta influi sobre a pressão.

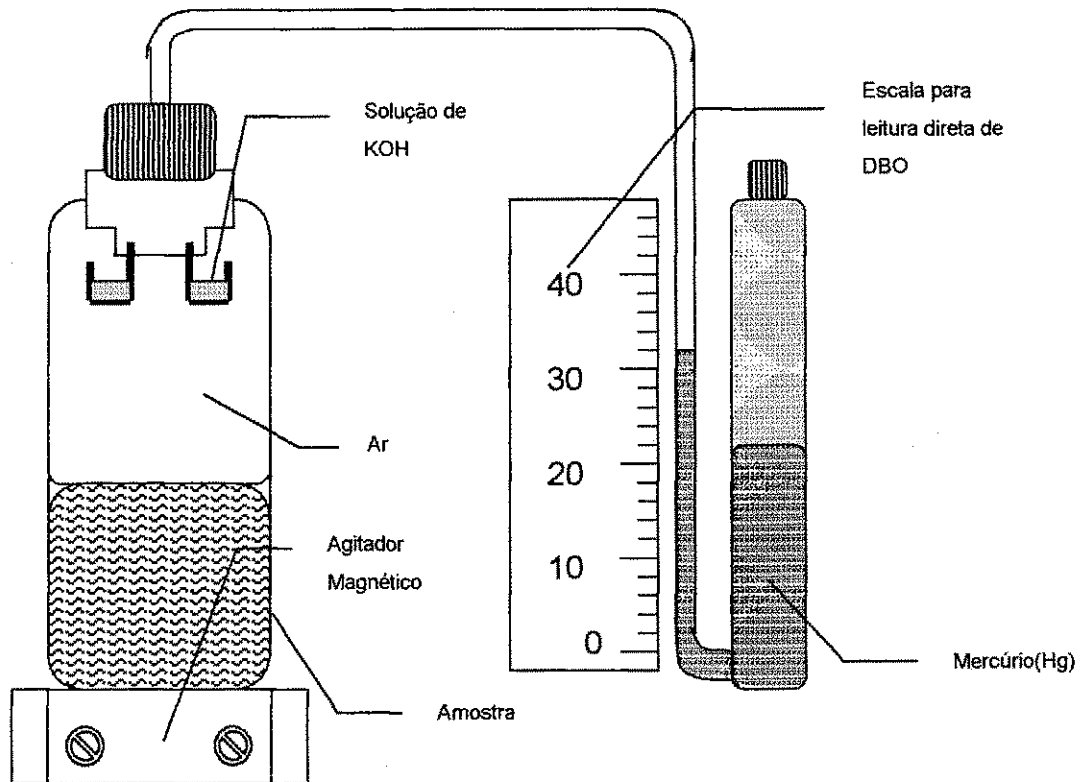
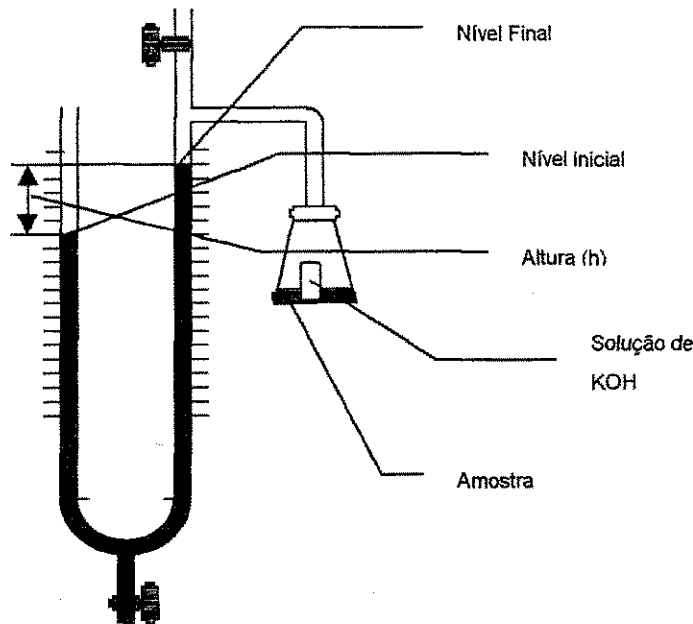


Figura 3.3 – Apresenta um esquema do aparelho de HACH.

Fonte: Manfrin (1995).

✓ Aparelho Warburg.

No aparelho Warburg (Umbreit e Stauffer, 1964, *apud* Manfrin, 1995), a amostra também é colocada em um ambiente fechado, mas é mantida a uma pressão constante, mediante a geração de oxigênio por eletrólise, na medida em que o gás está sendo usado para oxidação de material orgânico pelas bactérias. A quantidade de carga elétrica necessária para produzir o oxigênio (medida em Coulombs) é uma medida para o consumo deste. A Figura 3.4 apresenta um esquema do Aparelho Warburg.



Figuras 3.4 – Desenho esquemático do aparelho de Warburg.

Fonte: Manfrin (1995).

Os sistemas fechados têm grandes desvantagens na sua aplicação: (1) os testes são lentos e (2) só podem ser usadas bateladas de licor misto, não sendo possível, pois, usar estes aparelhos e medir o consumo de oxigênio, enquanto o afluente está entrando no sistema de tratamento. Na prática, precisa-se medir continuamente o consumo de oxigênio, principalmente quando se deseja avaliar a toxicidade do afluente. Para tal, devem ser aplicados respirômetros abertos que serão descritos a seguir.

3.2.2 - Respirômetros abertos.

Os respirômetros abertos permitem a medição do consumo de oxigênio diretamente no reator de lodo ativado. A Figura 3.5 apresenta um esquema do respirômetro aberto utilizado neste trabalho. Nestes, determina-se continuamente ou semi continuamente a taxa de consumo de oxigênio (TCO) no licor misto, ou seja, na suspensão presente no reator, devido à respiração exógena e endógena e, eventualmente, a nitrificação. Os respirômetros abertos são muito mais práticos que os respirômetros fechados, principalmente quando se trata de determinar a toxicidade de efluentes e quando esta toxicidade é variável, o que na prática normalmente é o caso (van Haandel et al, 1998).

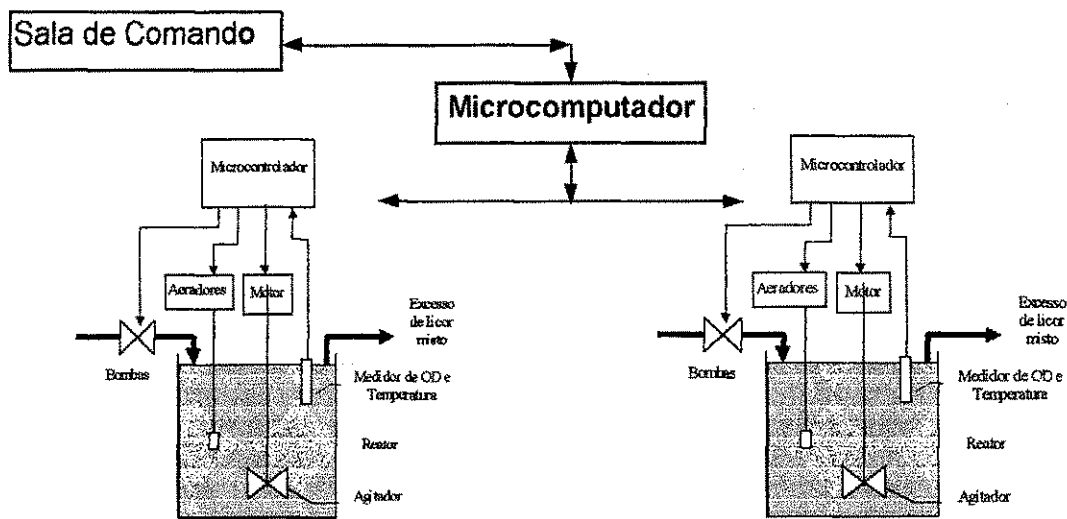


Figura 3.5 – Representação esquemática do respirômetro aberto usado nesta investigação.

Fonte: Catunda, 1996.a e Catunda et al., 1996.b.

3.2.3 – Determinação da TCO em respirômetros abertos.

Na determinação da TCO, quando se considera a variação da concentração de oxigênio dissolvido no licor misto de um sistema aeróbio, tem-se a seguinte equação geral (Spanjers et al., 1996):

$$r_{OD} = dOD/dt = r_a + r_c + r_{ab} + r_h = (dOD/dt)_a + (dOD/dt)_c + (dOD/dt)_{ab} + (dOD/dt)_h \quad (1)$$

onde:

- $r_{OD} = dOD/dt$: taxa de variação da concentração de OD na fase líquida;
- $r_a = (dOD/dt)_a$: taxa de variação devida à aeração;
- $r_c = (dOD/dt)_c$: taxa de variação devida ao consumo de OD = TCO;
- $r_{ab} = (dOD/dt)_{ab}$: taxa de variação devida à absorção de oxigênio e,
- $r_h = (dOD/dt)_h$: taxa de variação devida ao efeito hidráulico.

As taxas de variação da concentração de OD devido à absorção e ao efeito hidráulico foram discutidos por van Haandel e Catunda (1982). A absorção de oxigênio atmosférico pelo licor misto no reator, deve-se ao fato que a concentração de OD no licor misto (OD_l) sempre é menor que a concentração de saturação (OD_s), que é justamente a concentração de OD em equilíbrio com o oxigênio na atmosfera. A absorção pode ser descrita como um processo de primeira ordem, tendo-se como variável o déficit de oxigênio, ou seja, a diferença entre a concentração de saturação de OD e a concentração realmente presente no licor misto do sistema.

O valor da constante de absorção pode ser determinada experimentalmente, usando-se uma batelada de água desoxigenada (em vez de licor misto no reator) sem aeração, sem consumo de OD e sem vazão, portanto $r_a = r_c = r_h = 0$. Nestas condições tem-se:

$$r_{ab} = r_{OD} = dOD/dt = k_{ab}(OD_s - OD_t) \quad (2)$$

ou

$$\ln[(OD_s - OD_o)/(OD_s - OD_t)] = k_{ab} \times t \quad (3)$$

onde:

- k_{ab} : constante de absorção (h^{-1});
- OD_o : concentração inicial de OD ($mg.L^{-1}$);
- OD_s : concentração de saturação de OD ($mg.L^{-1}$) e,
- OD_t : concentração de OD no licor misto ($mg.L^{-1}$).

A Equação (3) mostra que se pode determinar a constante k_{ab} como a declividade da reta que se obtém ao se plotar o $\ln(OD_s - OD_t)$ em função do tempo de absorção.

A taxa de variação de OD devido ao efeito hidráulico se deve à desigualdade que pode existir entre o fluxo de OD que entra no sistema junto com o afluente e o que deixa o mesmo junto com o efluente. Portanto, em termos gerais:

$$r_h = (d(V_r OD_t)/dt)_h = (Q_a \times OD_{la} - Q_e \times OD_{le}) \quad (4)$$

onde:

- OD_{la} : concentração de OD no afluente ($mg.L^{-1}$).
- OD_{le} : concentração de OD no efluente ($mg.L^{-1}$).

Como normalmente o volume da fase líquida se mantém constante e a vazão do afluente e do efluente são iguais, tem-se:

$$(dOD_t/dt)_h = (OD_e - OD_a)Q_a/V_r = (OD_{le} - OD_{la})/R_h \quad (5)$$

onde:

- OD_a : concentração de OD no afluente ($mg.L^{-1}$);
- OD_e : concentração de OD no efluente ($mg.L^{-1}$);
- OD_t : concentração de OD no licor misto ($mg.L^{-1}$);
- Q_a : vazão do afluente ($L \cdot h^{-1}$);

- Q_e : vazão do efluente (L . h ⁻¹);
 V_r : volume do reator (L) e,
 R_h : tempo de detenção hidráulica (dia).

Em sistemas de lodo ativado, os valores da taxas r_h e r_{ab} normalmente são muito menores que os valores de r_a e r_c e, por esta razão, geralmente são desconsiderados em cálculos. Todavia, se numa aplicação da respirometria a sua contribuição for importante, as Equações (2 e 4) permitem o cálculo dos seus valores.

A taxa de aeração é proporcional ao déficit de OD, (Van Haandel e Catunda, 1997), sendo que a constante de proporcionalidade é chamada de constante de transferência:

$$r_a = (dOD/dt)_a = K_{la}(OD_s - OD_i) \quad (6)$$

onde:

- K_{la} : constante de transferência de oxigênio pelo aerador (h ⁻¹);
 OD_s : concentração de saturação de OD (mg . L ⁻¹) e,
 OD_i : concentração de OD no licor misto (mg . L ⁻¹).

Conclui-se que, ao se desconsiderar o efeito hidráulico e a absorção de oxigênio atmosférico, a variação da concentração de OD_i que se observa num sistema de lodo ativado depende, além da TCO, também da taxa de aeração. Portanto, para se determinar a TCO, a partir da variação da concentração de OD_i , precisa-se: (1) eliminar a contribuição da aeração, r_a , ou (2) determinar o valor de r_a e calcular a TCO como a diferença entre a taxa de variação da concentração de OD e da taxa de aeração. No primeiro caso, usa-se o método semi contínuo, no segundo o método contínuo. Ambas as alternativas são usadas na prática e vão ser discutidas a seguir.

A TCO é um parâmetro particularmente adequado para avaliar o desempenho de um sistema de tratamento, não somente porque o seu valor pode ser relacionado diretamente com a atividade bacteriana no sistema mas, também, porque a natureza do teste da TCO é tal que, há a possibilidade de obtenção de dados continuamente ou semi continuamente. Outra grande vantagem da TCO é que o teste é feito enquanto o sistema é operado normalmente (com exceção de interrupções da

aeração) e não se destrói o lodo nem se tomam amostras, de modo que a massa bacteriana permanece intacta (Van Haandel e Catunda, 1982).

3.3 - PRINCÍPIO DE MEDIÇÃO DA TCO EM RESPIRÔMETROS ABERTOS.

3.3.1 -Determinação semi contínua da TCO.

Segundo van Haandel et al., 1998, o princípio da determinação semi contínua da taxa de consumo de oxigênio é bastante simples e se baseia em interrupções da aeração em um reator de lodo ativado. Durante os períodos sem aeração se observa a diminuição da concentração de OD. Estabelecem-se duas concentrações de referência: um limite superior, OD_{sup} e um inferior, OD_{inf} . Quando se aplica aeração, a concentração de OD tenderá a subir e quando esta chega ao valor OD_{sup} a aeração é interrompida, observando-se uma diminuição da concentração de OD, por causa do consumo pelas bactérias. Quando a concentração de OD chega ao valor OD_{inf} , após um intervalo "t" de respiração, reinicia-se a aeração. Durante o período em que não há aeração a Equação (1) se simplifica ($r_a = 0$) (van Haandel et al., 1998) para:

$$r_{OD} = dOD/dt = r_c = (dOD/dt)_c = TCO$$

ou

$$TCO = r_c = r_{OD} = (OD_{sup} - OD_{inf})/t \quad (7)$$

onde:

r_c : taxa de variação devida ao consumo de OD = TCO;

OD_{inf} : concentração de OD inferior ($mg \cdot L^{-1}$) e,

OD_{sup} : concentração de OD superior ($mg \cdot L^{-1}$).

Como exemplo, mostra-se na Figura 3.6 o perfil da concentração de OD e da TCO medidos pelo método semi contínuo (van Haandel et al., 1998). No exemplo, a TCO foi determinada numa batelada de lodo, inicialmente com um pH de 7. Após um período de 10 minutos, foi diminuído o valor do pH repentinamente para 4,5 e, 20 minutos mais tarde, o pH inicial de 7 foi restaurado. Na Figura 3.6 as concentrações superior e inferior de OD foram 3 e 1 $mg \cdot L^{-1}$, respectivamente, embora que, por causa da inércia do sistema o valor da concentração de OD passasse além destes limites. A TCO foi determinada como a razão entre a

diferença entre OD_{sup} e OD_{inf} e o tempo necessário para produzir esta redução de OD ($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). A capacidade de aeração foi suficiente para aumentar a concentração de OD de 1 para $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em 1 minuto, aproximadamente. Na Figura 3.6, observa-se que, nos 40 minutos do teste, foi possível determinar 9 vezes a TCO sob as condições especificadas, ou seja, em média uma determinação a cada 4,5 minutos, aproximadamente. Os valores indicam que a TCO antes da diminuição do pH era de $58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, caindo para $24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ durante o período com pH baixo e voltando para $62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ao restaurar o pH neutro. Os resultados mostram claramente a dependência da TCO e do pH na batelada de lodo.

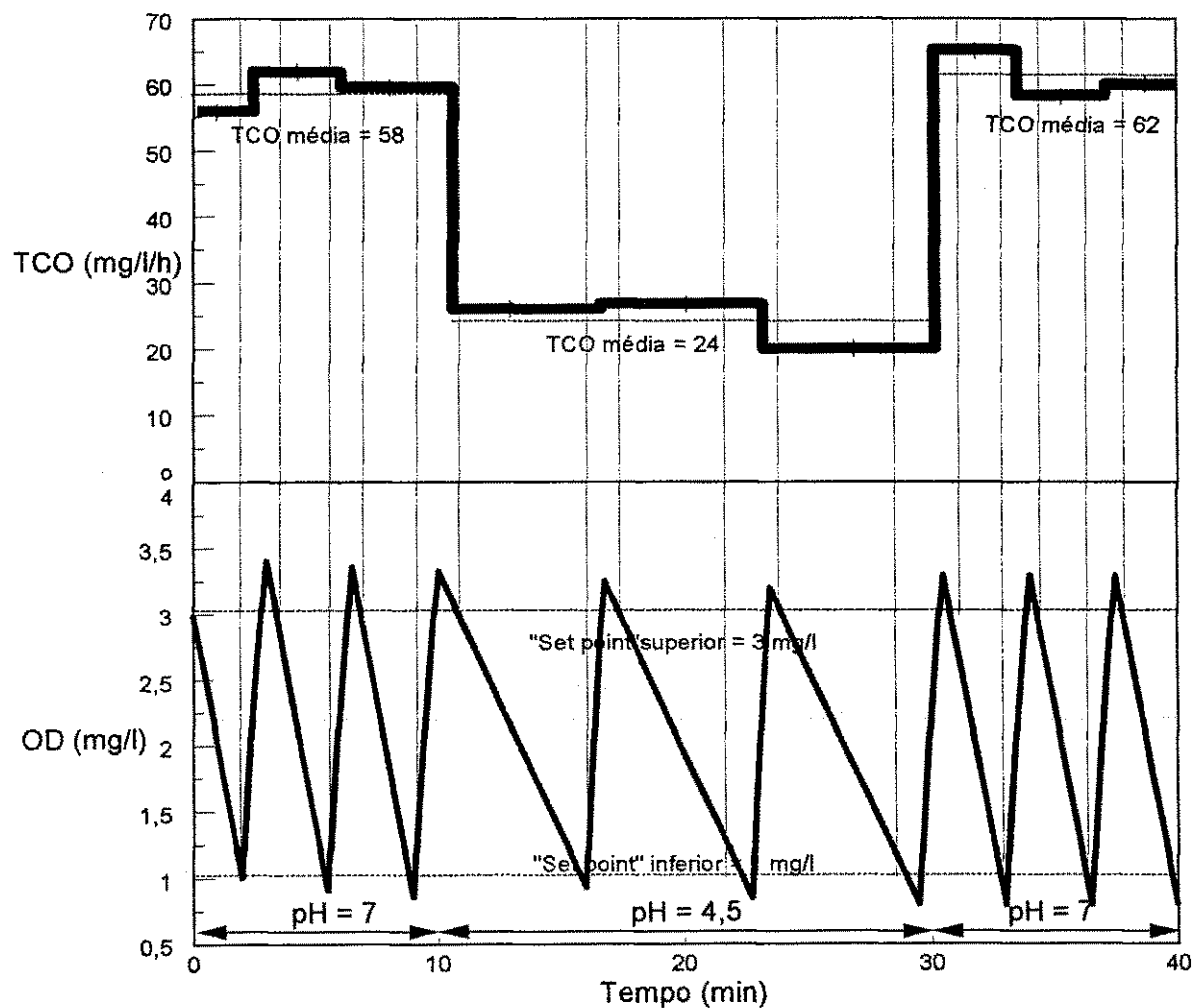


Figura 3.6 - Perfil da variação da concentração de OD e da TCO pelo método semi contínuo numa batelada de lodo com variação do pH.

Fonte: van Haandel et al., 1998.

É importante notar que, enquanto se realiza testes da TCO pelo método semi contínuo, o sistema de lodo ativado continua operando normalmente, exceto com

relação à aeração (vazão de entrada de afluente e de lodo de retorno e agitação do licor misto permanecem normais). A concentração OD_{sup} deve ser escolhida de tal maneira que, ao se iniciar a aeração, o seu valor pode ser atingido em um tempo curto. Por outro lado, o valor de OD_{inf} deve ser tal que a disponibilidade de OD não seja um fator limitante para a taxa de respiração. Segundo van Haandel e Catunda (1982) existe uma concentração crítica, OD_{cr} , tal que, para valores acima desta, a diminuição da concentração de OD com o tempo nos períodos sem aeração é linear e com boa aproximação. Quando a concentração de OD começa a ser limitante, a diminuição da concentração se desvia da relação linear com o tempo. Portanto, OD_{inf} tem de ser maior ou igual a OD_{cr} . O valor de OD_{cr} , ainda segundo van Haandel e Catunda (1982), depende de vários fatores: intensidade de agitação, tamanho e densidade de flocos e TCO mas, normalmente, $OD_{cr} < 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Segundo van Haandel et al., 1998, um aspecto importante que deve ser observado é a diferença entre OD_{sup} e OD_{inf} : em princípio é interessante que esta diferença seja pequena, porque assim aumenta-se a frequência das determinações da TCO. Todavia, devido às oscilações naturais da TCO e ruído no sistema eletrônico (eletrodo + medidor) a diferença não pode ser muito pequena para evitar um erro grande nas determinações. Uma diferença de $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dá bons resultados para TCO na faixa normal de operação do sistema de lodo ativado (TCO de 20 a 60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

Em sistemas em escala real, normalmente o aerador também provoca a agitação necessária no tanque de aeração. Por esta razão, o teste da TCO descrito acima, não pode ser aplicado nestes sistemas. Uma alternativa é retirar amostras de lodo de um reator em escala real para realizar o teste da TCO em um recipiente com agitação, por exemplo um béquer. Neste caso, é necessário que se adicione afluente, enquanto se realiza o teste da TCO com as amostras. A taxa de adição do afluente deve ser tal que o tempo de permanência hidráulica do afluente no recipiente da amostra se iguale ao tempo de permanência do afluente no tanque de aeração do sistema, cuja TCO se deseja saber (van Haandel et al., 1998). Às vezes, se realiza o teste da TCO sem a adição de afluente APHA et al., (1995), mas este procedimento leva a uma estimativa errônea da TCO. Isto se deve ao fato de uma fração do material orgânico (o material rapidamente biodegradável) e a amônia

serem consumidos rapidamente na amostra de lodo retirada (menos que um minuto) de modo que, no teste, não se detectará a TCO correspondente a estas contribuições. Dependendo da situação, o erro da TCO pode ser de 20 a 50 por cento (van Haandel et al., 1998).

Uma terceira opção para realizar os testes de TCO semi continuamente é operar um sistema de lodo ativado, em escala de laboratório, sob condições de carga hidráulica e orgânica idênticas àquelas prevalecentes no sistema em escala real. Nesse caso, quando o volume do reator e as vazões de afluente e de lodo de retorno são respectivamente V_r , Q_a e Q_r , para um volume v_r , em escala de laboratório, os valores de vazão afluente e vazão de lodo de retorno q_a e q_r são dados por:

$$R_h = V_r/Q_a = v_r/q_a \tag{8}$$

$$s = Q_r/Q_a = q_r/q_a \tag{9}$$

ou seja:

$$q_a = v_r/(V_r/Q_a) = v_r/R_h \tag{10}$$

e:

$$q_r = q_a(Q_r/Q_a) = s.q_a \tag{11}$$

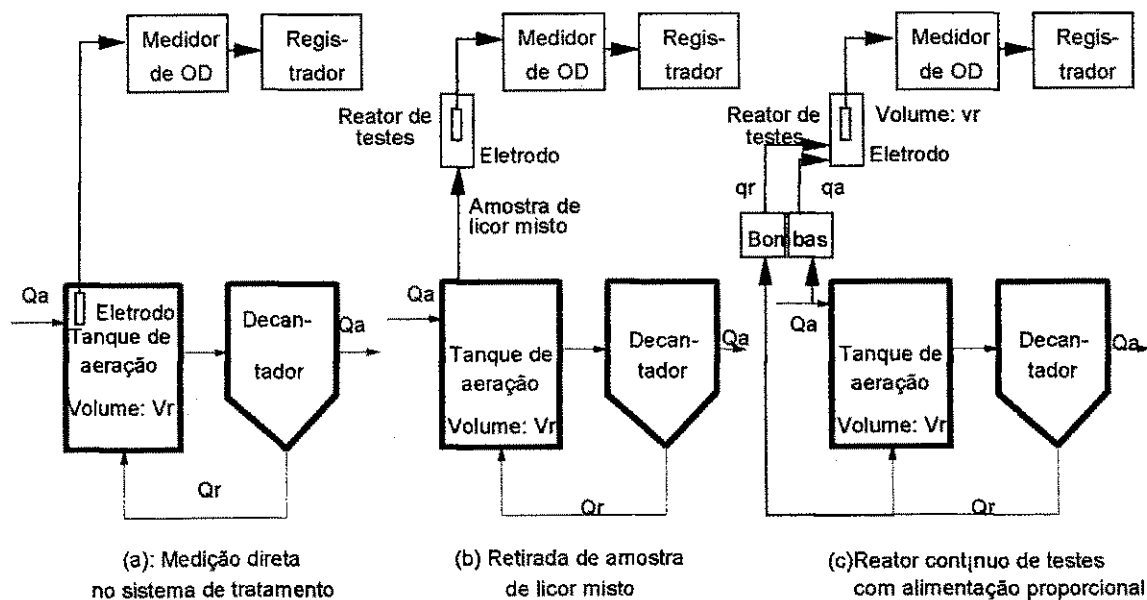


Figura 3.7 - Diferentes alternativas para se efetuar o teste semi-contínuo da TCO na prática.

Fonte: van Haandel et al., 1998.

onde:

- R_h : tempo de detenção hidráulica (dia);
 Q_a : vazão afluente ($L \cdot h^{-1}$);
 Q_r : vazão de lodo de retorno em escala real ($L \cdot h^{-1}$) e,
 s : taxa de recirculação de lodo de retorno.

As três opções básicas para a realização do teste da TCO estão representadas esquematicamente na Figura 3.7.

3.3.2 - Determinação contínua da TCO.

Quando se aplica aeração continuamente no reator de um sistema de lodo ativado, estabelece-se um valor de OD no licor misto que é dado pela solução da equação diferencial, Equação (1). Desconsiderando-se o efeito hidráulico e a absorção de oxigênio da atmosfera, tem-se:

$$(dOD_l/dt) = (dOD_l/dt)_a + (dOD_l/dt)_c = k_{la}(OD_s - OD_l) - TCO \quad (12)$$

No caso da TCO permanecer constante, pode-se calcular a concentração de OD em função do tempo:

$$OD_l = (OD_s - TCO/K_{la}) * (1 - \exp(-K_{la} t)) - OD_o \exp(-K_{la} t) \quad (13)$$

O valor de OD_l tende a um valor constante OD_{eq} pois quando "t" aumenta, o termo exponencial da Equação (13) se torna pequeno e a concentração de OD_l tende para um valor constante. Portanto, tem-se:

$$(dOD_l/dt) = 0 = k_{la}(OD_s - OD_{eq}) - TCO$$

e

$$TCO = k_{la}(OD_s - OD_{eq}) \quad (14)$$

onde:

- dOD_l/dt : taxa de variação da concentração de OD na fase líquida;
 $(dOD_l/dt)_a$: taxa de variação devida à aeração;

$(dOD/dt)_c$:	taxa de variação devida ao consumo de OD = TCO;
K_{la}	:	constante de transferência de oxigênio pelo aerador (h^{-1});
OD_{eq}	:	Concentração de OD de equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$);
OD_t	:	concentração de OD no licor misto ($mg \cdot L^{-1}$);
OD_s	:	concentração de saturação de OD ($mg \cdot L^{-1}$) e,
TCO	:	Taxa de variação de consumo de oxigênio ($mg \cdot L^{-1} h^{-1}$).

Em princípio, o uso do método contínuo é atrativo porque não somente fornece uma medida contínua da TCO mas também tem a vantagem de não haver necessidade de interromper a aeração, de maneira que o método pode ser aplicado diretamente em reatores em escala real. Todavia, na realidade, há importantes problemas com o uso do método contínuo como se evidencia pelo exemplo seguinte (Van Haandel et al., 1998):

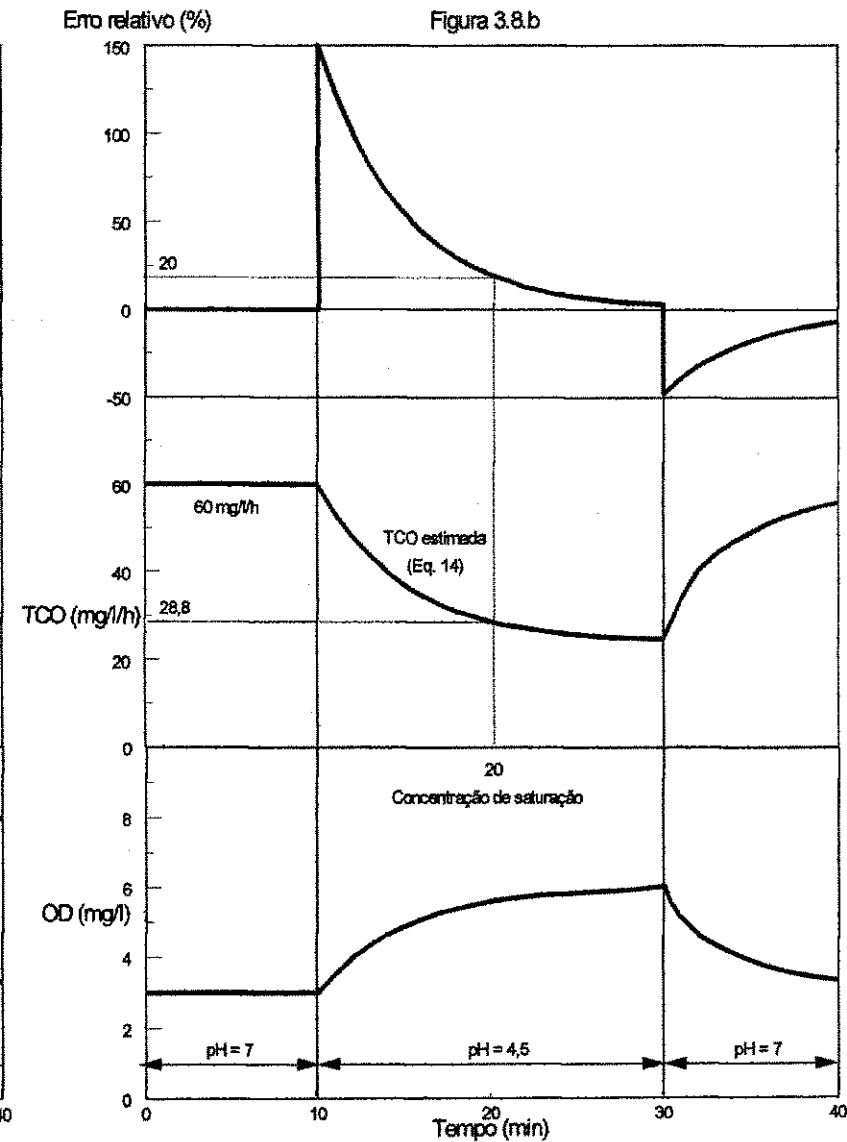
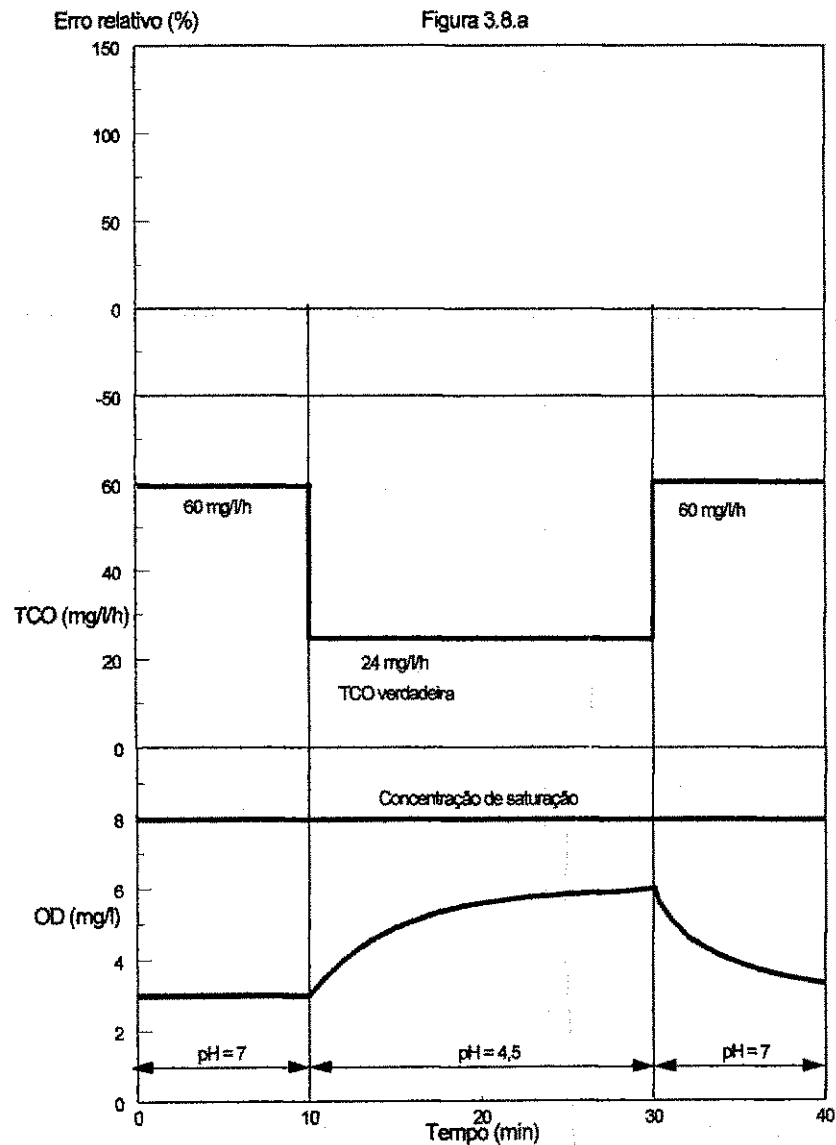


Figura 3.8 - Variação da concentração de OD e da TCO reais em função de variações repentinas do pH, em uma batelada de lodo ativado (Figura 3.8.a , esquerda) e resposta simulada da TCO pelo método contínuo, usando-se Equação (14) e erro relativo da determinação da TCO (Figura 3.8.b direita).

Fonte: van Haandel et al, 1998.

Observa-se na Figura 3.8.a as curvas de OD_t e TCO com o tempo para a seguinte suposição (semelhante à situação na Figura 3.6): em uma batelada de lodo que vem sendo aerada, determina-se uma TCO de $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (curva superior da Figura 3.8.a) enquanto o pH se mantém em 7. No momento $t = 10$ minutos, adiciona-se ácido para baixar o pH para 4,5, resultando num abaixamento da TCO para $24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Após 20 minutos, restaura-se o pH = 7, resultando numa TCO de novamente $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Na parte inferior da Figura 3.8.a, observa-se a variação da concentração de OD em função do tempo, por causa da variação da TCO: ao reduzir-se de 60 para $24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a concentração aumenta e tende a um valor de $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e ao aumentar a TCO de 24 para $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ de novo a concentração diminui, tendendo para 3 novamente. No exemplo calcula-se o valor de k_{ra} da seguinte maneira: no período inicial de 10 minutos, observa-se na 3ª curva da Figura 3.8.a que $OD_{\text{eq}} = 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Sabendo-se que, neste período, a $TCO = 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, calcula-se $K_{\text{ra}} = 1/(8 - 3) = 0,2 \text{ min}^{-1}$.

Na Figura 3.8.a, observa-se claramente que o valor da concentração de OD muda com o tempo após a modificação do pH. Isso implica que, para calcular a TCO não se pode usar a Equação (14) porque $dOD/dt \neq 0$. Todavia, para calcular a TCO pela Equação (12) tem que se determinar a derivada da concentração de OD com o tempo, o que só pode ser feito continuamente por computador, que pode calcular o valor $dOD/dt = \Delta OD/\Delta t$ a qualquer momento. Sem a ajuda do computador a melhor estimativa do valor da TCO é obtida pelo uso da Equação (14), mesmo se sabendo que rigorosamente dOD_t/dt não se iguala a zero. No diagrama da Figura 3.8.b observa-se os valores da TCO, calculados com auxílio da Equação (14), usando-se o valor da concentração de OD_t em função do tempo. Ao comparar-se as Figuras 3.8.a e 3.8.b observa-se claramente que o valor da TCO estimada a partir da Equação (14) (Figura 3.8.b) se distancia muito do valor verdadeiro da TCO (Figura 3.8.a), logo depois de uma mudança brusca do seu valor (após o abaixamento do pH), para em seguida se aproximar gradualmente a este valor verdadeiro. Na parte superior da Figura 3.8.b, observa-se a diferença relativa entre o valor estimado e o valor verdadeiro da TCO, no caso do exemplo. Pode-se notar que a diferença se mantém considerável durante um período longo após a mudança brusca: 10 minutos após a diminuição repentina da TCO de 60 para $24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, a diferença entre o

valor estimado (28,8) e o valor real ($24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) ainda é de 20 por cento. Conclui-se que, sem o auxílio de um computador, o método contínuo pode levar a erros muito significativos na determinação da TCO, principalmente quando há variações bruscas da TCO e, é justamente nestes momentos, que uma informação precisa do valor é vital. Portanto, o uso do método contínuo sem auxílio do computador não é aconselhável.

Outro problema do método contínuo é que se precisa saber o valor da constante de transferência, K_{la} , para as condições reais de operação no sistema de tratamento. Para tanto, pode-se usar a Equação (14) se o sistema estiver com uma TCO constante. Para sistemas em escala real, pode-se usar o método proposto por van Haandel et al., (1996). Outra necessidade é de se conhecer o valor da concentração de saturação, que pode ser determinada experimentalmente, usando-se o efluente ($\text{TCO} = 0$).

Segundo a Equação (14) a TCO é proporcional à diferença entre a concentração de saturação (OD_s) e a concentração na fase líquida (OD_l). Nesta equação o valor de OD_l não pode ser inferior ao valor de OD_{cr} , o que estabelece uma concentração mínima de $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, aproximadamente. Por outro lado, a concentração não pode se aproximar muito da concentração de saturação, porque, neste caso, pequenos erros nas determinações de OD_s e de OD_l poderiam resultar em um erro grande no valor da diferença $\text{OD}_s - \text{OD}_l$ e, portanto, no valor da TCO. Adotando-se um valor máximo de OD_l de $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ menor que OD_s tem-se:

$$\text{OD}_{\min} = 1 < \text{OD}_l < \text{OD}_{\max} = \text{OD}_s - 1 \quad (15)$$

Portanto:

$$\text{TCO}_{\max} / \text{TCO}_{\min} = [k_{la}(\text{OD}_s - \text{OD}_{\min})] / [k_{la}(\text{OD}_s - \text{OD}_{\max})] = \text{OD}_s - 1 \quad (16)$$

Onde:

- TCO_{\max} : taxa de consumo máxima de Oxigênio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$);
- TCO_{\min} : taxa de consumo mínima de Oxigênio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$);
- OD_{\max} : concentração máxima de OD ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);
- OD_{\min} : concentração mínima de OD ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

OD_t : concentração de OD no licor misto ($mg \cdot L^{-1}$) e,

OD_s : concentração de saturação de OD ($mg \cdot L^{-1}$).

Pelo descrito acima, conclui-se que o método contínuo tem três desvantagens, quando não se dispõe de um computador acoplado ao medidor de oxigênio: (1) rigorosamente o método só vale para valores constantes da TCO (quando naturalmente não é muito importante determinar o seu valor freqüentemente), (2) o valor de K_{la} tem de ser conhecido e tem de se manter constante e (3) a Equação (14) só tem validade prática entre valores mínimo e máximo de ODI.

Na Tabela 3.1 observa-se as principais vantagens e desvantagens do método semi contínuo e do método contínuo de determinação da TCO.

Tabela 3.1 - Comparação dos métodos de medição da TCO.

Método	Vantagens	Desvantagens
Semi contínuo	A determinação da TCO é independente da constante de transferência, K_{la} .	Não pode ser aplicado em reatores grandes; Resposta descontínua do valor da TCO; Desgaste acelerado de equipamento por causa de liga/desliga freqüente do aerador.
Contínuo	Resposta contínua da TCO; Pode ser usado em sistemas em escala real com aeradores ligados continuamente.	Precisa-se saber o valor da constante de transferência, K_{la} , que na prática pode variar com o tempo; Sem uso de computadores pode haver grandes erros na determinação da TCO.

Fonte: van Haandel et al., 1998.

O valor da concentração de saturação de OD de água pura depende da temperatura e se situa na faixa de 7 a 9 $mg \cdot L^{-1}$ para a faixa de temperatura de 20 a 38 °C. Dessa maneira, a proporção entre TCO_{max} e TCO_{min} não deve exceder um fator de 7 aproximadamente (Equação 15). Dependendo da aplicação do respirômetro, a faixa de TCO mensurável pode ser satisfatória ou não. Na maioria dos sistemas de tratamento em escala real, a variação da TCO será menor que um fator 7, de modo que o método em princípio é adequado. No caso de se realizar

estudos especiais (como, por exemplo, na Figura 3.8), onde se impõem grandes e bruscas variações da carga orgânica, a variação da TCO pode exceder a faixa de medição. Mesmo que não exceda essa faixa, existe o problema que a adaptação da concentração de OD à nova TCO é relativamente lenta. Conclui-se que o método contínuo pode levar a valores errados da TCO quando há variações bruscas e grandes da TCO.

3.4 - APLICAÇÕES DA TAXA DE CONSUMO DE OXIGÊNIO.

A taxa de consumo de oxigênio, por fornecer um parâmetro quantitativo da taxa de oxidação de material orgânico, tem várias aplicações importantes na operação e controle de sistemas de lodo ativado. Segundo van Haandel et al., 1998, as aplicações mais importantes são apresentadas a seguir.

3.4.1 - Balanço de material orgânico no sistema de lodo ativado.

Na Figura 3.9 observa-se uma representação esquemática do sistema de lodo ativado e os parâmetros que estabelecem o balanço de massa, quando o sistema de lodo ativado funciona sob condições estacionárias. O que ocorre com o material orgânico do afluente, no sistema de lodo ativado, basicamente, pode ser resumido em três alternativas (van Haandel e Catunda, 1982):

1. sair junto com o efluente sem ser afetado pelo sistema de tratamento;
2. ser transformado em lodo e posteriormente descarregado como lodo de excesso ou;
3. ser oxidado pelo oxigênio e transformado em material inorgânico.

A massa de material orgânico no afluente e no efluente é determinada como o produto da vazão pela concentração da DQO (ambas relativas ao afluente e efluente):

$$MS_{ta} = Q_a \cdot S_{ta} \quad (17)$$

e

$$MS_{te} = Q_e \cdot S_{te} \quad (18)$$

A massa de material orgânico no lodo de excesso é proporcional à massa de lodo volátil (constante de proporcionalidade $f_{cv} = 1,5 \text{ g DQO/g SSV}$) (Dias, 1982 e Dias et al, 1983). Desse modo, escreve-se:

$$MS_{xv} = q_l \cdot X_v \quad (19)$$

Finalmente, a massa de material orgânico oxidado é calculada como a massa de oxigênio consumido (eventualmente corrigida para consumo de nitrificação) que, por sua vez, é calculada como o produto da TCO pelo volume do reator:

$$MS_o = MO_c = TCO \cdot V_r \quad (20)$$

Onde:

- MO_c : massa de oxigênio consumida (kg . dia⁻¹).
- MS_{ia} : massa da DQO aplicada diariamente (kg . dia⁻¹).
- MS_{te} : massa da DQO diária no efluente (kg . dia⁻¹).
- MS_{xv} : massa da DQO diária no lodo de excesso (kg . dia⁻¹).
- MS_o : massa da DQO diária oxidada (kg . dia⁻¹).
- Q_a : vazão afluente (L . h⁻¹).
- Q_e : vazão efluente (L . h⁻¹).
- q_l : vazão de lodo de retorno em escala experimental (L . h⁻¹).
- Q_r : vazão de lodo de retorno em escala real (L . h⁻¹).

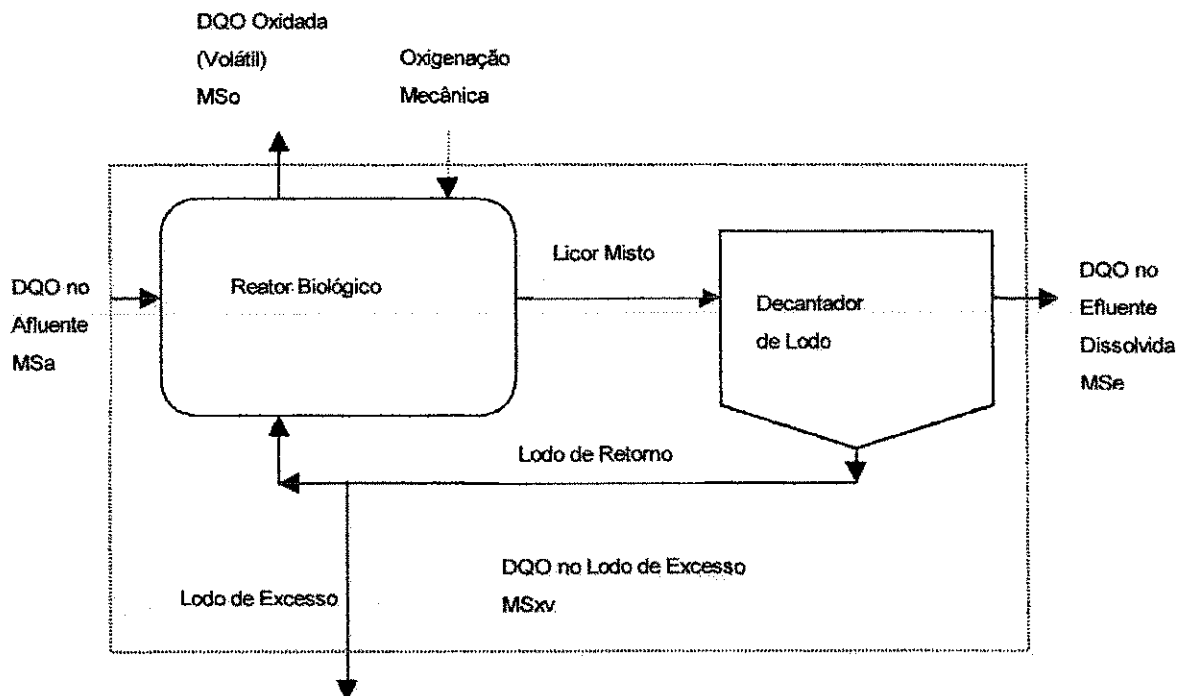


Figura 3.9 – Fluxograma básico de um sistema de lodo ativado, demonstrando as variáveis envolvidas no balanço de massa.

Fonte: van Haandel e Marais, 1998.

3.4.2 - Controle da aeração e redução de custos operacionais

Em muitos sistemas de tratamento a carga orgânica do afluente varia consideravelmente, tendo-se cargas cíclicas no período de um dia (van Haandel et al., 1997.a e 1997.b). Conseqüentemente, a taxa de consumo de oxigênio e, portanto, a demanda de oxigênio também exibem grandes variações. Tendo-se a variação da TCO num sistema de lodo ativado, pode-se calcular a demanda de oxigênio necessária e, através de controle automático, fornecer a capacidade de aeração compatível com a demanda de oxigênio momentânea. Sendo assim, sempre será aplicada a potência mínima de aeração para atender à demanda exercida pelo sistema, o que minimizará os custos operacionais.

3.4.3.-Estudos da cinética do sistema de lodo ativado.

Entre todos os parâmetros mensuráveis ligados à utilização do material orgânico em sistemas de lodo ativado, a TCO é o mais sensível. O uso da taxa de consumo de oxigênio para a calibração de modelos do sistema de lodo ativado operando sob condições dinâmicas tem sido aplicado por inúmeros pesquisadores (van Haandel et al., 1998; Dold et al., 1980; Spanjers et al., 1996 e Vanrolleghem et al., 1992) e se desenvolveu como o principal instrumento do estudo da cinética do sistema de lodo ativado. A taxa de consumo de oxigênio também tem uma posição central no modelo da Associação Internacional de Qualidade da Água (IAWQ) sobre o sistema de lodo ativado (Henze et al., 1986 e Henze et al., 1994).

3.4.4 - Composição do material orgânico em águas residuárias.

Muitas águas residuárias (por exemplo esgoto industrial) têm uma diversidade de composição muito grande de material orgânico, sendo que a velocidade de utilização pelos microrganismos, em sistemas de lodo ativado, depende muito da natureza do material. Dold et al., (1980), sugeriram uma simplificação, dividindo o material orgânico biodegradável em duas frações: uma composta de substâncias solúveis diretamente assimiláveis pelos microrganismos e, portanto, utilizáveis a uma alta taxa e outra composta de material particulado que precisa ser hidrolisado (solubilizado) antes que possa ser utilizado pelos microrganismos e que, por esta razão, é utilizado a uma baixa taxa. Como a taxa de consumo de oxigênio depende diretamente da taxa de utilização do material

orgânico, a TCO pode ser utilizada para estimar a taxa de utilização do material orgânico. Wentzel et al., 1995, aplicando este conceito a bateladas de esgoto, desenvolveram um método que permite a estimativa das frações rapidamente e lentamente biodegradáveis em águas residuárias. A distinção entre estas frações é muito importante porque tem grandes repercussões sobre a viabilidade de remoção dos nutrientes nitrogênio e fósforo.

3.4.5 - Determinação da toxicidade de efluentes industriais.

Há uma larga gama de substâncias químicas que exercem um efeito negativo sobre a capacidade metabólica dos microrganismos. Este efeito tanto pode ser permanente (isto é, permanece depois da eliminação do material), como temporário (isto é, cessa quando da eliminação do material). No primeiro caso o material é denominado tóxico, no segundo inibidor. Na avaliação da toxicidade de certos compostos presentes em águas residuárias para a massa bacteriana, a taxa de consumo de oxigênio é um parâmetro de fundamental importância. A toxicidade se manifesta através de uma diminuição da taxa de utilização do material orgânico pelos microrganismos e se reflete, portanto, numa diminuição da TCO.

3.5 – TOXICIDADE NOS PROCESSOS BIOLÓGICOS.

Os processos biológicos de tratamento são os mais econômicos para reduzir o teor de material orgânico, toxidez e aparência desagradável dos resíduos líquidos de indústrias petroquímicas. O tratamento desses resíduos é bem mais complexo que o tratamento de resíduos líquidos domésticos e outros resíduos industriais. Segundo Eckenfelder e Grau (1992), os despejos industriais apresentam compostos inibidores da atividade bacteriana e, portanto, é essencial que o despejo industrial seja avaliado quanto a sua compatibilidade com o sistema biológico de tratamento como p. ex. o sistema de lodos ativados.

Os respirômetros, são unidades com o fim específico de determinar a TCO devido a atividade do lodo aeróbio num determinado ambiente. Quando um respirômetro é usado, especificamente para caracterizar a presença de materiais tóxicos em efluentes industriais através da detecção de quedas repentinas da TCO, o respirômetro pode ser considerado um toxímetro não específico. Com o toxímetro não específico, é possível caracterizar o ambiente tóxico para a massa bacteriana

no reator, sem contudo identificar a natureza exata do material que causa a toxicidade.

O respirômetro, instalado na ETE da CETREL, entre outros, é capaz de detectar imediatamente a toxicidade potencial de despejos de plantas de tratamento que envolvem processos biológicos (Vanrolleghem et al., 1992; Kong et al., 1992; Schowanek et al., 1987; Catunda et al., 1996 e van Haandel et al., 1998).

Materiais tóxicos afetam a velocidade dos processos metabólicos e, portanto, afetam diretamente a TCO. Pode-se monitorar a TCO em sistemas de tratamento para detectar a presença de materiais tóxicos no afluente: variações repentinas na TCO constituem uma indicação de cargas inibidoras ou tóxicas no afluente. Esta aplicação se torna muito interessante quando se tem uma água residuária cuja composição é variável como, por exemplo, quando se trata os efluente de um complexo industrial.

Águas residuárias podem conter substâncias tóxicas inibidoras no metabolismo bacteriano. A presença dessas substâncias no reator biológico (tanque de aeração) pode inibir a atividade das bactérias, reduzindo a eficiência do sistema e até levá-lo ao completo colapso. A monitoração contínua da TCO pode evitar prejuízos ao sistema de lodos ativados, porque permite evitar a entrada de cargas tóxicas. Essa monitoração pode ser feita, utilizando-se um respirômetro que permita a medição contínua e automatizada da TCO do licor misto de um sistema de lodos ativados, em escala de laboratório, alimentado pelo efluente a ser monitorado. A aplicação do respirômetro como unidade de controle de cargas tóxicas é uma aplicação de grande importância na prática, particularmente no controle operacional de sistemas para tratamento de águas residuárias industriais.

A toxicidade é uma propriedade inerente à substância ou ao agente químico que produz efeitos danosos em um organismo quando este se expõe, durante um certo tempo, a uma concentração específica (Goldstein, 1988). Damato et al., (1995) discutem que é muito difícil estabelecer uma correlação direta entre uma única substância ou elemento químico com a toxicidade, a não ser que ela esteja em concentrações muito elevadas. Parâmetros globais como carbono orgânico total, demanda química de oxigênio e sólidos em suspensão podem apresentar

correlação com a toxicidade, que é objeto de estudo desta pesquisa, dependendo do efluente industrial.

Duas abordagens tem sido normalmente utilizadas para a avaliação e controle de agentes tóxicos presentes em efluentes industriais. Primeiro o controle através de substâncias específicas e segundo dos efluentes como um todo (Goldstein, 1988). Aparece com evidências que a atividade biológica destas substâncias relaciona-se com as interações entre os componentes da mistura, não se identificando uma única substância como responsável por um determinado efeito (Walsh et al., 1980 *apud* Goldstein, 1988).

Para detectar possíveis cargas de afluentes ou efluentes de plantas de tratamento de despejos industriais, diversos autores vêm discutindo a utilização de respirômetros automatizados, que utilizam a taxa de consumo de oxigênio como principal parâmetro para avaliar o potencial de toxicidade destes despejos. Schowanek et al., (1987) afirmam que estes respirômetros podem ser utilizados para proteger a planta de compostos químicos tóxicos.

Pawlowsky et al., (1997) dizem que os testes de toxicidade representam uma ferramenta muito importante na avaliação do desempenho de unidades de tratamento de efluentes, no licenciamento e monitoramento de atividades poluidoras e no estabelecimento de padrões de qualidade do corpo receptor. Eles afirmam ainda que estes testes podem ser usados para detectar correntes tóxicas dentro do processo industrial e medidas corretivas podem aí serem tomadas.

Testes de toxicidade são utilizados para avaliar o potencial tóxico de uma substância ou mesmo uma composição de várias substâncias. Alguns organismos são utilizados nestes testes como p. ex. bactérias (Bitton e Dutka, 1986 *apud* Guimarães, 1995). Embora a toxidez possa se avaliada pelo monitoramento de qualquer ciclo bioquímico, a inibição de algumas funções microbianas vitais são geralmente parâmetros mais simples de serem monitorados (Guimarães, 1985) A respiração p. ex., é um parâmetro confiável para se monitorar a toxidez aguda em microrganismos (Jardim, 1983 *apud* Guimarães, 1995).

4 - MATERIAIS E MÉTODOS.

4.1 - INTRODUÇÃO.

A parte experimental desta pesquisa foi desenvolvida na Estação de Tratamento de Efluentes Líquidos - ETE da CETREL, sendo utilizado dois tipos de águas residuárias industriais: (1) o efluente industrial bruto(Ei) que vinha direto do Pólo Petroquímico de Camaçari, e (2) o efluente equalizado (Ee) que é o efluente industrial bruto após passar pela bacia de equalização da ETE da CETREL. Mantém-se os termos efluente industrial e efluente equalizado, usados na CETREL, apesar destes, na verdade, constituírem afluentes para as unidades experimentais operadas na pesquisa.

Para o monitoramento qualitativo da presença de substâncias tóxicas no afluente da ETE da CETREL, foi utilizado um respirômetro cujo "software" foi desenvolvido pelo Departamento de Engenharia Civil - DEE da Universidade Federal da Paraíba - UFPB. O respirômetro era constituído de dois reatores biológicos com suas unidades periféricas (aeradores, agitadores e bombas), duas unidades de controle para determinação direta da TCO e um computador para armazenamento de dados e controle das outras unidades do sistema. O respirômetro foi instalado na ETE da CETREL, no final do mês de agosto de 1997, dando-se início à operação que foi concluída no mês de abril de 1998.

O objetivo principal da operação do respirômetro foi demonstrar a viabilidade de monitorar a presença de elementos tóxicos ou inibidores, que pudessem abalar a atividade metabólica dos microrganismos, ocasionando o comprometimento do sistema de tratamento.

4.2 - O RESPIRÔMETRO NA ETE DA CETREL.

Tendo-se em vista que a TCO não poderia ser determinada diretamente nos tanques de aeração em escala real e em operação na CETREL, já que os aeradores eram responsáveis, também, pela suspensão do lodo no licor misto e, sabendo-se

que a determinação da TCO em bateladas de licor misto poderia dar uma estimativa errada da TCO, optou-se pela terceira alternativa para determinar a TCO em sistemas de lodo ativado, descrita no capítulo anterior: a operação de um sistema em escala de bancada paralelo ao sistema em escala real, mantendo-se, na medida do possível, os parâmetros operacionais iguais, principalmente com relação ao tempo de permanência do líquido e a idade de lodo. Desta maneira, a TCO determinada no sistema em escala de bancada seria igual à do tanque de aeração em escala real.

4.2.1 – Configuração esquemática das instalações do respirômetro na ETE da CETREL.

Na Figura 4.1 observa-se o esquema do sistema experimental utilizado na investigação. Levando-se em consideração as condições particulares da ETE da CETREL e, tendo-se um respirômetro com dois reatores em escala de bancada, operou-se um reator com o efluente industrial bruto (Ei) e outro com efluente equalizado (Ee).

Na Tabela 4.1 observa-se os principais parâmetros operacionais dos reatores em escala real (TA-3) e em escala de bancada. Observa-se que os reatores em escala de bancada eram aproximadamente 2.600.000 vezes menores que o tanque de aeração TA-3. Da maneira que os reatores do respirômetro foram operados, a TCO obtida no reator com efluente equalizado era indicativa também para a TCO no reator TA-3. A diferença no perfil da TCO nos dois reatores (R1 e R2) do respirômetro era indicativa para a influência do tanque de equalização sobre a TCO.

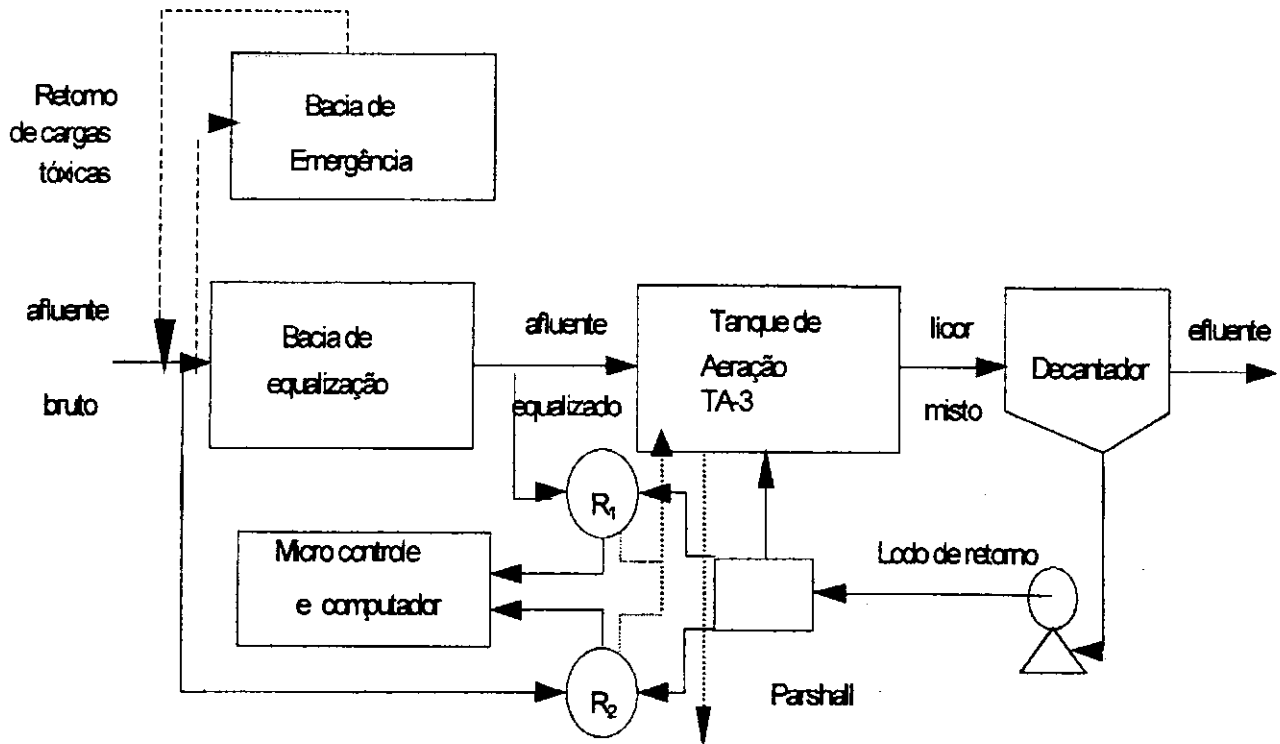


Figura 4.1 - Esquema das unidades que formam o respirômetro e das unidades da área operacional a ele ligados. Onde R_1 e R_2 são os reatores em escala de laboratório.

Fonte: van Haandel et al., 1998.

Tabela 4.1 - Parâmetros operacionais no tanque de aeração TA-3 e nos reatores do respirômetro, recebendo efluente industrial (Ei) e efluente equalizado (Ee).

Parâmetro	Tanque TA-3	Escala de Bancada	
		Ei.(R ₂)	Ee.(R ₁)
Volume	52.000 m ³	20 L	20 L
Vazão de afluente	57.000 m ³ . dia ⁻¹	22 L . dia ⁻¹	22 L . dia ⁻¹
Vazão de lodo de retorno	34.000 m ³ . dia ⁻¹	13 L . dia ⁻¹	13 L . dia ⁻¹
Tempo de permanência hidráulica nominal	1,1 dia	1,1dia	1,1dia
Tempo de permanência hidráulica atual	0,7 dia	0,7dia	0,7dia
Taxa de recirculação de lodo	0,6	0,6	0,6
Sólidos suspensos totais	4,9 g . L ⁻¹	5,2 g . L ⁻¹	5,4 g . L ⁻¹
Sólidos suspensos voláteis	72 %	73 %	73 %

O respirômetro poderia ter sido instalado em vários lugares na CETREL. Após ampla reflexão, decidiu-se colocar o sistema ao lado do prédio da M-2 próximo

ao tanque de aeração TA-3, como pode ser visto na Prancha 01/06 no Apêndice. Este local foi escolhido porque, nele, era possível obter por gravidade o fornecimento de efluente industrial, retirado da entrada da Unidade de Remoção de Voláteis (URV) e do efluente equalizado, retirado da unidade de divisão de vazão, na saída da bacia de equalização (CDV-6). Também na M-2 obtinha-se, por gravidade, lodo de retorno do TA-3, retirado da caixa de distribuição CDV-9. Três linhas de PVC rígido de 60 mm de diâmetro conduziam os efluentes e o lodo de retorno até suas respectivas caixas de passagem no poço de recepção (ver Prancha 01/06 no Apêndice), construído ao lado da M-2, conforme mostra a Figura 4.2 que representa os efluentes extravasados das caixas de passagem que escoava diretamente para o TA-3. Um problema observado durante a investigação foi que, apesar de se ter uma vazão relativamente grande ($0,5$ a $1,0 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$), havia uma tendência de sedimentação de sólidos e acúmulo de ar nos tubos de PVC até se ter a obstrução completa da canalização e, conseqüentemente, uma redução gradual da vazão. Havia, portanto, a necessidade de se fazer a desobstrução dos tubos, uma vez por semana, com jatos de água pressurizada em contra corrente.

Os três reservatórios do poço de recepção eram usados para armazenar a quantidade de efluentes necessária a ser recalçada por meio de bombas dosadoras para os reatores em escala de bancada.

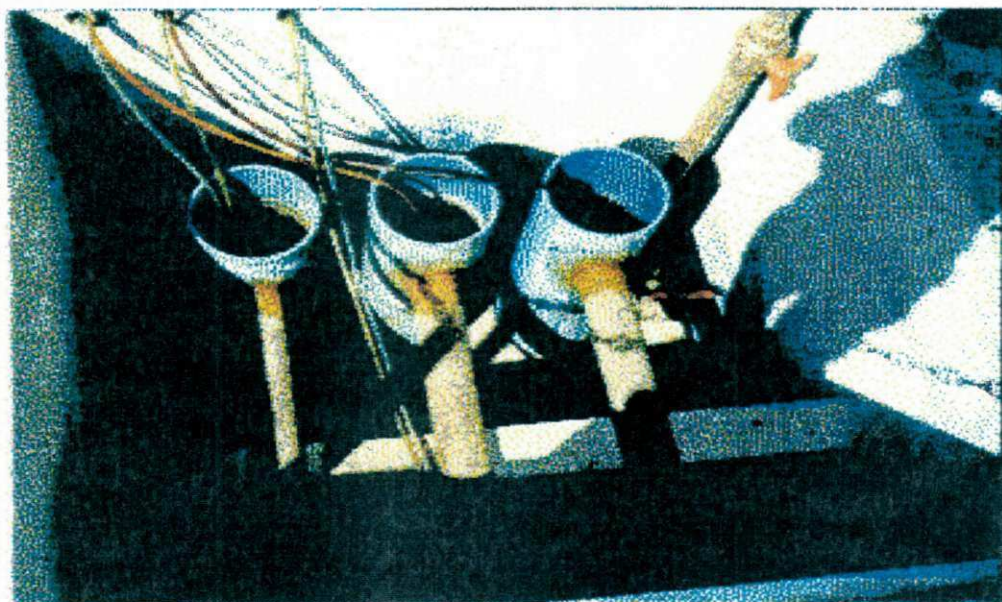


Figura 4.2 - Fotografia do poço de recepção ao lado do prédio da M-2, onde se identificam os três compartimentos que recebiam os dois efluentes e o lodo de retorno.

4.2.2 – Detalhamento do respirômetro instalado na ETE da CETREL.

A Figura 4.3 e a Prancha 03/06 do Apêndice, mostram com mais detalhe os componentes da unidade experimental. O respirômetro utilizado na investigação experimental era capaz de determinar a TCO em dois reatores simultaneamente, usando-se duas unidades de controle e dois eletrodos de oxigênio.

Da Figura 4.3, e da Prancha 03/06 distinguem-se os seguintes componentes:

1. dois reatores em escala de laboratório;
2. quatro bombas dosadoras: duas para os dois efluentes e duas para o lodo de retorno;
3. dois microcontroladores que recebiam os sinais dos eletrodos de OD e enviavam o valor da concentração de OD e da temperatura para o computador, recebendo deste, comandos para ligar ou desligar os aeradores, agitadores e as bombas dosadoras;
4. um micro computador que recebia os sinais de OD e de temperatura e usava um programa para calcular a TCO, os quais podiam ser observados, graficamente, na tela do monitor.

A seguir, informa-se, mais detalhadamente, os diferentes componentes do respirômetro.

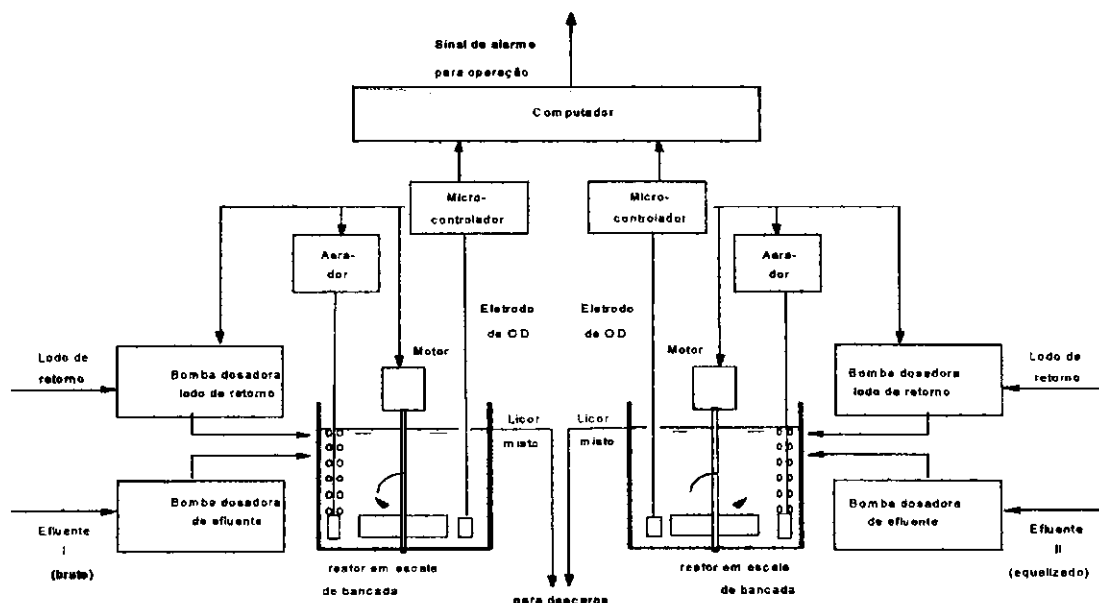


Figura 4.3 - Esquema do respirômetro utilizado durante o período experimental e dos componentes.

4.2.3 - Reatores em Escala de Laboratório.

Os reatores usados conforme se observa na Figura 4.4, tinham a forma cilíndrica com altura de 35 cm e diâmetro de 30 cm tendo, portanto, um volume útil de 20 litros, aproximadamente. O material de confecção foi acrílico transparente, de modo que se podia ver a suspensão de lodo no reator. O reator era alimentado com afluente do sistema de tratamento da CETREL e com lodo de retorno dos decantadores secundários do tanque de aeração TA-3. Destacam-se os seguintes aspectos nos reatores:

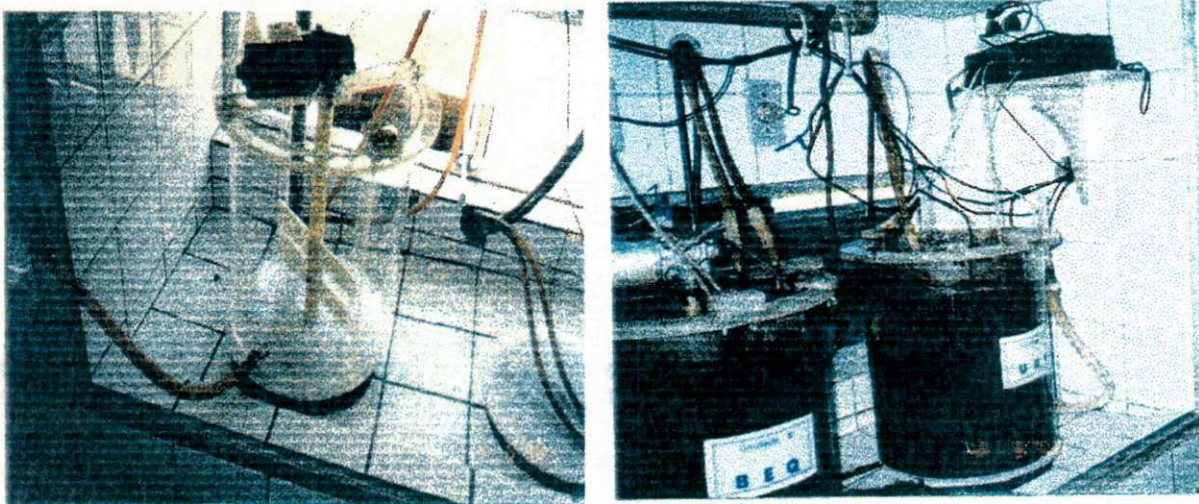


Figura 4.4 - Reatores de acrílico sem licor misto (lado esquerdo) e com licor misto (lado direito) instalados na Unidade de Respirometria.

✓ **Agitação:** para poder determinar a TCO, independentemente da aeração, foi aplicada uma agitação contínua que assegurava a manutenção de uma mistura uniforme, mesmo quando o reator não era aerado. A agitação era mecânica, tendo-se um motor de baixa rotação (motor de limpador de parabrisa de caminhão, com rotação na faixa de 1 a 2 rps). O motor acionava um eixo central de náilon, ao qual estavam acoplados as duas palhetas de teflon que efetuavam a agitação propriamente dita. Foram escolhidos estes materiais por serem resistentes a um ambiente altamente corrosivo formado pelo licor misto, efluente industrial, efluente equalizado e oxigênio. Outra consideração para a escolha deste material foi que, por ser de náilon, o eixo não conduzia eletricidade e, assim, impedia interferência do motor elétrico sobre a leitura do eletrodo de oxigênio, no caso do motor não estar bem aterrado.

✓ **Controle do nível d'água:** o nível d'água era mantido automaticamente mediante um sifão invertido, fixando-se, assim, o volume e, portanto, o tempo de permanência para qualquer vazão do afluente. É importante frisar que a tomada do tubo de descarga de licor misto era subsuperficial, de modo que sempre era garantido que a concentração de licor misto na saída era igual à do reator. O licor misto descarregado fluía por gravidade para o TA-3.

✓ **Aeração:** a aeração era efetuada por aeradores de aquário, necessitando-se de três unidades de dois canais para cada reator. O ar insuflado passava por pedras porosas (difusores de ar), dispostas no fundo do reator, de modo que bolhas pequenas (1-2 mm de diâmetro) subiam no licor misto.

✓ **Eletrodo de oxigênio dissolvido:** optou-se por eletrodos da Yellowstone Scientific Instruments-YSI (Medidores de OD da série 57) mas outros eletrodos poderiam igualmente ser usados, desde que tivessem o mesmo princípio de medição de OD: proporcionalidade de uma corrente elétrica gerada no eletrodo pelo oxigênio que passa através da membrana. Isto porque a unidade de controle usava esta característica para calibração do eletrodo e interpolação dos dados.

4.2.4 - As bombas dosadoras.

A experiência com bombas dosadoras comuns do tipo peristáltica com cabeçote fechado (como as da série Milan) para bombear líquidos com sólidos em suspensão, como efluentes industriais e lodos, em geral, não tem sido satisfatória. O problema é que tende a haver freqüentes entupimentos da bomba, prejudicando a sua confiabilidade. Por esta razão, desenvolveu-se uma bomba de cabeçote aberto, onde a mangueira ficava tencionada sobre um rotor acoplado e acionado por um motor

Quando o motor da bomba peristáltica estava ligado, a vazão se mantinha constante. Para variar a vazão e, assim, regular a bomba para a fração de tempo desejada, tinha-se duas opções: (1) adicionar um dispositivo para mudar a rotação do motor ou, (2) colocar um temporizador para que o motor só funcionasse numa fração de tempo desejada: adaptando a fração do tempo ligado, podia se obter a vazão média desejada. No caso do respirômetro, optou-se pela segunda opção, sendo que o controle do tempo ligado poderia ser feito pelo próprio computador. A

calibração da bomba se dava através da determinação do volume bombeado durante 100 segundos com o motor ligado numa velocidade pré fixada. Se o volume bombeado fosse V_1 e, se fosse desejado um volume V_2 durante 100 segundos, para que se tivesse uma vazão de p. ex. $Q = 36 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, então a fração de tempo que o motor precisava ser ligado era de $V_2/V_1 * 100\%$.

Era importante que as bombas dosadoras realmente fornecessem as vazões do substrato e do lodo de retorno definidas, porque, só assim, a condição no reator em escala experimental seria uma reflexão fiel da situação no tanque em escala real, TA-3. Para tanto, verificava-se diariamente qual era a vazão das bombas. Durante a medição da vazão, o bombeamento para o reator ficava interrompido, e por esta razão, era importante que a duração da medição fosse tão curta quanto possível.

Quanto às bombas os seguintes aspectos foram considerados importantes:

- ✓ **Tamanho:** as bombas eram pequenas ($35 \times 25 \times 25 \text{ cm}^3$) e tinham um peso muito reduzido (1,5 kg), podendo ser transportadas e instaladas com facilidade.
- ✓ **Controle da Vazão:** a vazão dependia do diâmetro da mangueira e da tensão que se usava. Era importante se ter o cuidado quando da troca da mangueira de silicone em função da diversidade de dimensões e qualidade, para garantir as mesmas características ou muito próximas da mangueira anterior. Por exemplo, uma nova mangueira colocada com diferenças em relação à mangueira anterior na tensão, diâmetro e tamanho, promoveria o bombeamento de uma vazão diferente da anterior. Portanto, fazia-se necessária, a cada troca, efetuar a medida da vazão nominal da bomba e, sendo necessário, ajustar o tempo de funcionamento de modo a recuperar a vazão estabelecida.

Tendo-se estabelecido a vazão máxima e, sabendo-se a vazão desejada, determinava-se a fração do tempo que a bomba devia funcionar, da seguinte forma:

$$P = Q_{des}/Q_{m\acute{a}x} * 100$$

onde:

P : porcentagem do tempo que a bomba funciona;

Q_{des} : vazão desejada e,

$Q_{m\acute{a}x}$: vazão máxima (operação contínua da bomba).

O valor de “P” podia ser selecionado diretamente no “menu” de controle do computador a qualquer instante.

✓ **Mangueira:** foram usadas mangueiras de silicone, de boa qualidade, com 6 mm de diâmetro interno (para uma vazão média de $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

✓ **Rotor:** eixo de cobre (1” de diâmetro) com base e topo de náilon (10 cm de diâmetro).

A Figura 4.5 mostra a fotografia das bombas peristálticas utilizadas no sistema, em número de 4 (quatro).

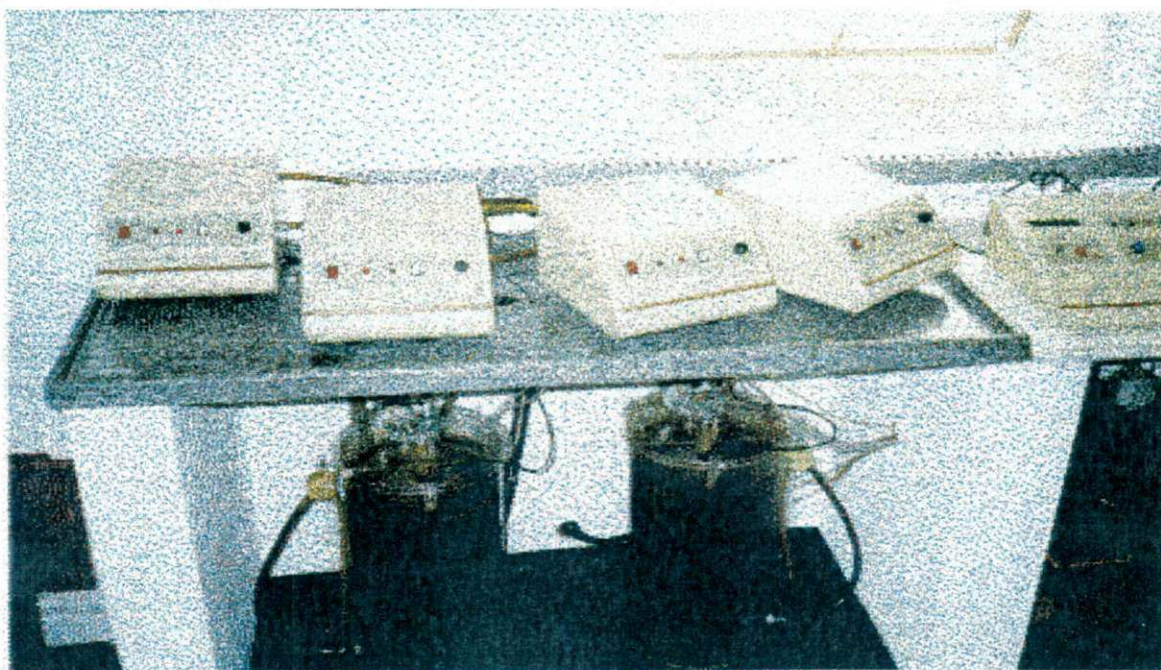


Figura 4.5 – Fotografia das quatro bombas dosadoras (peristálticas) utilizadas na CETREL.

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam algumas características das unidades periféricas e do respirômetro em operação na ETE da CETREL.

Tabela 4.2 - Algumas características das unidades periféricas e do Respirômetro instalados na ETE da CETREL.

UNIDADES	CARACTERÍSTICAS
<u>Reatores:</u>	
Altura útil (cm)	30,0
Altura total (cm)	35,0
Diâmetro (cm)	30,0
Ponto de extravasamento	lateral inferior
Volume (L)	20,0
Forma	Cilíndrica
Material	acrílico, náilon, teflon
Tensão motor agitador (V)	12,0
Rotação do motor do agitador (rpm)	60
<u>Bombas</u>	
Conjunto motor bomba – "Foca"	Fabricação própria
Tipo	Peristáltica
Materiais	fibra de vidro, náilon, cobre
Massa (Kg)	1,5
Dimensões (cm)	35/25/25
Mangueira de silicone - espessura da parede (cm)	0,1
Mangueira de silicone - diâmetro interno (cm)	0,6
Tensão bivolt (V)	110/220
Vazão (L . dia. ⁻¹)	< 200
Velocidade de rotação V ₁ e V ₂ (rps)	1,0 e 1,5 ; respectivamente
Canais	1
<u>Aeradores</u>	
Tipo	Aquário
Saídas para linhas de aeração	Duas
Tensão (V)	110
<u>Respirômetro</u>	
Peso total (Kg)	18 (incluindo sistema de lodo ativado)
Tensão bivolt (V)	110 / 220
Potência (W)	< 500
Temperatura operacional (°C)	0 a 50
Tempo máximo de resposta (min.)	5

Tabela 4.3. - Características e comentários do respirômetro instalado na ETE.

CARACTERÍSTICA	COMENTÁRIO
Detecção de toxicidade	Detecta precocemente cargas tóxicas, a partir do efluente bruto(Ei) antes da entrada na bacia de equalização, possibilitando ações corretivas.
Monitoração	Obtenção dos dados continuamente que também são armazenado no HD, para análise posterior. Acompanhamento tanto na área operacional como no módulo de comando.
Sinal de alarme	Emitte sinal de alarme de forma segura desde que situações atípicas sejam observadas nas duas unidades do respirômetro.
OD e TCO na tela	Operacionalidade "on line" da TCO em caso de toxicidade.
Acompanhamento da passagem de carga tóxica	Através de respirogramas.
Operação e manutenção	Calibração do eletrodo de OD, limpeza dos reatores e aferição da vazão das bombas.
Geração de respirogramas	Utilizados para a geração de relatórios internos e para órgãos de defesa ambiental e controle do efluente industrial e equalizado.
Economia	Não se utilizam reagentes para os testes.
Parâmetros de controle	OD, TCO e temperatura. OD a cada Segundo, TCO acumulada na tela das últimas 8 horas e temperatura, todos acumulados no HD.
Dados	Armazenados e acessíveis como texto ou planilhas do tipo excel.

4.2.5 - Microcontroladores.

Os microcontroladores funcionavam como unidades intermediárias entre as unidades periféricas e a unidade central que era o microcomputador. A Figura 4.6 mostra, esquematicamente, a ligação dos microcontroladores com as outras partes do respirômetro. Nos microcontroladores, distinguem-se vários circuitos que têm as seguintes funções:

✓ **Circuito condicionador:** adequar os valores da concentração de OD e temperatura para o conversor A/D da placa do micro controlador.

✓ **Circuito acionador:** comutar a tensão da rede (110/220 V) para acionamento das unidades periféricas (bombas, aeradores e agitadores), através das saídas de controle.

✓ **Conversores 4-20 mA:** prover sinais de 4-20 mA dos valores de concentração de OD, temperatura e TCO, para utilização em placas.

✓ **Comunicação:** realizar aquisição de dados, comunicação RS-485 (placa de comunicação serial) com um microcomputador, conversão dos dados para sinais de 4-20 mA, apresentação dos dados no visor de cristal líquido, etc.

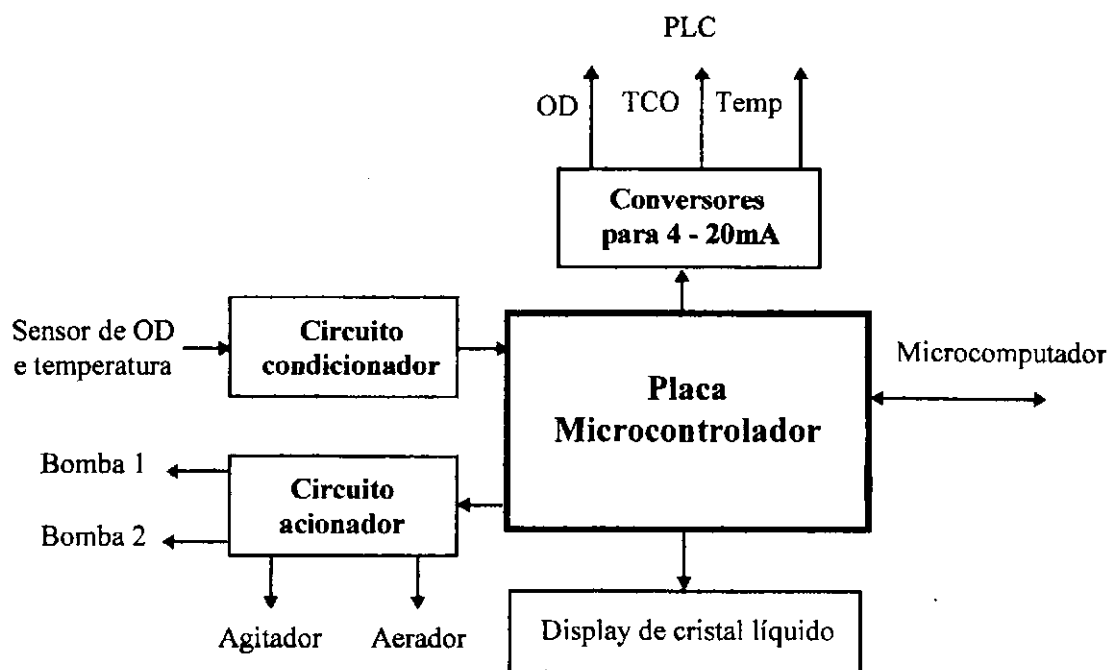


Figura 4.6 - Diagrama elétrico funcional de um microcontrolador e as suas interações com os outros componentes do respirômetro.

Fonte: Catunda, 1996. a e b.

Além dos circuitos, havia controles visíveis nos microcontroladores que tinham as seguintes finalidades:

- Indicador, em um visor de cristal líquido, dos valores da concentração de OD, temperatura e TCO e do tempo de funcionamento da unidade (a partir de quando foi ligado);
- controle das unidades periféricas com sinal luminoso: duas bombas peristálticas, um aerador e um agitador, para cada unidade em escala de bancada;
- indicação visual do controle;
- calibração do sensor de OD;
- saídas padrão industrial, dos valores de concentração de OD, temperatura e TCO;

- comunicação RS-485 com o microcomputador e,
- seletor de voltagem de 110/220 V.

A Figura 4.7, apresenta os dois microcontroladores (lado esquerdo), destacando-se o visor de cristal líquido, lâmpadas indicadoras das condições de funcionamento das unidades periféricas.



Figura 4.7 - Fotografia dos 2 (dois) microcontroladores (lado esquerdo do monitor) instalados na ETE da CETREL.

4.2.6 - Microcomputador.

O microcomputador utilizado foi um PC do tipo Pentium com configuração básica (8 mega de memória RAM, 640 mega Hz de HDD, programa operacional MS-DOS ou Windows, monitor SVGA, mouse e teclado) equipado com uma placa de comunicação RS 485.

No caso particular da ETE da CETREL, o computador estava conectado ao módulo de comando dos operadores a partir de um programa chamado "pcANYWHERE" para Windows 95. A transferência de dados e informações entre os computadores era feita por meio de um "modem" via conexão telefônica, instalado em cada computador. O computador remoto, instalado no módulo de comando, controlava o computador "host" existente na M-2 (área operacional). A partir deste dispositivo de comunicação, o operador podia ter acesso aos dados e

informações do sistema "on-line", podendo mover, transmitir arquivos e informações de um computador para outro, não necessitando se deslocar até a área operacional.

4.2.7 - O Software.

O "software" Toxim-D foi desenvolvido pelo DEE da UFPB para atender simultaneamente a dois microcontroladores. O Toxim-D, de cada reator operado apresentava dados da concentração do oxigênio dissolvido e da temperatura em função do tempo (uma leitura por segundo) e controlava as ações de agitação do licor misto, aeração e bombeamento de efluentes e lodo de retorno. A partir dos dados da variação da concentração de OD com o tempo, calculava a TCO. Os períodos de amostragem gráfica eram de 10 s para OD e de 60 s para TCO e temperatura, a não ser que fossem especificados outros valores.

Quando se ativava o "software" no computador, o Toxim-D gerava automaticamente duas janelas gráficas, conforme mostra a Figura 4.8, nas quais se podia apresentar, em cada janela um dos três parâmetros: OD, TCO e temperatura. A Figura 4.9 é uma representação da tela que se apresentava quando se escolhia representar a concentração de OD e da TCO (o que geralmente se fazia). As curvas correspondentes aos dois reatores controlados se distinguiam por meio da cor. Simultaneamente os dados obtidos eram armazenados no disco rígido e podiam posteriormente serem apresentados através de programas de planilhas eletrônicas como "Excel" ou "Matlab". Assim, tinha-se a possibilidade de gerar relatórios diários ou imediatos quando preciso fosse.

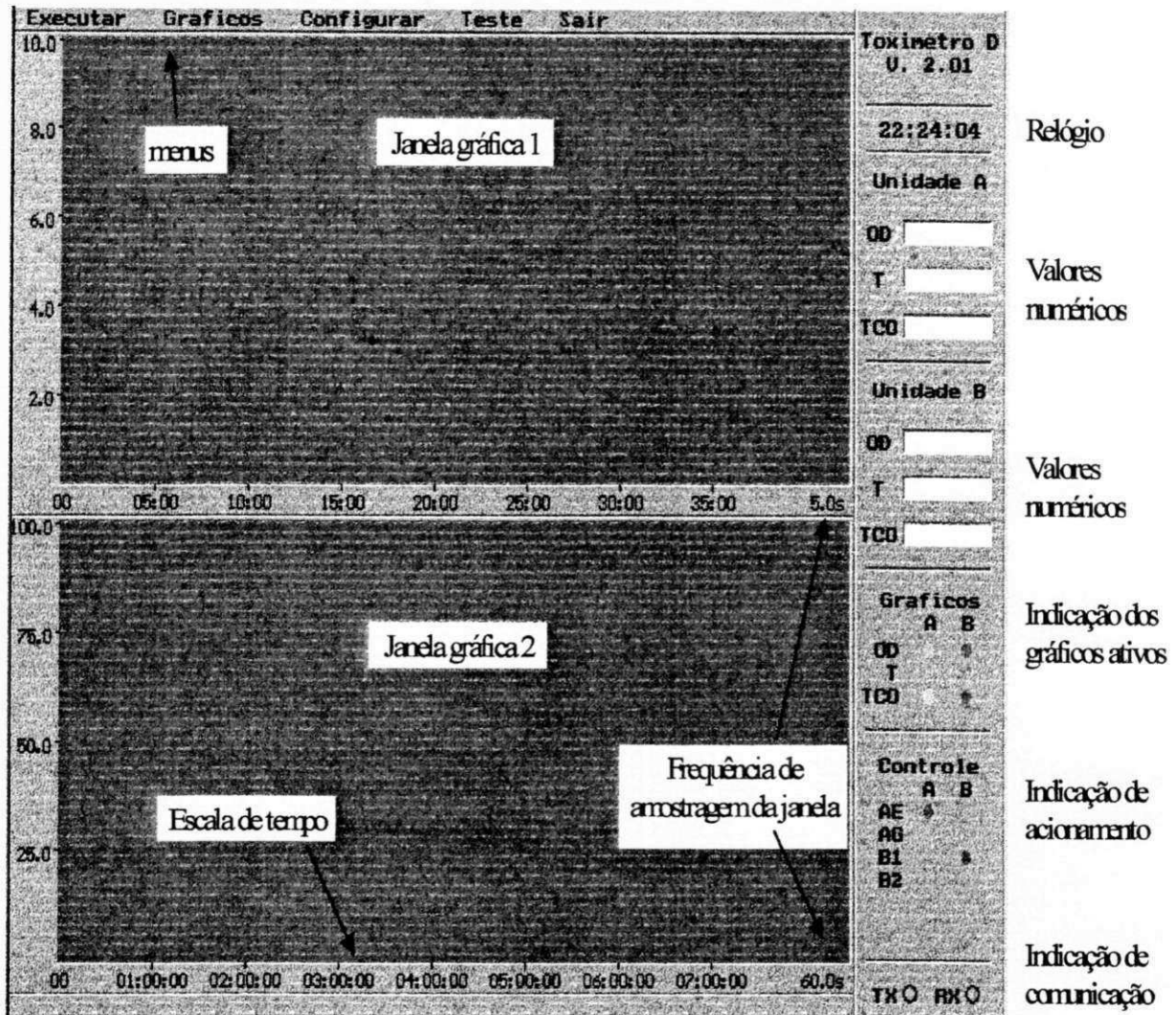


Figura 4.8 - Tela gerada no monitor pelo “software” Toxim-D.

4.3 - INSTALAÇÃO DO SISTEMA.

A instalação do respirômetro é bastante simples, consistindo apenas na ligação de suas diferentes unidades aos microcontroladores. Quanto ao “software”, a instalação também é bastante simples: basta copiar os arquivos do disquete de instalação para o subdiretório do disco rígido no computador.

Para poder realizar as rotinas de cálculos, o programa Toxim-D pressupunha valores para diferentes parâmetros conforme a Tabela 4.4. Todavia podia modificar os valores, chamando o arquivo “edit “espaço” sistema.dat” (que faz parte do Toxim-D) e nele efetuar as modificações que se desejasse. O Tabela 4.4 mostra os valores “default” (os que se supõe existir a não ser que outros sejam especificados).

Tabela 4.4 - Valores "default" de diferentes parâmetros do programa Toxim-D.

Parâmetros	Valores
Tempo de amostragem de OD na tela (s).	10
Tempo de amostragem da temperatura na tela (s).	60
Tempo de amostragem da TCO na tela (s).	60
Limite inferior de OD ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$).	1
Limite superior de OD ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$).	3
Limite superior crítico da TCO ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).	130
Limite superior de alarme brando da TCO ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).	100
Limite inferior de alarme brando da TCO ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).	20
Limite inferior crítico da TCO ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).	10
Valor máximo da concentração de OD ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$).	8
Valor mínimo da concentração de OD ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$).	0
Valor máximo da TCO ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).	135
Valor mínimo da TCO ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).	0
Valor máximo da temperatura ($^{\circ}\text{C}$).	50
Valor mínimo da temperatura ($^{\circ}\text{C}$).	15
Porcentagem ligada da bomba A ₁ (%).	<10
Porcentagem ligada da bomba A ₂ (%).	<10
Porcentagem ligada da bomba B ₁ (%).	<10
Porcentagem ligada da bomba B ₂ (%).	<10
Porcentagem do tempo ligado do agitador (%).	50
Endereço da porta 0.	300
Endereço da porta 1.	308

Para iniciar a operação do respirômetro, as bombas dosadoras, o eletrodo de oxigênio, os aeradores e os agitadores deviam estar acoplados ao micro controlador, que, por sua vez, estava ligado ao computador. O computador era ligado, por exemplo, em ambiente DOS ou Windows, ativando o programa Toxim-D (previamente instalado), quando então aparecia a imagem dos gráficos de OD e da TCO (ou da temperatura), como se vê nas Figuras 4.8 e 4.9. Na parte superior dos gráficos havia uma barra com um "menu" que permitia a definição do que o sistema iria fazer e como seriam apresentados e arquivados os resultados.

Como se vê na Figura 4.8 havia as seguintes opções na barra do "menu":

- **executar**: iniciar ou interromper a execução da rotina gráfica do Toxim-D;
- **gráficos**: definir os parâmetros cujos valores, em função do tempo iriam aparecer na tela;

- **configurar**: habilitar ou desabilitar cada uma das unidades periféricas, permitindo estabelecer a vazão das bombas dosadoras;
- **teste**: acionar ou desligar as unidades periféricas e;
- **sair**: abandonar o programa.

4.3.1 - Inicialização.

A operacionalização do sistema ocorria através dos seguintes passos:

(1) para o volume escolhido, era posicionado o sifão de saída na altura apropriada e colocado licor misto do tanque TA-3 no reator, era então iniciada a agitação, ligando-se os motores situados na parte superior dos reatores. O licor misto do TA-3 foi escolhido para encher os reatores porque se admitiu que a TCO deste licor misto seria aproximadamente igual à media da TCO dos reatores operados com efluente bruto ou efluente equalizado;

(2) os eletrodos de oxigênio eram calibrados em água saturada com oxigênio ou no ar e com uma temperatura de aproximadamente 30°C (isto é, próxima à temperatura do licor misto). Para tal era usada a posição "calibrar" no microcontrolador. Após a calibração, a posição era mudada para "usar". A calibração dos eletrodos era feita diariamente ou no máximo a cada dois dias;

(3) o Toxim-D era ativado e definidos os limites inferior e superior da concentração de OD ("defaults" eram 1 e 3 mg . L⁻¹, respectivamente). O Toxim-D automaticamente ativava a aeração intermitente entre os limites inferior e superior;

(4) a vazão era aferida, diariamente, em cada uma das bombas dosadoras, da seguinte maneira:

- medir a vazão com a bomba trabalhando continuamente (colocar 100% de tempo de operação no "menu" configuração);
- sabendo-se a vazão com operação contínua e a vazão desejada, calcular a fração do tempo de funcionamento da bomba, descrita na seção 4.2.4 e,
- inserir o valor calculado no "menu" "configuração".

4.3.2 - Aquisição de dados.

Uma vez preparadas as unidades, era procedida a realização dos testes de determinação "on line" da TCO. O respirômetro tanto podia determinar a TCO pela

medição semi contínua como também pelo método contínuo. Tendo-se em vista a variabilidade da qualidade dos efluentes (e, portanto, da constante de transferência de oxigênio), nesta pesquisa, optou-se por usar o método semi contínuo, que independe do valor da constante de transferência. No caso do método semi contínuo só é necessário especificar os valores dos limites superior e inferior ("default" 3 e 1 mg . L⁻¹ , respectivamente, ver Tabela 4.4). Depois de ser dado o comando "iniciar" eram gerados, automaticamente, diagramas da concentração de OD e da TCO dos dois reatores que estavam sendo monitorados. Simultaneamente aos diagramas de OD e TCO eram armazenados os diagramas da temperatura na memória do computador, para consulta posterior.

A Figura 4.9 é um exemplo da tela do Toxim-D, gerada no monitor do computador. A tela era composta por duas janelas e mostrava:

(1) na janela superior o perfil do OD, destacando-se o limite inferior de 1 mg . L⁻¹ e o superior de 3 mg . L⁻¹ (linhas vermelhas) e o tempo (abscissa) de aquisição de dados de OD, o qual podia ser estabelecido previamente como, neste exemplo, que é de 10 s. Uma outra informação importante era dada, ainda, nesta janela com relação ao tempo de inicio da medição, como se vê na Figura 4.9, 18:23:42 h. Observa-se, nesta mesma linha, após uma hora de medição, um cursor (barra vertical) que se deslocava a cada 10 s (valor estabelecido). No ponto onde o cursor se encontra, verifica-se que, para a curva do efluente equalizado (azul), a aeração foi desligada após alcançar o limite superior; tendo início o cálculo da TCO; para a curva do efluente industrial (verde) a aeração foi inicializada, quando a concentração de OD atingiu o limite inferior;

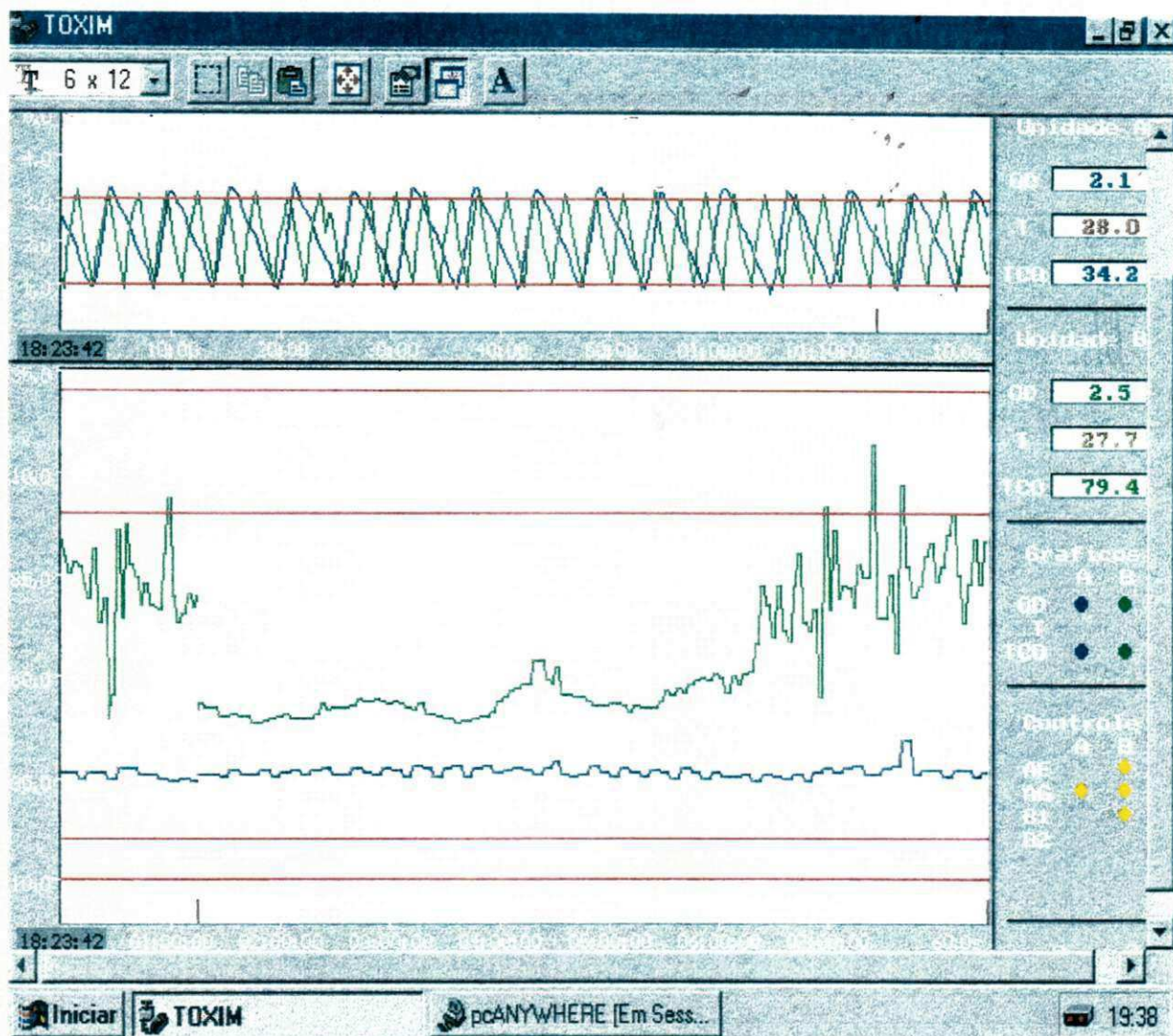


Figura 4.9 - Tela em tempo real com o Toxim-D ativo e o "pcANYWHERE" em sessão remota. O "menu" que aparece no alto refere-se ao "pcANYWHERE".

(2) a segunda janela (inferior) mostra os valores de TCO para o efluente industrial (verde) e efluente equalizado (azul). O tempo (abscissa) de aquisição dos valores de TCO podia também ser estabelecido previamente sendo, neste exemplo de 60 s. Nesta janela, eram observados quatro linhas que indicavam valores para as TCO críticas, definindo um intervalo inferior crítico e um intervalo superior crítico. O intervalo crítico inferior (provisoriamente especificado por "default" entre 10 e $20 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) quando apresentava um valor de $20 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ muito baixo, indicava uma possibilidade de toxicidade e que o valor de $10 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ extremamente baixo, indicava a probabilidade de se ter uma carga tóxica séria. Quando a TCO chegava ao nível de $20 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, era gerado um sinal de alarme que era enviado ao módulo de operação, onde presumivelmente seriam

tomadas as medidas corretivas. Quando a TCO chegava a $10 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, presumia-se que a carga tóxica era de tamanha magnitude e intensidade que se justificava um desvio imediato do afluyente para a bacia de emergência.

Da mesma forma tinha-se uma faixa superior especificada dentro do intervalo de 110 a $135 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Para facilitar o acompanhamento da evolução da concentração de OD e da TCO na tela, havia cursores (pequenas barras verticais) que se deslocavam sobre o eixo do tempo com a frequência estabelecida da amostragem ("default" = 10 s para OD e 60 s para TCO). A cada deslocamento da barra era construída a parte dos diagramas correspondente ao intervalo coberto. Quando os cursores chegavam ao fim da tela, automaticamente, surgia uma nova tela, sendo reiniciados os diagramas.

No lado direito, encontravam-se os valores momentâneos dos parâmetros: oxigênio dissolvido (OD), temperatura (T) e taxa de consumo de oxigênio (TCO) para as unidades A e B (constituídas de reatores, aeradores e microcontroladores). Logo abaixo no quadro chamado de gráficos, observa-se os parâmetros que se encontram ativos nas janelas superiores e inferiores, OD e TCO, respectivamente. A condição de funcionamento das unidades periféricas (aeração, agitação e bombas) podia ser identificada com sinal: amarelo (lâmpada ligada) significando ligado, sem sinal (lâmpada desligada) significando em repouso, no último quadro inferior do lado direito da Figura 4.10.

4.4 - TEMPERATURA.

Quanto ao ambiente do respirômetro, a temperatura não era adequada para os equipamentos (computador, monitor e microcontroladores), de modo que estes foram abrigados num ambiente com ar condicionado. Entretanto, os dois reatores de acrílico foram operados fora da sala, ao ar livre para se ter, na medida do possível, as condições ambientais dos reatores em escala real. Dessa maneira a temperatura nos reatores aumentou um pouco e se aproximou mais da temperatura real dos tanques de aeração, possibilitando uma melhor comparação entre os dois sistemas.

4.5 - OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO.

Em princípio, o respirômetro funcionava automaticamente de modo que as atividades de operação se limitavam à verificação se havia necessidade de ajuste

dos aspectos não automáticos do sistema. Os principais pontos que requeriam atenção diária eram:

1. controle da vazão nas linhas que conduziam os efluentes (Ei e Ee) e lodo de retorno (limpeza das linhas se a vazão fosse insuficiente, menos de $0,2 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$) até o poço de recepção;
2. controle da vazão recalçada pelas bombas dosadoras (ajuste do temporizador de controle da vazão);
3. limpeza da crosta formada na superfície do licor misto do reator e, escovação das paredes laterais dos reatores;
4. verificação do estado da membrana do eletrodo e,
5. copia em disquete dos dados arquivados (realizado no módulo de operação).

4.5.1 - Operação das linhas de afluentes e de lodo de retorno.

As linhas instaladas para transportar os efluentes Ei e Ee e o lodo de retorno para o poço do respirômetro eram de diâmetro suficiente para conduzir uma vazão mais que adequada. Todavia, havia um problema operacional, porque além da fase líquida também entravam a fase sólida (flocos de lodo e material particulado do efluente) e a fase gasosa (bolhas de ar) nas linhas. A introdução de sólidos ou gás obstruía as linhas, de modo que a vazão diminuía gradualmente havendo necessidade de se aplicar purgas com água pressurizada, "empurrando" o material sedimentado e o gás acumulado para fora da tubulação. Uma razão a mais para manter uma vazão grande dos efluentes Ei e Ee, era que o tempo para chegar ao respirômetro devia ser o mais curto, permitindo uma avaliação mais rápida da toxicidade.

Sob condições normais ($0,5$ a $1,0 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$) o tempo de escoamento na linha era em média de 17 minutos para o efluente industrial, para o efluente equalizado era em média de 13 minutos e para o lodo de retorno de 6 minutos. Na investigação, pelo menos uma vez por semana se fazia uma limpeza geral com água pressurizada. Também, sempre quando a vazão caía abaixo de $0,2 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ (medida com balde na saída das caixas de passagem), era aplicada uma purga preventiva.

4.5.2 - Operação das bombas dosadoras.

As vazões das bombas dosadoras eram verificadas diariamente. Quando estas vazões se desviavam da prevista, adaptava-se no computador o tempo de bombeamento para se ter a vazão prevista. Um método seguro para saber se a bomba estava bombeando a vazão apropriada era coletar o efluente dos reatores em um balde grande, durante 24 horas e medir o volume acumulado.

Evitava-se o acúmulo de sólidos nas mangueiras que transportavam os efluentes e lodo ativado para as bombas dosadoras e destas para os reatores e ainda do efluente dos reatores para o poço de descarga.

As mangueiras das bombas dosadoras eram trocadas uma vez a cada 2 (dois) meses, para evitar o rompimento destas durante os períodos de operação, quando não havia atendimento dos operadores.

4.5.3 - Limpeza do reator.

O efluente tratado na ETE da CETREL, comumente contém material oleoso que tende a flotar em suspensões aquosas como licor misto e, misturando-se com o material em suspensão, formar uma espuma de borra oleosa. Nos tanques de aeração da ETE da CETREL, a borra era descarregada continuamente porque o ponto de saída do licor misto em todos os tanques era superficial. Todavia, no reator do respirômetro, o ponto de saída do licor misto era subsuperficial, senão ter-se-ia o perigo de se descarregar licor misto com menos sólidos em suspensão do que a concentração média no reator. Sendo assim, a borra era acumulada e precisava ser removida manualmente todos os dias.

Independente do surgimento da borra superficial, era necessário escovar diariamente as paredes laterais dos reatores, para evitar o acúmulo de lodo aderido pois este lodo consumiria oxigênio e daria uma TCO "inflacionada".

Um outro problema era a presença de incrustações nas paredes dos reatores e seus acessórios, principalmente nas zonas mortas e linhas de aeração, provocada pela dureza de cálcio e magnésio, característica das águas residuárias industriais do Pólo Petroquímico de Camaçari. Mensalmente, durante a manutenção do sistema, quando então os dois reatores eram postos fora de operação, era feita a

remoção dessas incrustações quimicamente, lavando-se as paredes dos reatores com uma solução ácida.

4.5.4 - Eletrodo de oxigênio.

Um problema observado durante o trabalho experimental, era a presença de pequenas bolhas de ar, aderidas à membrana. Quando a aeração era interrompida, as bolhas ainda transferiam oxigênio para o compartimento de medição dentro do eletrodo, de modo que o sensor indicava uma concentração de oxigênio diferente daquela que realmente existia no seio do líquido. A solução deste problema foi colocar o eletrodo totalmente dentro do licor misto, com a parte da membrana virada para cima, de modo que o empuxo das bolhas causava o seu desprendimento.

A presença de material oleoso e de incrustações também afetava o desempenho do eletrodo: quando se formava uma camada oleosa e/ou de incrustações na membrana do eletrodo. Por esta razão, era necessária a inspeção diária do eletrodo, verificando se havia sinais da presença de manchas ou camada de óleo e, também, crescimento de incrustações, os quais eram removidos ou a membrana trocada.

O teste padrão para verificar a qualidade da membrana era o teste de relaxação, que consiste em transferir o eletrodo de um ambiente com uma determinada concentração de OD (por exemplo, água saturada de OD) para outro com outra concentração (por exemplo licor misto sem OD) e observar a diminuição da leitura do eletrodo com o tempo. Nesta leitura a diferença entre a concentração de OD antes e depois diminui exponencialmente.

$$OD_t = OD_1 + (OD_2 - OD_1)(1 - \exp(-k_r t_r)) \quad (1)$$

Por definição, o tempo de relaxação t_r é o tempo necessário para que a diferença de concentração antes (OD_1) e depois da transferência (OD_2) se reduza até um fator $1/e = 1/2,72 = 0,37$. Portanto:

$$t_r = 1/k_r$$

A constante de relaxação de uma membrana nova do tipo do eletrodo usado é de aproximadamente 600 a 800 h⁻¹, de maneira que o tempo de relaxação é de aproximadamente 5 s. Com o tempo, a constante diminui e quando chega a um valor na faixa de 300 a 400 h⁻¹ ($t_r = 10$ s) convém trocar a membrana.

Independente do valor da constante de relaxação, o eletrodo era calibrado diariamente, usando-se água saturada com oxigênio ou o ar. Em ambos os casos, era importante que a temperatura de calibração do eletrodo fosse aproximadamente igual à temperatura média do licor misto nos reatores do respirômetro.

4.5.5 - Resumo da operação.

Levando-se em consideração os aspectos discutidos acima e a experiência obtida durante a investigação experimental, sugere-se o seguinte roteiro para os procedimentos operacionais do respirômetro, particularmente no caso dos efluentes da ETE da CETREL (para outros casos, com seus problemas específicos, o procedimento deve ser adaptado).

✓ Rotina para manutenção diária:

- verificação geral do hardware que compõe o sistema;
- ligar o monitor;
- observação na tela do computador dos diagramas de OD e TCO apresentadas nas janelas;
- fazer cópia dos arquivos anteriores;
- parar o "software";
- fazer limpeza dos reatores;
- calibrar o eletrodo de OD;
- verificar as vazões das bombas;
- iniciar o "software" Toxim-D;
- checar possíveis obstruções nas linhas de sucção e recalque das bombas dosadoras;
- checar as vazões nas linhas de chegada de efluentes e lodo de retorno no poço de recepção;
- fazer coleta dos afluentes ao sistema, para análises de monitoramento e laboratórios;
- lubrificar as mangueira de silicone das bombas dosadoras com vaselina boa;
- preparar gráfico no computador utilizando p. ex. planilha do excel.

4.6 - PARÂMETROS ANALISADOS E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.

Durante a fase de operação do respirômetro foram realizados alguns ensaios de laboratório, visando obter informações sobre a reciprocidade dos reatores em escala de bancada (respirômetro) com o TA-3 em escala real, e correlacionar os valores da TCO com os da DQO do afluente no sistema experimental. As análises feitas no Laboratório Central da ETE da CETREL, foram realizadas conforme os procedimentos do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19ª ed., (APHA, et al., 1995). Foram realizados testes da DQO da fase líquida do licor misto e dos efluentes E_i e E_e , da concentração de sólidos em suspensão totais (SST) e voláteis (SSV), de oxigênio dissolvido (OD) e da temperatura dos efluentes E_i e E_e .

4.7 - ESTIMATIVA DA TCO MÁXIMA QUE PODE SER DETERMINADA.

A manutenção da capacidade de aeração era importante para que houvesse condições de se determinar as TCO altas que, por vezes, apresentavam-se no reator tratando efluente industrial. Para se ter uma idéia se a capacidade de aeração nos reatores era adequada adotou-se o seguinte procedimento:

(1) sabendo-se o valor da TCO no reator e, mantendo-se a alimentação normal, aplicava-se aeração sem interrupções, por exemplo, através de um aumento temporário do limite superior da concentração de OD para um valor que não poderia ser atingido (p. ex. $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Nesse caso, a aeração era constante e se estabelecia um OD de equilíbrio, compatível com a TCO, a partir da seguinte equação:

$$TCO_{cte} = k_{la} (OD_s - OD_{eq}) \quad \text{ou} \quad k_{la} = TCO_{cte} / k_{la} (OD_s - OD_{eq}) \quad (1)$$

(2) no caso de se ter $TCO_{máx}$ o valor de OD não chega a atingir o valor superior ao limite superior normal ($OD = 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), então:

$$TCO_{máx} = k_{la} (OD_s - OD_{sup}) \quad (2)$$

(3) dividindo-se as equações 1 e 2, chega-se a expressão:

$$TCO_{máx} = TCO_{cte} \cdot (OD_s - OD_{sup}) / (OD_s - OD_{eq}) \quad (3)$$

Onde:

k_{la} - constante de transferência;

OD_s - concentração de saturação de OD ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

OD_{sup} - concentração de OD do limite superior ($mg \cdot L^{-1}$) e,

OD_{eq} - concentração de equilíbrio de OD ($mg \cdot L^{-1}$).

Exemplo: Mantendo-se a operação normal das unidades do sistema, aumentava-se o limite superior de 3 para $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, embora sabendo-se que a concentração de saturação de OD era de $7,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e que, portanto, o limite não podia ser atingido. Nestas condições, aplica-se aeração contínua nos reatores, estabelecendo um valor constante de OD compatível com a Equação (1). Supondo que a concentração de OD fosse estabelecida em um valor constante de $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, e feita esta constatação, o limite superior de OD é colocado novamente em $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, o que provocava a interrupção da aeração (OD acima do limite superior). Quando a concentração de OD se tornava inferior ao valor do limite ($3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), o respirômetro iniciava a rotina de calcular a TCO. Lia-se, então, o valor obtido pelo aparelho, por exemplo, $30 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Portanto, pode ser concluído que, para uma de $TCO_{cte} = 30 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, irá se estabelecer uma concentração de $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ se a aeração for contínua. Nestas condições calcula-se, pela aplicação da Equação (3), que a aeração é incapaz de atingir um valor de $OD_{sup} = 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ se a TCO for superior a:

$$\begin{aligned} TCO_{m\acute{a}x} &= TCO_{cte} * (OD_s - OD_{sup}) / (OD_s - OD_{eq}) \\ &= 30 * (7,5 - 3) / (7,5 - 6) = 90 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \end{aligned}$$

Portanto, sob as condições especificadas no exemplo seria impossível medir valores da TCO superiores a $90 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Para poder medir tais taxas seria necessário que se aumentasse a capacidade de aeração ou então que se diminuísse o valor do limite superior. Assim, no exemplo anterior, se o limite superior fosse baixado para $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, então o valor de $TCO_{m\acute{a}x}$ aumentaria para $30 * (7,5 - 2) / (7,5 - 6) = 110 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Todavia esta diminuição não é desejável, porque assim o limite superior se aproxima do limite inferior: sendo aconselhável, no entanto, que se mantenha, pelo menos, uma diferença de $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para minimizar erros experimentais.

4.8 – PROBLEMAS E SOLUÇÕES.

Além da operação diária havia um programa de manutenção preventiva que visava manter a estabilidade operacional do respirômetro, através de regulágens, adaptações, consertos e substituições de peças. A partir da experiência vivida na

ETE da CETREL, foi elaborada uma lista de problemas e suas possíveis soluções que relaciona os problemas operacionais que poderiam se apresentar, suas possíveis causas, checagem e soluções, conforme Tabela 4.5. A lista de problemas e soluções apresentada não pretende ser completa, mas reúne todos os problemas levantados durante o período da pesquisa.

Tabela 4.5 - Lista preliminar de: problemas, causas, verificação e possíveis soluções.

PROBLEMA	CAUSA	CHECAGEM	SOLUÇÃO
REATOR:			
SST diferem do TA-3.	Erro na vazão de lodo ativo. Mangueira da bomba danificada.	Vazões das bombas. Mangueiras.	Ajustar as vazões. Trocar a mangueira.
Camada grossa de espuma.	Agentes surfactantes no Ei.	Observar espuma no TA-3.	Adicionar antiespumante ou paciência.
Agitação defeituosa.	Problemas com a palheta. Escovas de carvão terminou.	Fixação do eixo e palheta. Testar com outra unidade.	Fixar peça solta. Substituir as escovas e/ou motor.
Efluente não verte p/TA-3.	Afluente não chega as unidades. Mangueira estragada.	Entupimento nas linhas. Medir as vazões.	Desobstruir as linhas. Substituir mangueira.
Incrustações.	Características da água residuária.	Verificar a formação de incrustações.	Remoção da incrustação com ácido.
BOMBA DOSADORA:			
Bomba não recalca.	Mangueira estragada, furada ou solta. Bombas desligadas. Motor quebrado.	Inspecionar bomba. Inspecionar mangueira. Tela do computador. Verificar motor.	Trocar ou tencionar as mangueiras. Acionar as bombas. Trocar motor.
Bomba não liga.	Escovas gastas. Motor queimado.	Verificar escovas.	Substituição das escovas /ou motor.
Bomba não desliga.	Fração parada não definida.	Verificar valores residentes.	Definir fração parada.
Vazão sem controle.	Entupimento na mangueira.	Inspecionar mangueira.	Remover lodo na linha. Tencionar a mangueira.
Não há afluente.	Entupimento na linha. Presença de ar nas linhas.	Nível de efluente e de lodo no poço de recepção.	Desentupir linhas com água pressurizada.
Vazão errada.	Fração de funcionamento errada.	Vazão e cálculo da fração.	Correção do funcionamento.
LEITURA de OD:			
Não consegue calibrar.	Membrana velha, mal colocada, furada ou suja. Calibração mal procedida.	Verificar eletrodo de OD. Diagrama da TCO. Verificar "display" de OD.	Limpar ou trocar membrana. Recalibrar o eletrodo.
Não chega ao limite superior.	Aeração insuficiente. TCO elevada ou redução da constante de transferência.	Verificar pedras porosas. Janela da TCO. Características do Ei.	Trocar pedras. Aumentar a aeração.
Curva de OD sem linearidade.	Ondas de carga orgânica. Eletrodo mal colocado. Agitação defeituosa. Bolhas de oxigênio no eletrodo.	Verificar a DQO. Verificar posição eletrodo. Verificar o visor de OD. Verificar sistema de agitação.	Aumentar a aeração. Colocar eletrodo p/cima. Calibrar o eletrodo. Substituir a agitação.
Não chega ao limite inferior.	Indícios de toxicidade. Tempo entre os limites maior que 5 min.	Verificar o eletrodo. Checar a DQO do afluente. Janela de OD. Janela da TCO.	Calibrar o eletrodo; se persistir "Tocar Alarme". Diminuir diferença entre os limites.
Aeração não liga.	Aerador queimado.	Odor de queimado do motor. Tela do computador.	Trocar aerador.
Perfil de OD irregular na subida ou na entrada da aeração.	Agitação insuficiente. Aderência de bolhas de ar na membrana do eletrodo.	Verificação da palheta do agitador. Posição do eletrodo.	Fixar palheta ou trocar o agitador. Corrigir posição do eletrodo.
Reaeração passa muito além do limite superior.	Aeração excessiva.	Janela do OD. Visor de OD.	Diminuir aeração.
OD passa do limite.	Resposta lenta do eletrodo.	Janela e visor de OD.	Trocar membrana do eletrodo.

5 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.

5.1 - INTRODUÇÃO

O respirômetro, equipado com o "software" Toxim-D, descrito no capítulo anterior, foi operado na ETE da CETREL durante 240 dias. Os dois reatores do respirômetro foram alimentados com efluentes do Pólo Petroquímico de Camaçari, sendo que um reator recebia o efluente industrial bruto (Ei) e outro o efluente equalizado (Ee). Nos dois casos, foram aplicados o mesmo tempo de detenção do líquido ($1,5 \text{ dia}^{-1}$) e taxa de recirculação de lodo de excesso de (0,6) semelhante ao reator em escala real da ETE da CETREL. O respirômetro foi operado para determinar a TCO nos dois reatores, usando-se o método semi-contínuo durante 24 horas por dia. O computador que armazenava os resultados, estava ligado com o centro de controle operacional da ETE (distante cerca de 300 m), podendo-se dali, em qualquer momento, observar a TCO nos dois reatores durante qualquer período. Paralelamente, determinou-se também a temperatura do licor misto nos dois reatores do respirômetro e, em algumas campanhas, a DQO foi correlacionada à TCO dos efluentes Ee e Ei.

As curvas obtidas dos respirogramas, destacadas pela cor "azul" e "vermelha" representam respectivamente as informações do reator 1 recebendo Ee e do reator 2 recebendo Ei.

5.2 - RESPOSTA DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO

A Figura 5.1 mostra um diagrama típico da variação da concentração de OD com o tempo. Esse diagrama aparece na parte superior da tela do computador sendo gerado pelo Toxim-D e, também, arquivado no disco rígido. Na Figura 5.1, cada marca de medição (a pequena esfera) representa, separadamente, intervalos de tempo de 10 segundos. Observou-se que, em geral, devido à relaxação (inércia) do eletrodo de OD, o valor máximo lido de OD é maior que o limite superior estipulado de $3 \text{ mg OD} \cdot \text{L}^{-1}$. Da mesma maneira, a concentração mínima observada

era menor que o limite inferior. Estas discrepâncias se deviam à lenta resposta do eletrodo e não podiam ser evitadas. Todavia, a relaxação não prejudicava a validade das determinações: para realizar os cálculos da TCO pelo método semi-contínuo, o Toxim-D só considera os valores da concentração de OD a partir do momento que a leitura se tornava menor que o limite superior (normalmente $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) até o momento que a concentração de OD se tornava imediatamente maior que o valor do limite inferior (normalmente $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

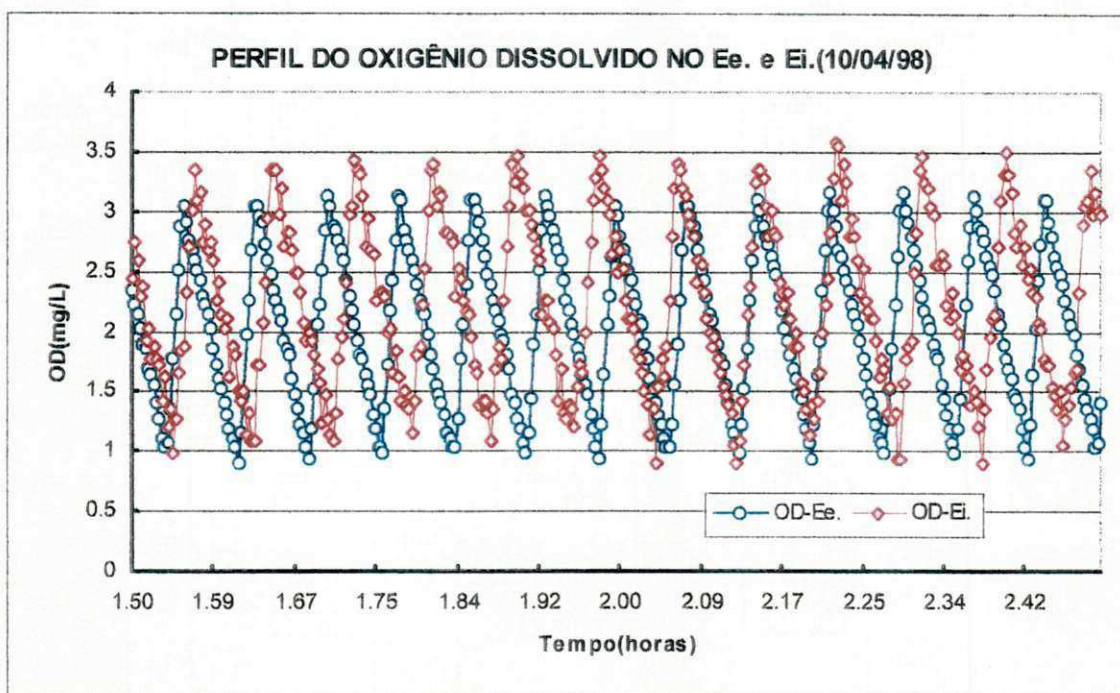


Figura 5.1 – Respirograma demonstrando os perfis típicos da variação de OD com o tempo. Observa-se o efeito da relaxação (inércia) do eletrodo de OD.

Um caso especial de medição de OD é observado na Figura 5.2: se, por alguma razão, a TCO se tornava muito pequena, o tempo de OD cair do limite superior para o inferior demorava muito e, conseqüentemente, o número de valores de TCO calculados por hora se tornava pequeno, o que prejudicava a rapidez de resposta em caso de toxicidade. Por esta razão, o Toxim-D limitava o período de interrupção de aeração a 5 minutos (um valor residente que podia ser modificado). Portanto, se depois de 5 minutos a concentração de OD ainda fosse maior que o limite inferior então, o Toxim-D interrompia o ciclo, calculava a TCO nos 5 minutos e iniciava a aeração até atingir novamente o limite superior (curva vermelha à

esquerda do respirograma). Nas condições de "default" para se levar 5 minutos para a concentração de OD diminuir de $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, então a TCO seria de $2/5 = 0,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ou $24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Em condições normais na ETE da CETREL, a TCO nos tanques de aeração estava acima deste valor de modo que, geralmente se precisava de menos que 5 minutos para que a concentração de OD diminuísse de $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

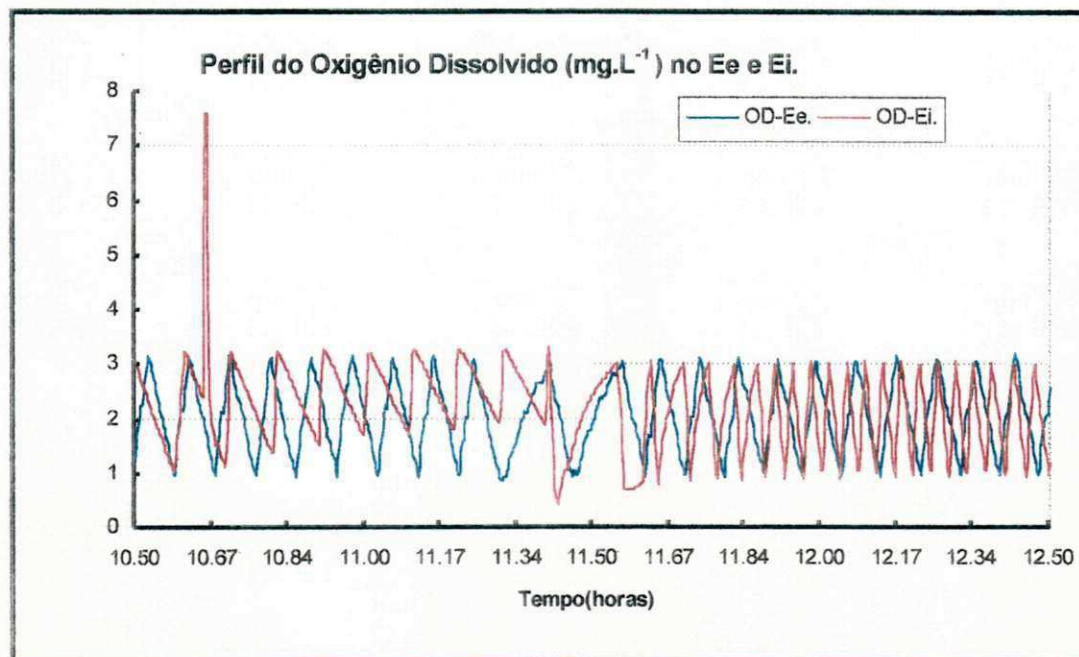


Figura 5.2 – Respirograma demonstrando os perfis da variação de OD com o tempo: (curvas após 11:67h) com menos que 5 minutos para diminuir do limite superior ao inferior e (Curvas antes de 11:67) com tempo de mais de 5 minutos.

5.3 – DETERMINAÇÃO DA TCO SOB CONDIÇÕES NORMAIS DE FUNCIONAMENTO.

O Toxim-D gerava os diagramas de OD automaticamente, a partir dos perfis de OD em função do tempo. Como exemplos de diagramas da TCO num dia de funcionamento normal do respirômetro usado nesta investigação, apresentam-se as Figuras 5.3 até 5.5 que mostram perfis típicos dos valores das TCO nos reatores 1 (efluente equalizado) e 2 (efluente industrial). As curvas típicas dos valores da TCO são apresentadas em função do tempo. Durante o período de setembro de 1997 a abril de 1998 foram gerados 240 respirogramas, destes, 133 foram obtidos sem apresentar nenhum problema de ordem operacional.

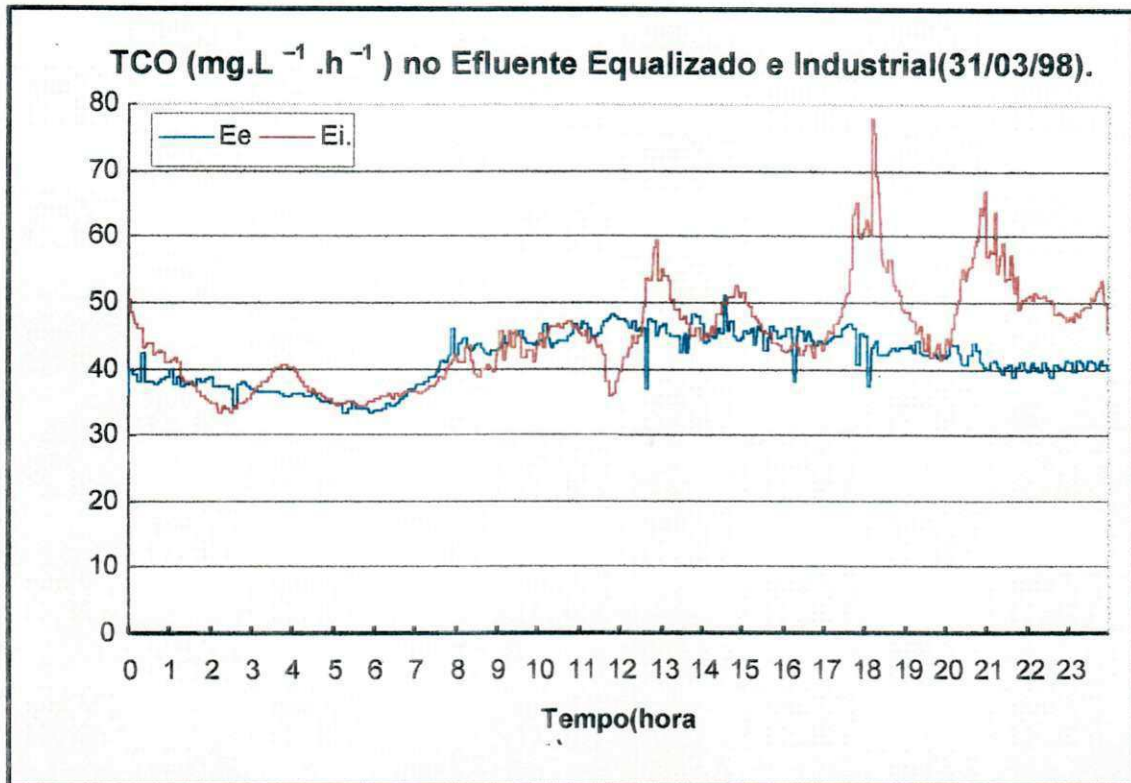


Figura 5.3 – Respirograma mostrando o perfil típico da TCO com o tempo, nos reatores com efluente equalizado (Ee) curva azul e com efluente industrial bruto (Ei) curva vermelha com pequenos picos de TCO no (Ei).

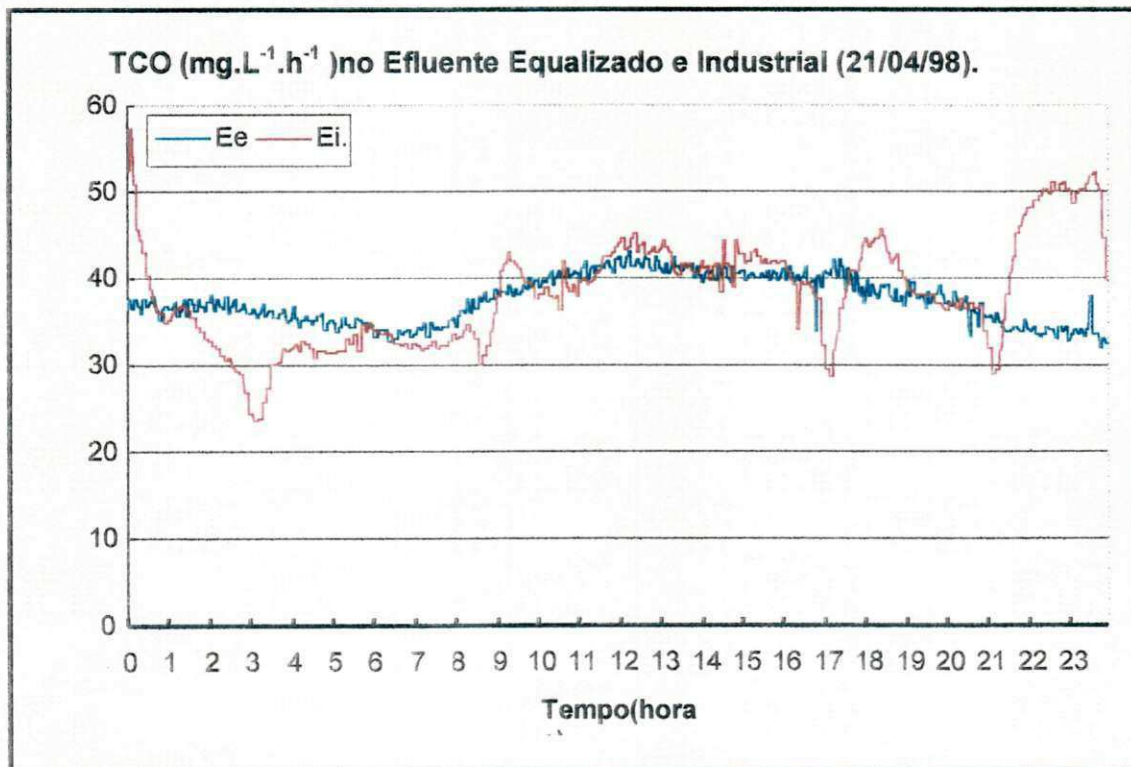


Figura 5.4 – Respirograma mostrando o perfil típico da TCO com o tempo, nos reatores com efluente equalizado (Ee) e com efluente industrial (Ei).

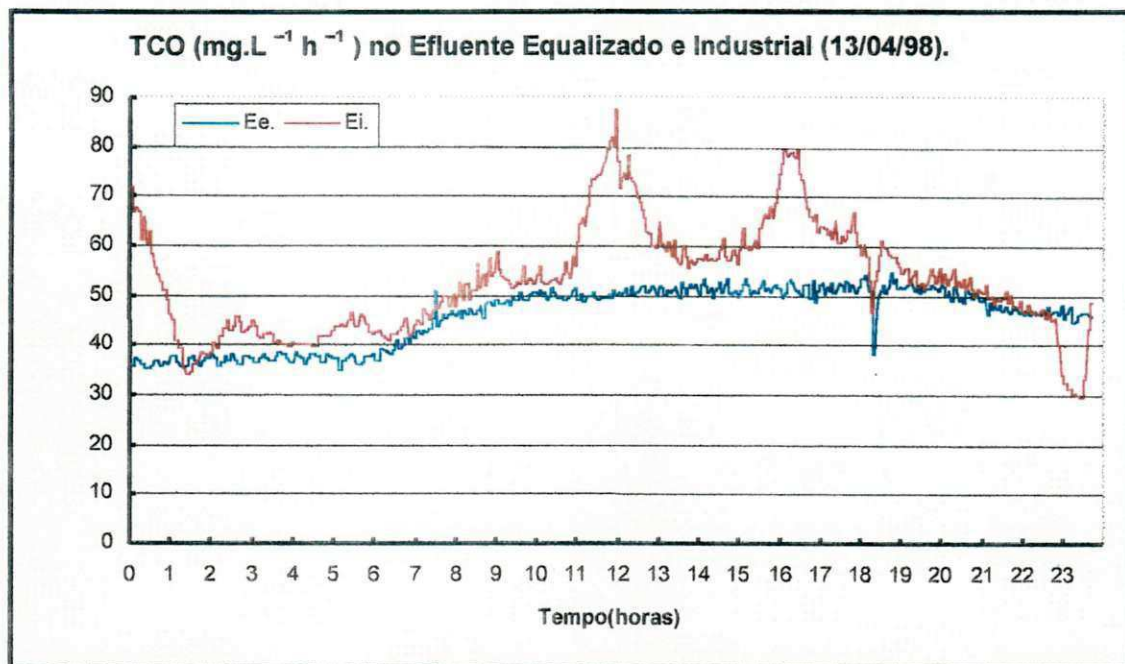


Figura 5.5 - Respirograma mostrando o perfil típico da TCO com o tempo, nos reatores com efluente equalizado (Ee) e com efluente industrial (Ei).

As Figuras 5.3 a 5.5 representam uma amostra do perfil típico da variação da TCO na ETE da CETREL, analogamente, a maioria dos outros respirogramas refletem este mesmo perfil, não sendo necessário apresentar neste trabalho os demais respirogramas gerados durante toda a fase experimental da pesquisa.

A partir dos respirogramas da TCO obtidos, justificam-se os seguintes comentários genéricos:

(1) há uma tendência de variação cíclica da TCO para os dois efluentes em função do tempo: normalmente era observado um mínimo por volta de 06:00-08:00 h e um máximo por volta das 14:00 - 18:00 h, tendo-se valores médios entre um mínimo de 35 mg . L⁻¹ h⁻¹ e um máximo de 45 mg . L⁻¹ h⁻¹;

(2) a variação da TCO com o tempo era maior quando se usava o efluente industrial e não havia uma clara tendência para um comportamento senoidal. As variações eram devidas às repentinas mudanças da carga orgânica aplicada que resultavam em flutuações correspondentes no valor da TCO. Outra possibilidade poderia ser a presença de condições desfavoráveis no efluente industrial como, por exemplo, uma temperatura muito elevada ou um valor de pH extremo ou ainda a presença de substâncias tóxicas em concentrações não toleradas pelos microrganismos;

(3) a TCO média nos dois reatores era aproximadamente igual, significando que: (a) não havia remoção de material orgânico na bacia de equalização (senão a TCO média do efluente equalizado seria menor que a TCO média do efluente bruto) e (b) a presença de eventuais cargas tóxicas no efluente industrial tinham só um efeito transitório sobre a atividade de lodo (senão a TCO média no reator com Ei seria menor que a do reator com Ee).

5.4 - RELAÇÃO DA TCO COM A TEMPERATURA.

Graficamente, a temperatura do conteúdo dos reatores também exibiu uma variação senoidal como pode ser observada nas Figuras 5.6.e 5.7 que mostram, respectivamente, o comportamento da variação da temperatura para o efluente equalizado e industrial. Foi verificado para a temperatura um mínimo de 29 °C e um máximo de 32 °C, aproximadamente. Nas mesmas figuras, pode-se ainda observar a TCO medida no mesmo período. Os respirogramas mostram que, no caso do efluente equalizado, havia uma boa correlação entre a temperatura e a TCO. As variações da TCO (aumento ou diminuição) correspondiam diretamente com as variações da temperatura. Essa correlação não era observada no reator com Ei. No caso do efluente industrial havia interferência de outros fatores na TCO.

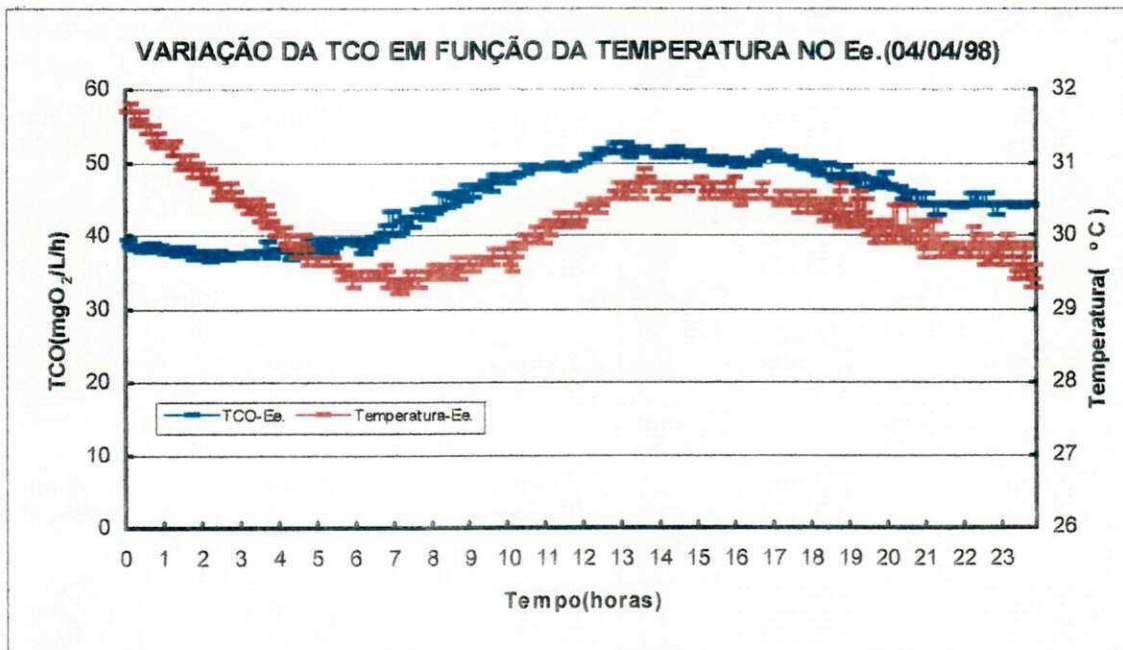


Figura 5.6 – Respirograma apresentando simultaneamente os valores da temperatura e da TCO do reator com Ee.

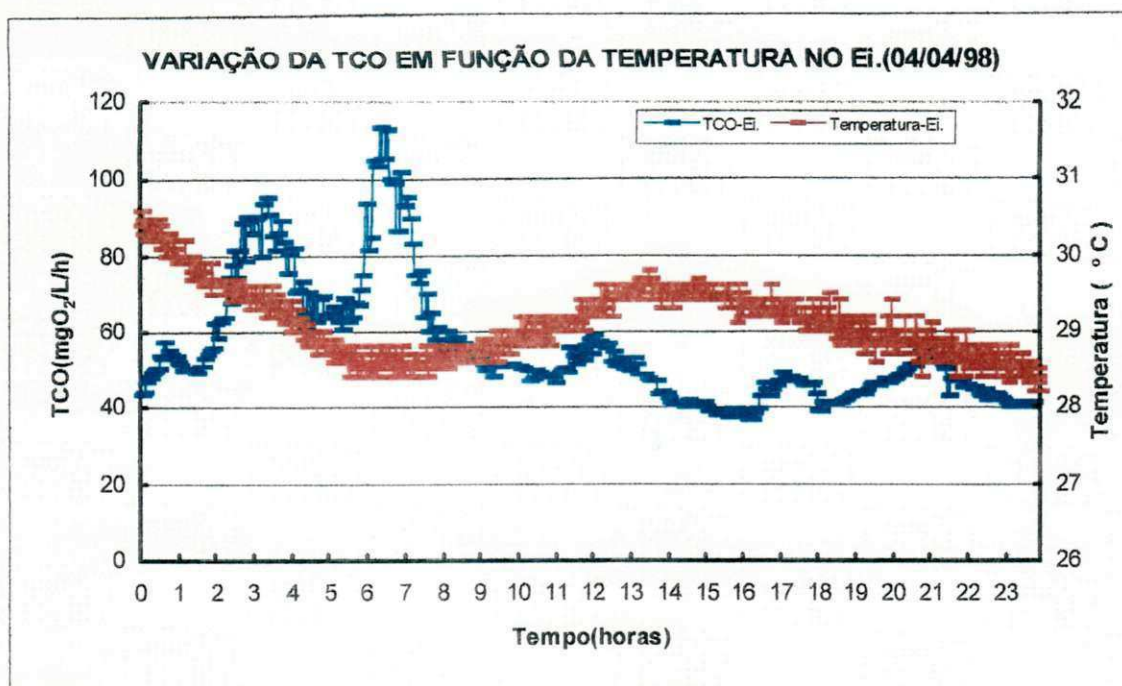


Figura 5.7 – Respirograma apresentando simultaneamente os valores da temperatura e da TCO do reator com Ei.

5.5 - RELAÇÃO DA TCO COM A DQO.

Para avaliar se existia uma relação entre as cargas orgânicas momentâneas, aplicadas nos reatores do respirômetro, e os perfis da TCO, os valores da DQO dos efluentes industrial e equalizado foram determinadas em função do tempo. Na maior parte destas determinações ou campanhas foram realizadas amostragens para determinação da DQO de uma em uma hora, dos efluentes em estudo. A Tabela 5.1 apresenta os resultados de DQO de três campanhas, dos efluentes Ee e Ei. As Figuras 5.8 até 5.10 mostram o comportamento da DQO respectivamente das campanhas realizadas nos dias 28/11/97, 03 e 04/04/98, nestas figuras se encontram os valores da TCO onde se nota, claramente, que há uma relação entre a concentração da DQO e a TCO, embora esta relação não seja linear.

Tabela 5.1 - Resultados das análises de DQO ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) para os dias de campanha dos efluentes em estudo.

Dias	28/11/97		03/04/98		04/04/98	
Hora	Ee.	Ei.	Ee.	Ei.	Ee.	Ei.
1	ND	ND	1500	1920	1896	2390
2	1550	1683	1587	1340	2013	4350
3	ND	ND	1723	1100	1917	4330
4	1593	1457	1607	1000	2033	3990
5	ND	ND	1520	1730	2156	3820
6	1550	743	1533	1910	2190	6820
7	ND	ND	1560	1940	2220	5320
8	1513	843	1517	1100	2645	2065
9	ND	ND	1473	1570	2625	2050
10	1373	2720	1643	1630	2700	1700
11	ND	ND	1497	1150	2675	2275
12	1410	1723	1457	5410	2495	1660
13	ND	ND	1450	5590	2785	1700
14	1433	1837	1610	1880	2785	1580
15	ND	ND	1597	1920	3000	1555
16	1600	2167	1623	5270	2525	1215
17	ND	ND	1560	5460	2460	1935
18	1427	1433	1580	1430	2270	1630
19	ND	ND	1530	1410	2125	1990
20	1410	1430	1620	2000	2010	2250
21	ND	ND	1613	2300	2260	1905
22	1433	4227	1907	2060	2210	1880
23	ND	ND	1897	1760	2260	1695
24	ND	2660	1810	2350	2230	1865
Média	1481	1910	1601	2301	2354	2582

ND – Não Determinado

Essa relação é indicativa que um dos fatores que influenciava na determinação da TCO era a DQO do afluente dos reatores. Essa influência era esperada, uma vez que mais material orgânico significa uma intensificação do metabolismo que, por sua vez, acelera o consumo de oxigênio.

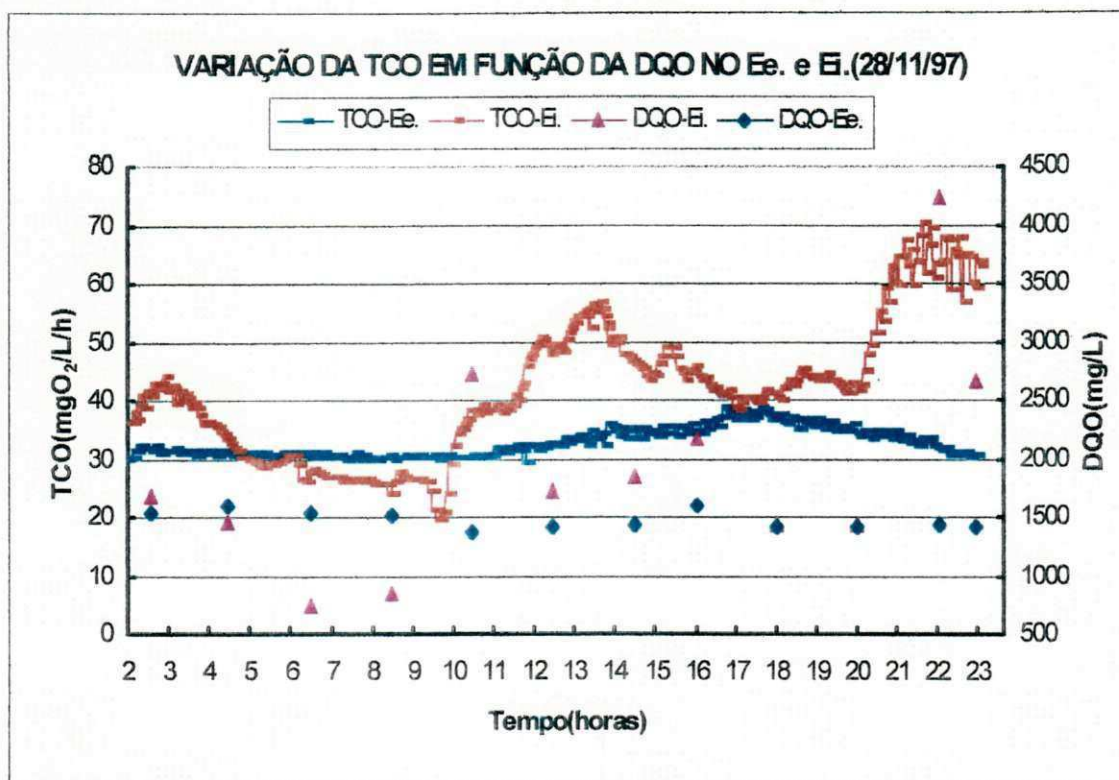


Figura 5.8 - Respirograma mostrando simultaneamente os valores de TCO e da DQO nos efluentes em estudo na campanha do dia 28/11/97.

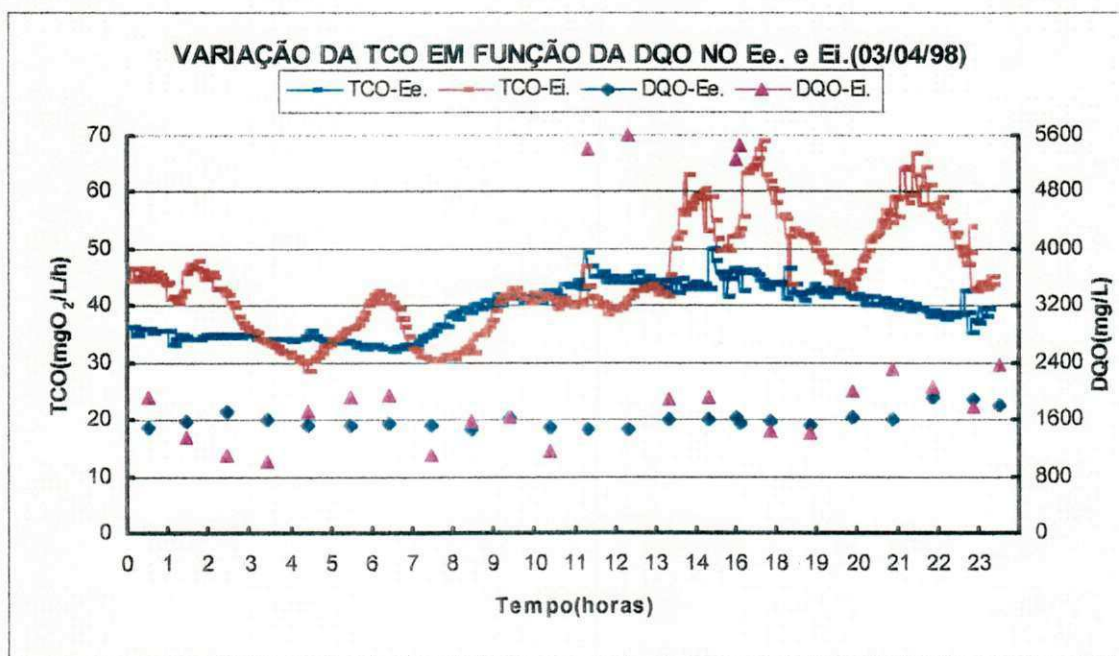


Figura 5.9 - Respirograma mostrando simultaneamente os valores de TCO e da DQO nos efluentes em estudo na campanha do dia 03/04/98.

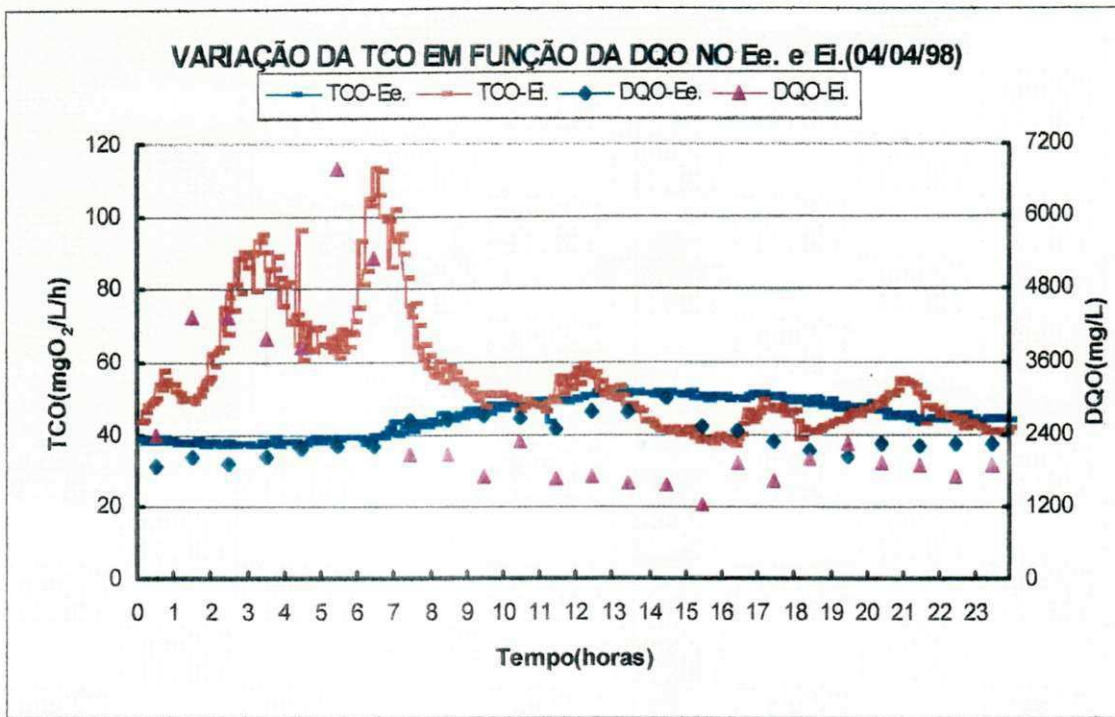


Figura 5.10 – Respirograma mostrando simultaneamente os valores de TCO e da DQO nos efluentes em estudo na campanha do dia 04/04/98.

5.6 - INDÍCIOS DE TOXICIDADE NOS EFLUENTES.

A investigação experimental teve como objetivo principal: (1) verificar se o respirômetro, na prática, detectaria cargas tóxicas presentes em efluentes, no caso, de indústrias da petroquímica. Na CETREL, embora o controle da qualidade dos efluentes das indústrias do Pólo Petroquímico seja bastante rígido, acidentes que resultam em cargas tóxicas podem ocorrer, pondo em perigo o sistema de lodo ativado. Durante o período experimental, houve alguns casos de redução temporária da eficiência do tratamento devido à toxicidade do afluente (efluentes do Pólo) mas, em nenhum momento a estabilidade operacional do sistema esteve em perigo. Por outro lado não foi registrado nenhum acidente que tivesse uma duração de mais de 1 (um) dia. O acidente de maior gravidade se deu no período de 16 a 22 de setembro de 1997. Este acidente e outro de menor gravidade são relatados a seguir:

✓ 1º Caso :

Coincidentemente na época do primeiro acidente (setembro de 1998) o respirômetro operava apenas com o reator que recebia o efluente industrial - Ei, já

que um dos dois eletrodos estava fora de operação. Nas Figuras 5.11 e 5.12 pode-se observar os respirogramas que, neste caso do acidente, foram chamados de toxogramas. Na Figura 5.11 os quatro toxogramas são referentes ao Ee dos dias 16, 17, 18 e 22. No dia 16 de setembro a TCO do reator que recebia o efluente Ee era normal, média de $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ com uma queda no final do expediente, nos dias 17 e 18 a TCO continuava a cair em média de 40 para $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Resolveu-se, portanto, fazer a monitoração do efluente industrial (Ei) nos quais foram gerados os toxogramas da Figura 5.12, os três toxogramas referentes ao Ei desta figura correspondem aos dias 19, 20 e 21 de setembro. No dia 19 de setembro a TCO do Ei era normal com variações entre os valores de 35 a $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. No dia 20 a TCO era atípica no reator com Ei, apresentando valores em torno de $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (respirograma marrom), caindo para valores menores que $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ durante várias horas no dia 21 (respirograma preto), o que resultou numa situação de alerta na ETE.

No dia 22 de setembro, após monitoramento do Ei, o reator R₁ foi posto em operação recebendo o efluente equalizado. Todavia, o respirograma do dia 22 mostrou um comportamento normal (respirograma verde da Figura 5.11) com a TCO na faixa de 35 a $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ para o Ee. Portanto, embora se caracterizasse a entrada de uma carga tóxica que chegou a reduzir drasticamente a TCO, ou seja, a atividade biológica do lodo, provocando aumento da DQO no efluente tratado final, a quantidade de material tóxico foi insuficiente para causar instabilidade operacional no sistema em escala real que trata o efluente equalizado, devido à amortização da bacia de equalização.

Embora a carga tóxica não tenha sido suficiente para causar um colapso do sistema de tratamento, a análise do diagrama dos valores da DQO do afluente e do efluente da ETE da CETREL, Figura 5.13, mostra claramente que houve uma redução transitória na eficiência do tratamento, durante o período de entrada das substâncias tóxicas (principalmente 1,2-diclorobenzeno e 2-etilhexila). A DQO do efluente do sistema que normalmente se situa em torno dos $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ aumentou para valores em torno de $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ nos dias 16, 17, 18 e 19 de setembro, voltando depois a cair para valores na faixa normal de $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

RESULTADO DE ANÁLISE CROMATOGRÁFICA - AUTOMONITORAMENTO

SETEMBRO de 1997.

PONTO DE AMOSTRAGEM: EI

	SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS VOLÁTEIS																															MÉDIA	MÁX	MÍN						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31									
ACRILONITRILA	0,077	ND	0,164	0,391	0,099	0,122	0,025	0,117	0,166	0,493	0,033	0,123	0,148	0,134	0,376	0,244	0,086	0,160	0,219	0,166	0,077	0,482	0,320	0,882	0,074	0,066	ND	0,147	0,071	0,023	0,040	0,178	0,882	0,000						
BENZENO	0,381	0,424	0,391	0,648	0,476	0,466	0,448	0,448	0,646	3,680	0,834	0,864	0,646	0,092	3,182	0,243	0,246	0,607	0,116	0,617	0,618	0,436	0,269	0,884	0,663	0,404	0,573	3,094	0,984	0,397	0,451	0,728	3,680	0,092						
DCM	0,442	0,498	0,446	0,91	3,209	4,623	0,209	0,180	0,246	0,646	0,174	0,118	0,292	0,261	0,201	0,227	0,190	0,208	0,212	0,146	0,110	0,106	0,903	0,601	0,399	0,089	0,103	0,609	0,066	0,140	0,128	0,632	4,623	0,066						
CLORETO DE VINILA	0,106	0,137	0,144	0,496	0,399	0,126	0,106	0,038	0,177	0,313	0,192	0,231	0,019	0,246	ND	0,243	0,626	0,668	0,403	0,384	2,246	0,486	2,266	2,217	2,392	6,669	0,633	0,608	0,394	0,328	0,403	0,767	6,669	0,000						
CLOROBENZENO	0,011	0,062	0,063	0,048	0,092	0,017	0,010	0,006	0,010	0,018	0,038	0,027	0,012	0,006	0,078	ND	0,020	0,030	0,020	0,020	0,016	0,004	0,023	0,041	0,024	0,033	0,071	0,017	ND	ND	ND	0,027	0,063	0,004						
CLOROFÓRMO	0,068	0,066	0,037	0,036	0,037	0,032	0,021	0,020	0,046	0,076	0,129	0,799	0,046	0,036	0,187	0,022	0,129	0,186	0,394	0,121	0,121	0,040	0,027	0,028	0,109	0,033	0,027	0,049	0,094	0,124	0,142	0,106	0,799	0,020						
1,2-DICLORETANO	0,737	0,326	0,226	0,26	0,634	0,132	0,990	0,646	0,304	0,420	1,221	6,196	0,466	0,216	0,402	0,809	1,662	1,148	2,776	2,278	2,861	0,210	0,264	0,284	0,668	0,267	0,680	1,196	1,693	1,666	1,841	1,068	6,196	0,210						
1,2-DICLORETO (CT)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,102	0,074	0,088	0,016	ND	ND	ND	ND	ND	0,093	0,081	0,043	ND	0,063	0,063	0,064	0,016	ND	ND	ND	ND	ND	0,022	0,102	0,000						
ETILBENZENO	0,006	0,016	0,019	0,033	0,064	0,014	0,023	0,006	0,028	0,342	0,092	0,066	0,063	0,010	0,223	0,046	0,010	0,072	0,017	0,010	0,010	0,010	0,068	0,068	0,010	0,064	0,081	0,024	0,030	0,171	0,068	0,056	0,342	0,000						
TETRACLOROETO de CARBONO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,047	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,002	0,047	0,000						
TETRACLOROETENO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,024	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,006	ND	ND	0,001	0,024	0,000				
TOLUENO	0,026	0,619	0,608	0,786	1,041	0,239	0,268	0,181	0,438	1,470	0,724	0,608	0,474	0,227	2,320	0,317	0,237	0,409	0,002	0,346	0,766	0,616	0,441	0,822	0,684	0,771	1,169	2,608	0,628	0,902	0,710	0,660	2,608	0,002						
1,2,4 - TM BENZENO	ND	0,116	0,087	0,068	0,127	0,123	0,168	0,026	0,282	ND	ND	ND	ND	ND	0,162	1,069	0,606	0,020	ND	ND	ND	ND	ND	0,012	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,092	1,069	0,000						
1,2,3 - TCIBENZENO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,000	0,000	0,000					
1,1,2- TRICLOROETANO	0,029	0,041	0,049	0,063	0,046	0,016	0,024	0,019	0,034	0,121	0,064	0,093	0,033	0,019	0,128	0,013	0,024	0,062	0,011	0,040	0,042	0,033	0,037	0,047	0,050	0,036	0,037	0,037	0,037	0,031	0,037	0,038	0,042	0,128	0,000					
1,1,1 - TRICLOROETANO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,000	0,000	0,000					
1,2 - DICLORO BENZENO	0,226	0,462	0,806	0,297	0,328	0,092	0,081	0,063	0,136	0,282	0,246	0,324	0,160	0,186	0,528	2,612	1,068	0,663	0,103	0,410	0,464	0,222	0,273	0,686	0,292	0,384	0,367	0,418	0,172	0,217	0,216	0,400	2,612	0,063						
1,4 - DICLORO BENZENO	0,004	0,006	0,009	0,006	0,006	0,003	0,002	0,001	0,003	0,002	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,012	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,007	0,011	0,006	0,002	0,003	0,003	0,012	0,000						
O-XILENO	0,004	0,01	0,012	0,039	0,031	0,011	0,034	0,017	0,022	0,406	0,430	0,113	0,001	0,061	0,103	0,134	0,039	0,088	0,012	1,040	0,067	0,070	0,064	0,019	0,033	0,028	0,062	0,076	0,041	0,041	0,042	0,102	1,040	0,001						
P-XILENO	0,008	0,026	0,033	0,07	0,07	0,031	0,064	0,031	0,062	0,313	0,980	0,226	0,084	0,042	0,284	0,106	0,044	0,064	0,023	0,057	0,060	0,066	0,034	0,089	0,089	0,084	0,184	0,220	0,078	0,104	0,116	0,118	0,980	0,023						
ESTRENO	ND	0,019	0,009	0,062	0,077	0,012	0,046	0,026	0,066	0,497	0,098	0,036	0,026	ND	0,290	0,123	0,028	0,192	0,003	0,086	0,086	0,019	0,036	0,062	0,096	0,066	0,092	0,064	0,022	0,031	0,036	0,073	0,497	0,003						
SEMI-VOLÁTEIS *	1..4		5-9					10-12					13-16					17..19					20-23					24-26					27..31					MÉDIA	MÁX	MÍN
ACENAFTENO	0,001		ND					ND					ND					ND					0,002					ND					0,000	0,002	0,000					
ACENAFTILENO	ND		ND					ND					0,013					ND					ND					ND					0,001	0,013	0,013					
ANTRACENO	0,001		0,002					ND					ND					0,001					ND					0,001					0,001	0,002	0,001					
BENZO(a)ANTRACENO	ND		0,001					ND					0,001					0,001					ND					ND					0,000	0,001	0,001					
FENANTRENO	0,001		0,001					0,001					0,004					0,002					ND					0,002					0,001	0,004	0,000					
FENOL	0,063		0,061					0,156					ND					0,603					0,294					0,27					0,170	0,603	0,053					
FLUORANTENO	ND		ND					ND					0,001					0,001					ND					0,001					0,000	0,001	0,001					
FLUORENO	0,001		0,001					ND					0,001					0,001					ND					ND					0,0004	0,001	0,000					
FTALATO DE N-BUTILA	0,001		0,002					0,001					0,002					0,002					0,001					0,002					0,001	0,002	0,000					
FTALATO de BIS(2-ETILHEXILA	0,811		0,242					0,116					1,452					0,186					0,264					0,626					0,343					0,437	1,452	0,116
NAFTALENO	0,031		0,017					0,032					0,047					0,026					0,008					0,099					0,031	0,099	0,008					
PIRENO	ND		ND					ND					0,002					0,001					ND					0,001					0,0004	0,002	0,000					
NITROBENZENO	0,043		ND					ND					ND					ND					ND					0,021					0,007	0,043	0,021					
2,4-DNT	ND		ND					0,016					0,012					0,496					ND					ND					0,068	0,496	0,000					
2,6-DNT	0,001		ND					0,019					0,006					0,621					ND					0,003					0,072	0,621	0,001					

OBS: Resultados em mg/L

* Cada resultado corresponde a uma amostra composta dos respectivos dias.

ND - NÃO DETECTADO.

Tabela 5.2 - Mostra o resultado da cromatografia do Efluente Industrial-Ei, Destacando-se os dias 16 e 17 que apresentaram uma maior concentração de 1,2-diclorobenzeno (orgânico volátil) e 2-etilhexila (semi-volátil) extremamente tóxicos para o sistema de lodo ativado.

A condição atípica dos efluentes na época do 1º acidente também foi percebida pelos operadores que notaram um odor diferente na ETE e mais tarde, pelas análises cromatográficas que demonstraram a presença de poluentes prioritários em excesso no efluente industrial (Tabela 5.2). Essa tabela apresenta os dados dos poluentes prioritários orgânicos voláteis e semi-voláteis do mês de setembro. Nessa tabela ficam evidenciadas que, nos dias 16 e 17 a ETE recebeu uma sobrecarga de 1,2-diclorobenzeno (orgânico volátil) e entre os dias 13 e 16 outra de 2-etilhexila (semi-volátil).

Observa-se que as análises cromatográficas levam, em média, seis horas entre a coleta e a obtenção dos resultados e que a TCO é obtida no máximo a cada 5 minutos, o que demonstra a vantagem da respirometria sobre a cromatografia.

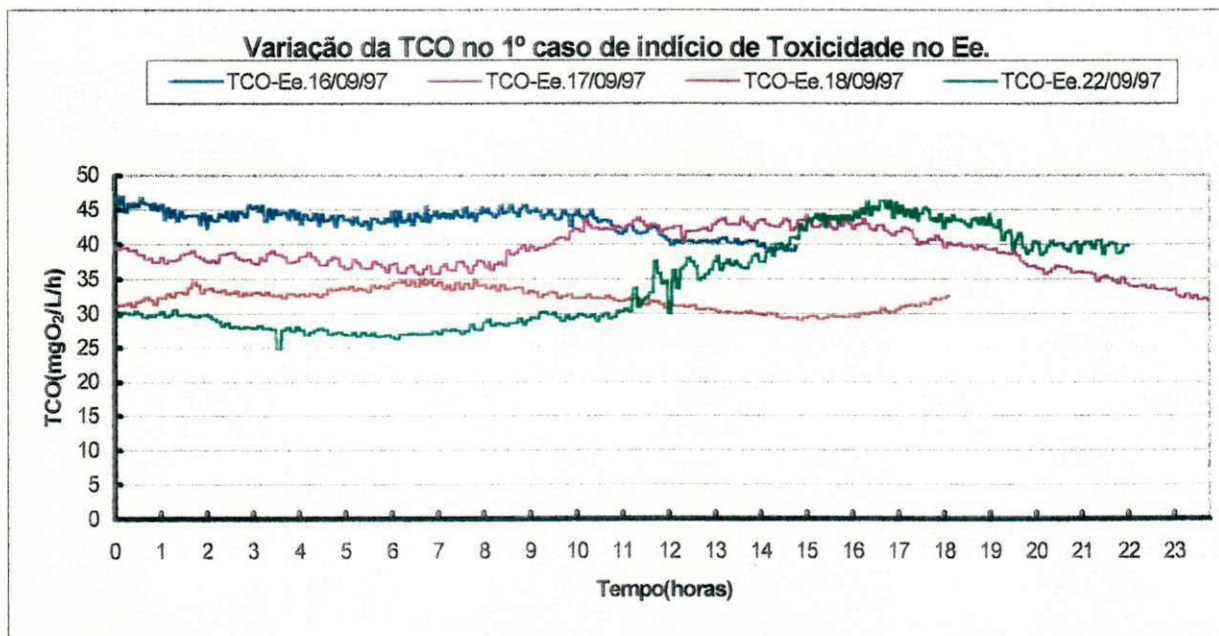


Figura 5.11 – Toxogramas do reator 1-Ee, evidenciando a chegada de carga tóxica (poluentes prioritários).

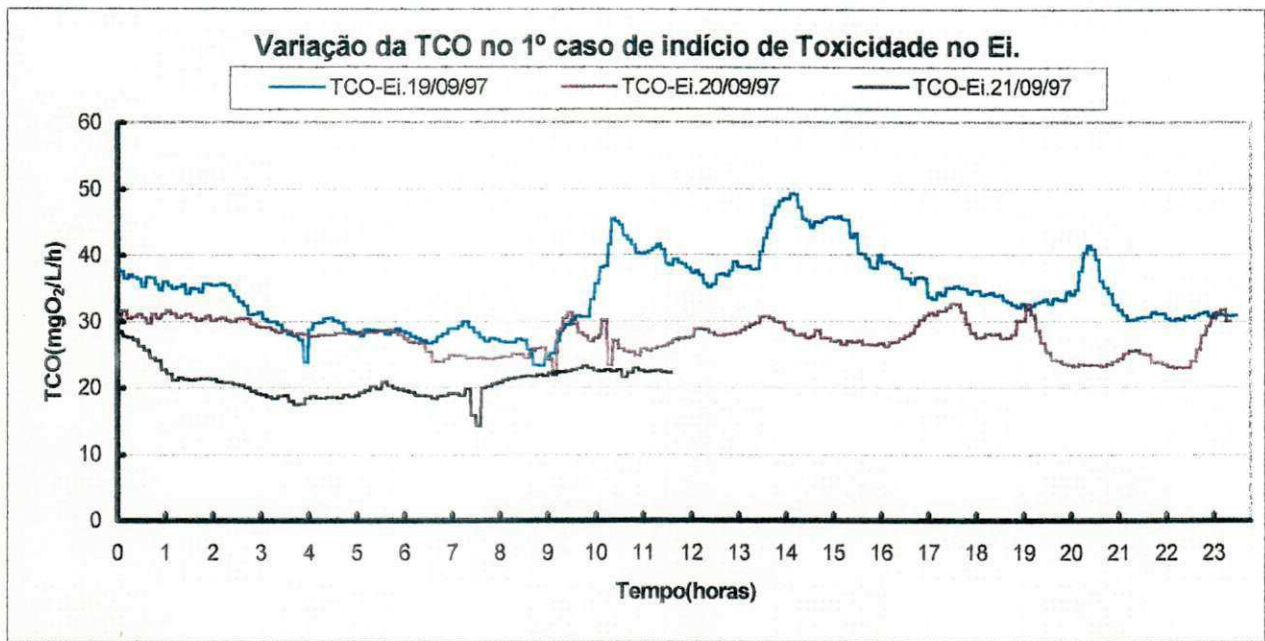


Figura 5.12 – Toxogramas do reator 2-Ei, evidenciando a chegada de carga tóxica (poluentes prioritários).

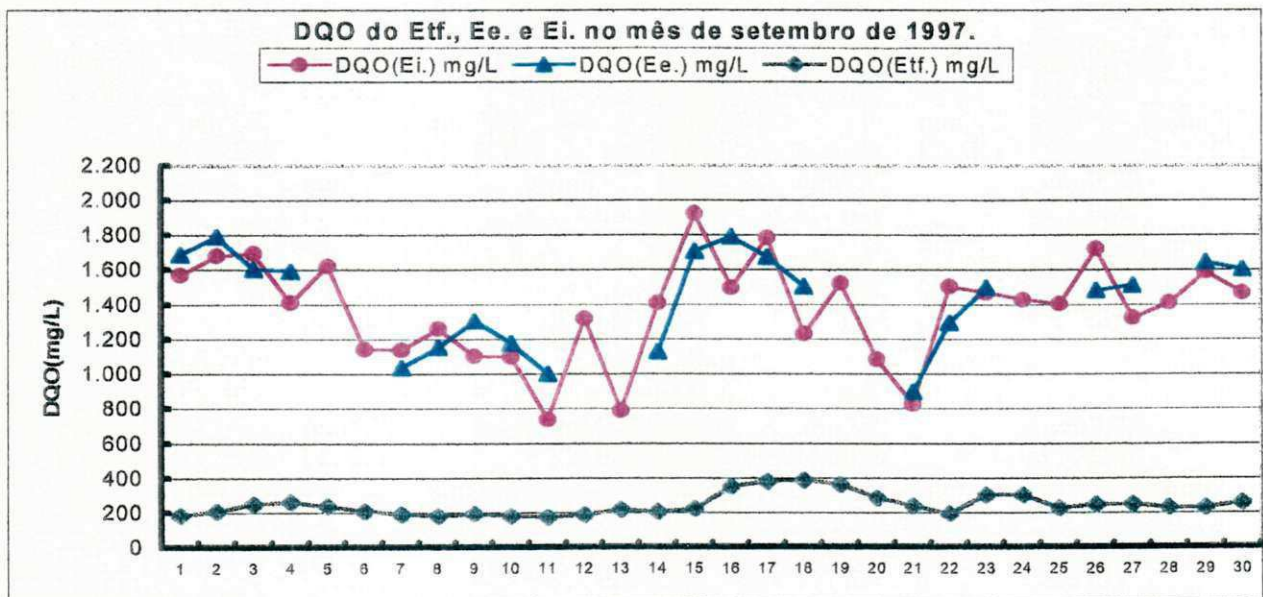


Figura 5.13 - DQO dos afluentes Ei e Ee das unidades do respirômetro e do efluente tratado final (Etf) da ETE da CETREL.

✓ **2º Caso :**

Em 22/10/97, foi detectada na ETE a chegada de efluentes com bastante óleo e forte odor. Os testes de cromatografia mostraram que houve uma concentração atipicamente alta de aromáticos leves, notadamente benzeno, tolueno, xilenos e outros derivados, conforme Tabela 5.3. Como estes compostos constituem um risco de saúde para humanos, foi procedida a evacuação da área industrial. Todavia, a operação do respirômetro foi continuada normalmente para avaliar qual o efeito da carga de aromáticos sobre a TCO. Nas Figuras 5.14 até 5.16, observa-se o comportamento da TCO nos reatores 1 e 2 nos dias 22, 23 e 24/10/97.

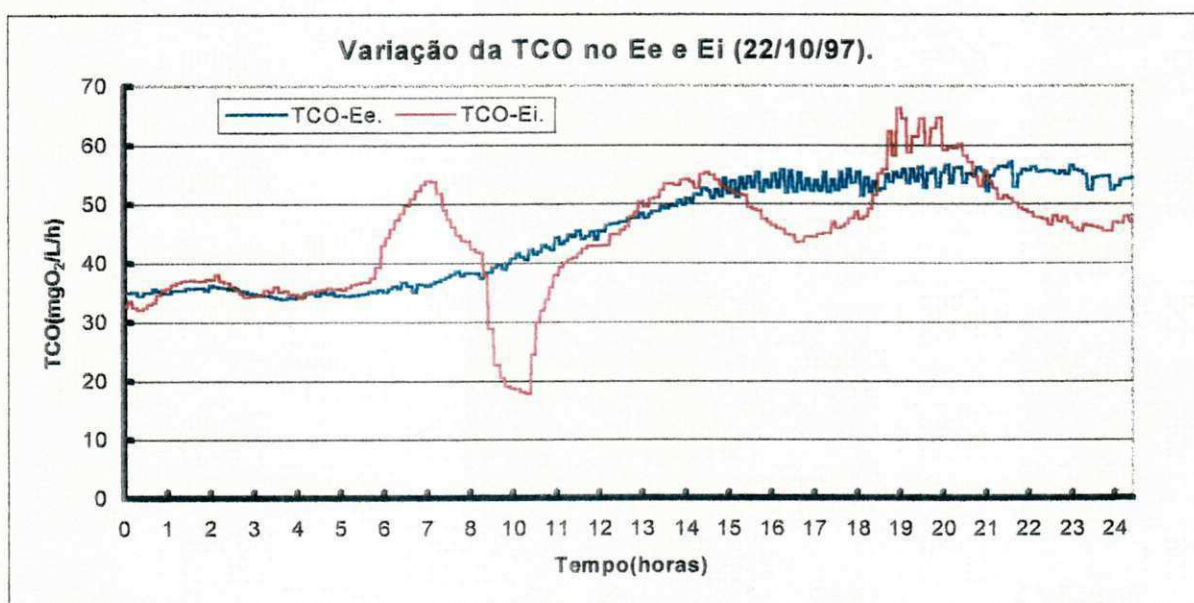


Figura 5.14 – Respirograma mostrando a elevação da TCO devido à chegada de uma carga orgânica de natureza tóxica.

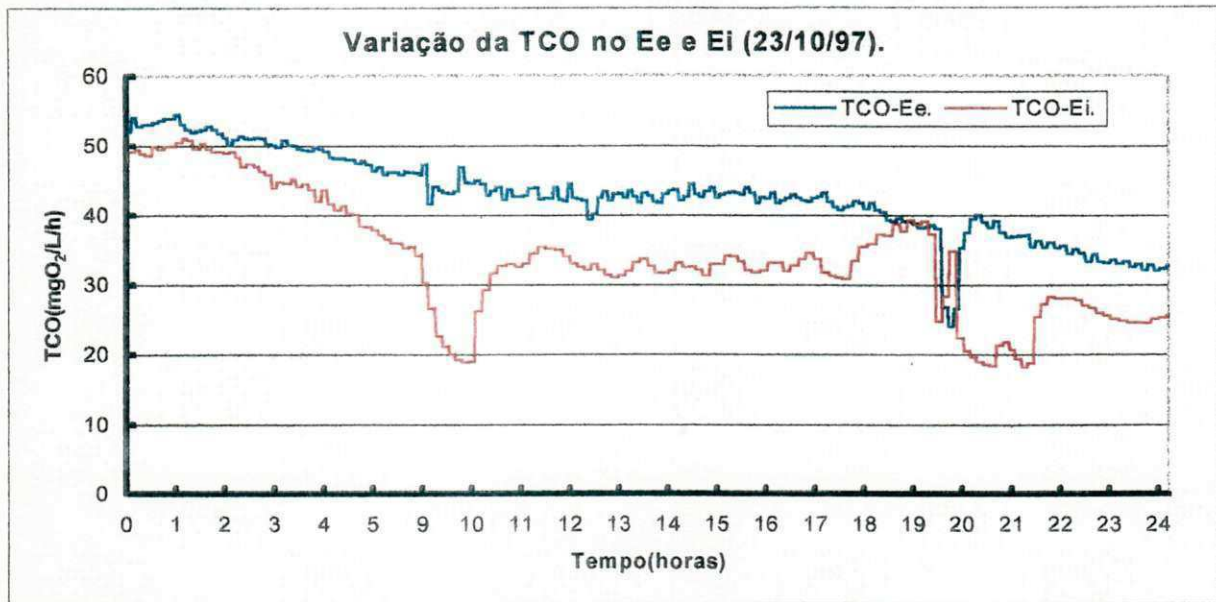


Figura 5.15 - Respirograma mostrando a diminuição da TCO no dia seguinte devido as conseqüências da carga orgânica de natureza tóxica.

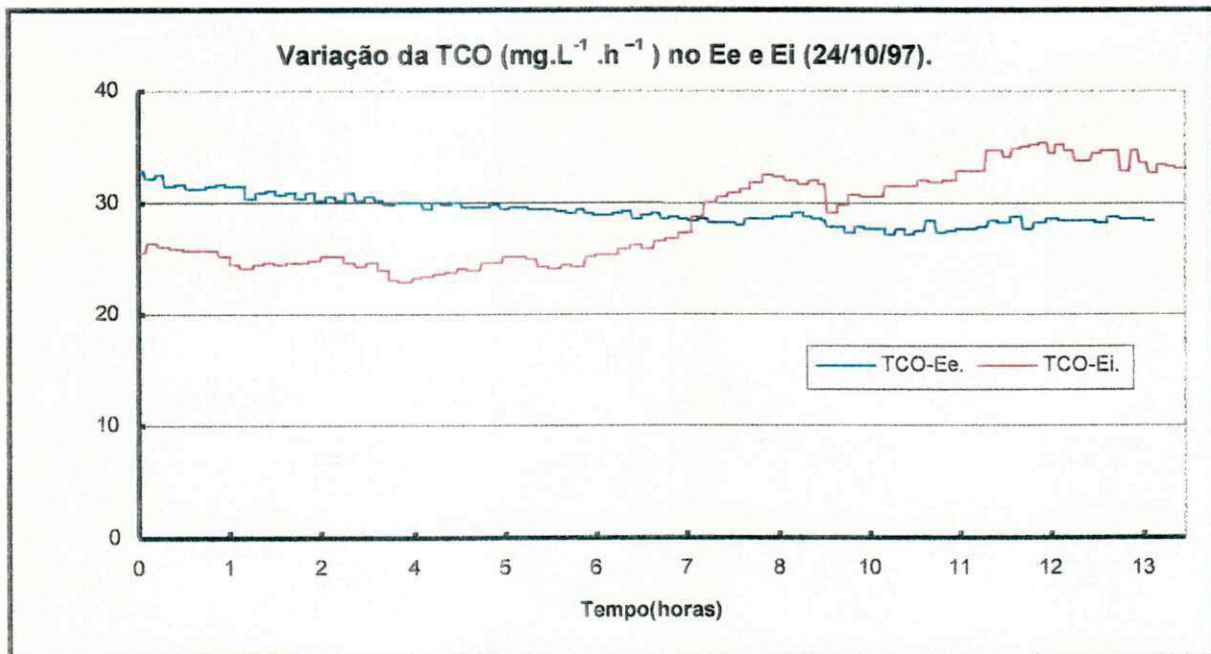


Figura 5.16 - Respirograma mostrando a recuperação da TCO do Ei. Após as 13:00 h ocorreu uma parada nas duas unidades para manutenção das unidades.

Este aumento deve ser atribuído a uma carga orgânica transitória (a concentração dos aromáticos leves em termos de contribuição da DQO é insignificante: $6,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_6$, a concentração máxima representa uma DQO de somente $19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

No dia subsequente à descarga tóxica (Figura 5.15), a TCO no reator 2 (com Ei) caiu gradualmente de 50 para 25 mg . L⁻¹ h⁻¹ enquanto que no reator 1 (com Ee) a TCO diminui de 53 para 33 mg . L⁻¹ h⁻¹ aproximadamente. Estas diminuições bastante significativas indicam a presença de substâncias tóxicas. Todavia, no dia seguinte (Figura 5.16) observa-se que a descarga foi insuficiente para abalar o sistema de modo significativo: o valor da TCO no reator 2 (com Ei) se eleva indicando o fim da condição tóxica neste reator. No reator 1 (com Ee) a TCO continua a cair, porem bem menos que no dia anterior (de 33 para 28 mg . L⁻¹ h⁻¹), possivelmente devido a um residual tóxico presente na bacia de equalização.

A análise do diagrama dos valores da DQO (Tabela 5.4) dos efluentes da ETE da CETREL, mostra claramente que não houve uma redução na eficiência do tratamento durante o período. A DQO do Etf (efluente tratado final) do sistema se situou em torno dos 200 mg . L⁻¹.

O episódio mostra um fato importante: a ausência de sinais de toxicidade (redução da TCO) só dá a certeza que a atividade do lodo não vai ser afetada, conseqüentemente, não provocou variação na DQO do Etf como se pode ver na Figura 5.17 mas, não significa necessariamente que o afluente (e o efluente) não possam ser tóxicos para outros organismos superiores, principalmente o homem.

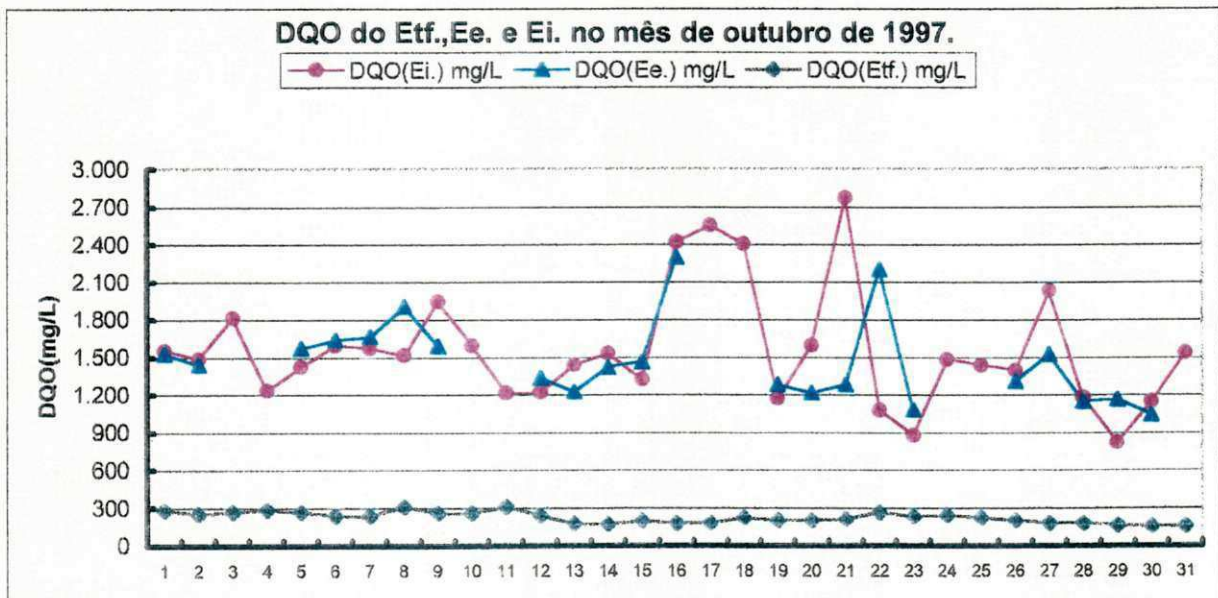


Figura 5.17 - Relação da DQO dos afluentes às unidades do respirômetro com o Etf no mês de outubro.

Tabela 5.3 - Apresenta os resultados das análises de DQO ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) do Etf, Ee e Ei, para os meses de setembro e outubro. Dados do Laboratório Central da ETE.

Mês	Setembro 1997			Outubro 1997		
Dia	Ei	Ee	Etf	Ei	Ee	Etf
1	1.570	1.690	184	1.553	1.523	282
2	1.680	1.790	208	1.487	1.437	250
3	1.695	1.605	251	1.810	ND	266
4	1.410	1.593	264	1.233	ND	284
5	1.623	ND	237	1.423	1.570	266
6	1.143	ND	211	1.593	1.637	238
7	1.137	1.037	192	1.570	1.663	234
8	1.260	1.153	180	1.513	1.903	310
9	1.103	1.305	194	1.943	1.587	258
10	1.100	1.177	180	1.593	ND	256
11	737	1.000	173	1.213	ND	308
12	1.320	ND	189	1.217	1.333	238
13	790	ND	218	1.437	1.223	174
14	1.407	1.127	205	1.530	1.420	168
15	1.923	1.707	224	1.320	1.460	194
16	1.497	1.790	352	2.420	2.297	176
17	1.785	1.675	380	2.550	ND	180
18	1.230	1.505	387	2.403	ND	220
19	1.523	ND	361	1.167	1.280	198
20	1.083	ND	284	1.593	1.213	196
21	827	897	240	2.770	1.280	210
22	1.503	1.293	194	1.075	2.200	264
23	1.467	1.497	302	877	1.077	230
24	1.427	ND	302	1.480	ND	240
25	1.403	ND	226	1.436	ND	220
26	1.720	1.480	247	1.393	1.307	198
27	1.323	1.513	250	2.030	1.520	176
28	1.410	ND	231	1.177	1.147	176
29	1.587	1.643	230	820	1.160	160
30	1.467	1.603	258	1.147	1.040	154
31	ND	ND	ND	1.537	ND	156
Média	1.372	1.432	245	1.558	1.467	222
Máximo	1.923	1.790	387	2.770	2.297	310
Mínimo	737	897	173	820	1.040	154

ND - Não Determinado.

RESULTADO DE ANÁLISE CROMATOGRAFICA - AUTOMONITORAMENTO																																			
OUTUBRO de 1997.																																			
PONTO DE AMOSTRAGEM: EL																																			
	SUBSTÂNCIAS ORGÂNICOS VOLÁTEIS																															MÉDIA	MÁX	MÍN	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31				
ACRILONITRILA	0,237	0,246	0,004	0,43	0,119	0,073	0,690	0,862	0,514	0,230	0,546	0,182	0,112	0,066	0,299	0,140	0,003	0,020	ND	0,093	0,077	ND	0,317	NA	ND	0,106	ND	0,395	1,016	0,582	ND	0,231	1,016	0,000	
BENZENO	0,598	0,527	0,009	1,039	1,577	2,719	1,757	1,827	2,639	1,363	3,739	3,283	2,643	0,688	2,532	1,228	0,932	2,577	1,936	1,586	1,899	0,789	6,277	NA	1,226	0,072	1,107	1,302	3,357	3,304	0,730	1,790	6,277	0,009	
DCM	0,3	0,229	0,433	0,848	1,316	0,406	1,870	0,788	17,14	0,221	0,178	0,141	0,331	0,124	0,117	0,567	0,662	0,666	1,180	0,263	7,705	0,188	0,850	NA	0,110	ND	0,027	0,009	0,002	0,037	ND	1,371	17,140	0,002	
GLORETO DE VINILA	2,27	2,177	0,392	2,132	1,838	1,268	0,666	0,851	1,342	0,156	0,351	0,152	0,960	1,582	1,495	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,569	2,177	0,000	
CLOROBENZENO	ND	ND	ND	0,355	ND	0,092	0,025	0,020	0,016	0,005	0,034	0,028	0,065	0,048	0,762	0,025	0,057	0,121	0,023	0,058	0,147	0,028	0,087	NA	0,178	2,987	0,686	0,092	1,536	0,896	0,054	0,285	2,987	0,005	
CLOROFORMO	0,133	0,124	0,007	0,322	0,142	0,233	0,486	0,164	0,164	0,035	0,027	0,159	0,231	0,027	0,024	0,012	0,217	0,029	0,015	0,008	0,055	0,038	0,062	NA	0,073	0,053	0,100	0,091	0,440	0,361	0,098	0,127	0,486	0,007	
1,2-DICLORETANO	0,779	0,735	0,055	2,328	0,448	1,257	6,475	1,144	1,461	0,427	0,332	1,348	1,962	0,193	0,232	0,198	1,961	0,559	0,432	0,193	2,108	0,227	0,364	NA	0,815	0,032	ND	0,025	1,861	2,287	1,813	78,032	2,328	0,025	
1,2-DICLORETENO (CT)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,000	0,000	0,000
ETILBENZENO	0,004	0,036	ND	0,215	0,141	0,160	0,068	1,263	0,781	0,035	0,061	0,057	0,034	0,023	0,077	0,046	0,044	0,128	0,134	0,097	0,333	0,056	1,311	NA	0,992	0,134	0,200	0,170	0,299	1,686	0,316	0,287	1,311	0,000	
TETRACLOROETO de CARBONO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,005	ND	ND	ND	ND	0,043	0,012	ND	ND	ND	0,026	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,000	0,043	0,000	
TETRACLOROETENO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,000	0,000	0,000	
TOLUENO	0,818	0,863	0,203	1,253	1,438	1,980	0,880	0,570	0,672	0,325	0,467	0,787	0,750	0,279	1,903	0,622	0,512	1,533	1,265	1,086	1,584	0,616	#####	NA	1,401	2,359	1,795	1,149	2,796	3,086	1,159	1,712	18,112	0,203	
1,2,4 - TMBENZENO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,044	0,029	0,206	0,248	0,236	0,107	0,070	3,208	NA	3,708	0,122	0,194	0,325	0,540	1,668	0,178	0,351	3,708	0,000	
1,2,3 - TCBENZENO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,001	0,025	0,001	
1,1,2- TRICLOROETANO	0,028	0,003	0,014	0,072	0,037	0,046	0,062	0,030	0,043	0,032	0,033	0,038	0,037	0,018	0,030	0,033	0,045	0,051	0,055	0,040	0,036	ND	0,091	NA	0,027	0,004	0,052	0,032	0,028	0,036	ND	0,034	0,091	0,000	
1,1,1- TRICLOROETANO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,000	0,000	0,000	
1,2 - DICLOROBENZENO	0,404	0,04	0,261	1,461	0,573	0,532	0,159	0,255	0,289	0,065	0,167	0,408	0,113	0,113	1,934	1,728	1,524	1,569	0,815	0,470	0,452	0,296	0,539	NA	0,821	4,433	1,295	0,379	2,468	1,767	1,668	0,871	4,433	0,085	
1,4 - DICLOROBENZENO	ND	ND	ND	ND	0,012	0,011	0,003	0,004	0,003	0,004	0,002	0,004	0,004	0,001	0,022	0,009	0,011	0,014	0,008	0,023	0,006	0,007	0,008	NA	0,015	0,009	0,035	0,015	0,084	0,052	0,372	0,024	0,372	0,000	
O-XILENO	0,032	0,028	0,001	0,747	0,155	0,032	0,032	0,815	0,42	0,098	0,115	0,031	0,024	0,010	0,053	0,038	0,021	0,094	0,880	0,063	0,218	0,060	1,291	NA	0,770	0,085	0,107	0,140	0,226	1,036	0,226	0,247	1,291	0,001	
P-XILENO	0,032	0,059	0,022	0,254	0,251	0,170	0,094	2,091	1,314	0,045	0,074	0,076	0,044	0,020	0,138	0,025	0,059	0,121	0,232	0,165	0,084	0,119	3,735	NA	3,425	0,258	0,355	0,219	0,817	2,040	0,291	0,536	3,735	0,020	
ESTRENO	0,048	0,026	0,001	0,240	0,318	0,277	0,088	1,270	0,875	0,068	0,062	0,134	0,101	0,045	0,196	0,088	0,045	0,230	0,262	0,171	0,576	0,095	2,348	NA	7,706	0,156	0,213	0,311	0,432	0,918	0,163	0,565	7,706	0,001	
SEM VOLÁTEIS *	1,4				5,8			9,11		12,15			16,16					16,22					23,25					26,29			30,31	MÉDIA	MÁX	MÍN	
ACENAFTENO	ND				ND			0,001		0,001			0,002				0,011						0,008		0,021		NA			ND	0,005	0,021	0,000		
ACENAFTILENO	ND				ND			ND		ND			ND				0,002						0,003		0,005		NA			ND	0,001	0,005	0,002		
ANTRACENO	ND				ND			ND		ND			ND				0,001						0,002		0,002		NA			ND	0,001	0,002	0,001		
BENZ(a)ANTRACENO	ND				ND			ND		ND						0,001							0,009		0,007		NA			0,001	0,002	0,009	0,001		
FENANTRENO	0,001					0,001			0,004			0,008					0,044						0,073		0,1		NA			0,006	0,026	0,100	0,000		
FENOL	0,069					ND			0,156			ND					ND						ND		ND		NA			0,018	0,027	0,156	0,018		
FLUORANTENO	ND				ND			ND		0,001			0,005										0,012		0,009		NA			0,001	0,003	0,012	0,001		
FLUORENO	ND				ND			0,004		0,004			0,004										0,044		0,078		NA			0,002	0,0177	0,076	0,000		
FTALATO DE N-BUTILA	0,001					0,002			0,001			0,013					0,002						0,004		0,004		NA			0,001	0,003	0,013	0,000		
FTALATO de BIS(2-ETILHEXILA	0,084					0,172			0,052			0,993					0,279						0,837		0,811		NA			0,337	0,352	0,993	0,052		
NAFTALENO	0,004					0,062			0,327			0,153					0,653						1,108		0,837		NA			0,029	0,441	1,837	0,004		
PIRENO	ND				ND			ND		0,002			0,002				0,009						0,02		0,019		NA			0,002	0,0058	0,020	0,000		
NITROBENZENO					ND			ND		0,042			ND				ND						ND		ND		NA			0,023	0,007	0,042	0,023		
2,4- DNT					0,001			ND		0,002			0,002				0,004						0,006		0,058		NA			0,001	0,008	0,058	0,000		
2,6- DNT					ND			ND		0,008			0,002				0,001						ND		0,067		NA			0,002	0,009	0,067	0,001		

OBS: Resultados em mg/L

* Cada resultado corresponde a uma amostra composta dos respectivos dias

ND- NÃO DETECTADO (MENOR QUE O LIMITE DE DETECÇÃO)

NA - OS RESULTADOS OBTIDOS FORAM INCOERENTE PARA ANÁLISE EM DUPLICATA DE VOLÁTEIS E PARA SEMVOLÁTEIS, APÓS A EXTRAÇÃO OCORREU A PERDA DA AMOSTRA

Tabela 5.4 - Mostra o resultado da cromatografia do Efluente Industrial - Ei, destacando-se os dias 23 e 25 que apresentaram uma maior concentração de benzeno e seus derivados.

6 - DISCUSSÃO.

No início da investigação experimental de que trata esta dissertação, os principais objetivos da operação do respirômetro foram de (1) verificar a sua estabilidade operacional sob condições reais já que, até então, o respirômetro havia sido testado apenas sob condições de simulação e (2) estabelecer a viabilidade de detectar cargas tóxicas. Durante todo o período experimental não houve registro de nenhum problema operacional relacionado com o respirômetro. Considerando-se as condições difíceis que prevalecem na área operacional da ETE da CETREL e as características dos efluentes industriais, o desempenho operacional do respirômetro foi satisfatório.

Observa-se que a detecção de cargas tóxicas só não teve êxito total por falta de cargas tóxicas expressivas. Efetivamente a estabilidade operacional do sistema de tratamento da ETE da CETREL, durante o período de operação do respirômetro, não foi comprometida em nenhum momento e, fora de algumas exceções pontuais, a qualidade do efluente final esteve sempre melhor que aquela imposta pelas normas das autoridades de controle do meio ambiente. Se não foi possível mostrar o desempenho do sistema frente a uma carga tóxica expressiva, o respirômetro teve outros usos muito importante para a CETREL: os respirogramas gerados com a operação do respirômetro se constituem em uma prova contundente que nos efluentes industriais e equalizados e, portanto, no afluente da ETE da CETREL, não houve cargas tóxicas importantes nos 240 dias de monitoramento com o respirômetro. Para a CETREL esta informação pode ser usada nos seus relatórios como um argumento importante: o efluente produzido pela ETE, no período segundo os respirogramas, não tinha impacto ecológico negativo sobre o corpo receptor: a zona costeira de Arembepe.

O uso do respirômetro, no futuro, não precisa se restringir necessariamente ao monitoramento dos efluentes E_i ou E_e . É perfeitamente imaginável que deve ser usado para avaliar a toxicidade de um determinado efluente industrial em particular, adicionando o afluente aos reatores 1 ou 2. Assim, pode-se, por exemplo, usar no

reator 1 um efluente equalizado (Ee) e no reator 2 uma mistura do efluente Ee e um determinado efluente industrial (Ei), observando-se, em função da proporção da mistura, a diferença da TCO no reator 2 com a TCO do efluente equalizado "puro" no reator 1. Se houver indícios de toxicidade séria, o próximo passo poderia ser a identificação e eventual eliminação do componente tóxico.

O uso do respirômetro para avaliação da toxicidade de uma determinada água residuária, torna-se particularmente interessante para a CETREL, que poderá aplicar esta avaliação aos efluentes que ela mesma irá gerar no novo projeto de biolavagem de resíduos perigosos. No projeto de biolavagem, pretende-se transformar os resíduos sólidos em material inerte, para aterro seguro no local da CETREL, transferindo-se os componentes tóxicos para água através da biolavagem. A água residuária assim obtida, deverá ser tratada biologicamente ou, se isto for impossível, incinerada no incinerador de líquidos existente na CETREL.

A relaxação não prejudica a validade das determinações para realizar os cálculos da TCO pelo método semi contínuo, entretanto, as discrepâncias existentes em alguns respirogramas é resultado da lenta resposta do eletrodo e não podiam ser evitadas. O "software" só considerava os valores da concentração de OD a partir do momento que a leitura se tornava menor que o limite superior até o momento que a concentração de OD se tornava imediatamente maior que o valor do limite inferior.

A TCO estimada através do balanço de massa do item 3.4 e, representada esquematicamente na Figura 3.9, do tanque de aeração nos dias 22/10/97 e 13/04/98 em condições normais de operação na ETE foi de 52,07 e 49,59 mg/L/h, respectivamente, (ver Tabela 6.1). A TCO obtida nestes dias pelos reatores da unidade de respirometria em média de 45,6 e 46,0 mg/L/h (ver Figuras 5.5 e 5.14) apresentou valores bem similares ao do balanço de massa, mostrando que a unidade de respirometria fornece dados confiáveis para a operação do sistema.

Para o cálculo desta TCO, sob estas condições, geralmente se precisava de menos que 5 minutos para que a concentração de OD diminuísse de $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, o que é de extrema importância na aplicação de medidas corretivas diante da adversidade do afluente.

As variações da TCO com o tempo foram devidas às mudanças da carga orgânica aplicada resultando em flutuações no valor da TCO. Outra explicação

poderia ser quanto as características do efluente industrial como por exemplo, uma temperatura muito elevada, um valor de pH atípico ou a presença de materiais de natureza tóxica em concentrações acima do normal.

Os respirogramas mostraram uma boa correlação do perfil da temperatura com a TCO, principalmente, em relação ao efluente equalizado, onde a variação da TCO segue um padrão senoidal alinhado com o perfil da temperatura. Essa correlação não foi observada junto ao efluente industrial, que mostra um perfil com oscilações freqüentes devido as variações de carga orgânica e indícios de toxicidade.

Quando se buscou relacionar durante a pesquisa os parâmetros de DQO e TCO, os respirogramas gerados nestas determinações ou campanhas, apresentaram, claramente, que há uma relação entre a concentração da DQO com a TCO, ou seja, quanto mais material orgânico maior será a atividade metabólica e conseqüentemente, maior a taxa de consumo de oxigênio.

REGISTRO - OUTUBRO - 1987

Table with columns for dates (1-31), flow rate (Q m³/h), effluent quality (SS, SST, SSV, L.DQO, mSBV, mSO₄, V m³), and various parameters (TA-3, Resíduo). Includes a summary row for TCO and mg O₂/L.

REGISTRO - ABRIL - 1988

Table with columns for dates (1-31), flow rate (Q m³/h), effluent quality (SS, SST, SSV, L.DQO, mSBV, mSO₄, V m³), and various parameters (TA-3, Resíduo). Includes a summary row for TCO and mg O₂/L.

Tabela 6.1 - Apresenta os parâmetros envolvidos no balanço de massa no tanque de aeração TA-3 e na unidade de respiratória. Onde: Q é o vazão; DQO é a Demanda Química de Oxigênio, SST é Sólido Suspensos Totais, SSV é Sólido Suspensos Voláteis e V é o volume.

mSBV é a massa da DQO aplicada diariamente, mSO₄ é a massa da DQO diária no efluente, mSBV é a massa da DQO diária no lodo de excesso, mSO₄ é a massa da DQO diária oxidada, rₑ é a razão entre a DQO/sólidos voláteis em suspensão e, e TCO é a Taxa de Consumo de Oxigênio.

7 - CONCLUSÕES.

A respirometria, que consiste na determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO) em sistemas de tratamento aeróbio de águas residuárias, é importante para descrever vários aspectos do comportamento e da operação do sistema de lodo ativado, sendo aplicada para: (a) estabelecer o balanço de massa de material orgânico, (b) desenvolver estudos da cinética de utilização do material orgânico e (c) determinar a toxicidade de componentes presentes em afluentes.

Os métodos práticos para determinação experimental da TCO são: (a) o método convencional (semi contínuo), no qual se interrompe a aeração, medindo-se a concentração de OD em função do tempo e, (b) o método direto (contínuo) no qual não se interrompe a aeração e a TCO é correlacionada à concentração momentânea de OD.

O método convencional é superior ao direto em aplicações onde a TCO não varia bruscamente e onde as variações não são muito grandes, porque o resultado independe da constante de transferência de oxigênio. O método direto é mais adequado por cobrir uma faixa de valores da TCO mais ampla, apresentando uma adaptação mais rápida quando a TCO varia repentinamente.

A determinação da Taxa de Consumo de Oxigênio – TCO, medida continuamente, é um bom parâmetro para avaliar a atividade biológica do sistema de lodo ativado, se comparado com os demais testes que se conhece até o momento como, por exemplo, a turbidez ou a concentração de material orgânico do afluente ou ainda a produção de lodo no sistema.

A toxicidade do afluente pode ser detectada num sistema de tratamento porque resulta numa diminuição repentina da atividade bacteriológica, refletindo no valor da TCO.

O "toxímetro" instalado na ETE da CETREL, na sua essência, é um respirômetro aberto que permite determinar a TCO de um sistema de lodo ativado, em dois reatores em escala de bancada, pelo método semi-contínuo ou contínuo.

Aplicando-se o método semi contínuo foram obtidos os valores da TCO em função do tempo (respirogramas) nos dois reatores, usando-se a água residuária bruta (Ei) e a água residuária após equalização (Ee), durante um período de 240 dias, com o respirômetro operando 24 horas por dia.

Os respirogramas do reator, operado com afluente equalizado, normalmente exibiam um perfil senoidal diário, aumentando durante o dia e diminuindo durante a noite. Este perfil pôde ser atribuído parcialmente à temperatura mais alta durante o dia e parcialmente à carga orgânica também mais alta.

O perfil da TCO no reator com efluente industrial (não equalizado) exibiu um comportamento irregular, indicando que havia introdução de um efluente muito variável em composição e outras características (temperatura, pH) e que, além disso, havia entrada freqüente de toxicidade na ETE da CETREL, embora isto normalmente não chegasse a prejudicar o sistema de tratamento por causa do tanque de equalização, onde eram diluídas as cargas tóxicas.

A grande diferença entre os perfis da TCO dos reatores com os dois efluentes, mostra a eficácia do tanque de equalização como unidade reguladora e a sua importância na estabilidade operacional do sistema de tratamento.

Em algumas ocasiões, o desvio do comportamento normal da TCO em função do tempo, permitiu prever a entrada de material tóxico na estação, assim como de material orgânico excessivo, embora, nestas ocasiões, tenha sido observada uma boa estabilidade operacional e a qualidade do efluente final da CETREL tenha se mantido compatível com as exigências estabelecidas pelas normas de proteção ambiental.

A mudança de ambiente dos reatores em escala de bancada para um lugar ao ar livre, fora da sala com ar condicionado, M-2, promoveu uma maior aproximação entre o comportamento dos reatores do respirômetro com os tanques de aeração em escala real.

Tanto o software quanto o hardware, demonstraram uma boa performance e confiabilidade, o que levou a implementação definitiva da unidade de respirometria na ETE da GETREL. Estas unidades vêm produzindo curvas da TCO, OD e da temperatura que vêm sendo apresentadas como provas da estabilidade e bom desempenho do sistema de tratamento, em relatórios técnicos submetidos às autoridades encarregadas do controle do meio ambiente no Pólo Petroquímico.

8 – RECOMENDAÇÕES.

8.1 - PERSPECTIVAS DO USO DO TOXIMETRO NA CETREL.

Durante todo o período que transcorreu a pesquisa, o equipamento ainda não estava bem integrado com outros equipamentos do controle operacional da ETE, o que, de maneira indireta, inibiu o seu desempenho. Dessa forma, um aspecto importante é a inserção efetiva do equipamento na rotina operacional da ETE, procurando-se correlacionar o comportamento da TCO com:

- ✓ observação visual, de odor, do pessoal da operação, etc;
- ✓ outros parâmetros que são determinados corriqueiramente na CETREL, como análises cromatográficas dos efluentes e microscópicas dos flocos de lodo;
- ✓ características mecânicas do lodo;
- ✓ ensaios ecotoxicológicos;
- ✓ determinações quantitativas dos sólidos suspensos no licor misto dos reatores em escala real e de bancada;
- ✓ variações da carga orgânica e da temperatura;
- ✓ o balanço de massa.

8.2 - APERFEIÇOAMENTO DO HARDWARE E SOFTWARE.

Durante a operação do respirômetro foram observados alguns aspectos relativos à parte física e ao programa do respirômetro, que podem ser melhorados. Dentre estes aspectos destacam-se:

- ✓ adição de mais unidades de aeração para compensar uma maior demanda de oxigênio, provocada por uma carga orgânica excessiva e inesperada, a fim de garantir o limite superior em tempo hábil;

✓ adição de amostrador automatizado para efetuar coleta de amostras do efluentes equalizado e industrial simultaneamente, quando a TCO apresentar valores críticos;

✓ fusão dos dois microcontroladores para uma única unidade, de modo a tornar mais simples as operações de funcionamento;

✓ substituição da barra de ferramentas dos comandos do funcionamento das unidades do respirômetro por um painel de controle auto explicativo e de melhor acessibilidade;

✓ arquivamento dos gráficos da TCO e da temperatura numa pasta específica, para se fazer uso, quando necessário, a partir da tela do computador;

✓ acessibilidade na tela do computador das variáveis do respirômetro como: escalas dos gráficos, grandezas a serem monitoradas, acionamento das unidades periféricas (agitador, aerador e bombas) entre outros;

✓ adicionar ao software a calibração do eletrodo, de modo que permita a compensação da temperatura nos eletrodos, para se ter uma melhor resposta dos valores de OD e, evitar possíveis erros durante a calibração dos eletrodos de OD;

✓ uma versão que tenha aplicação para rede de computadores;

✓ auto ajuste das escalas dos gráficos de OD, T e TCO, devido às variações do efluente e alguns ensaios voltados à respirometria;

✓ impressão dos gráficos diretamente para um editor de texto ou planilha eletrônica como p. ex. "word", "excel", entre outros;

✓ saídas de 12 V para alimentação dos motores dos agitadores, eliminando os transformadores e outros dispositivos eletrônicos;

✓ Opção de cálculo da TCO para diferentes métodos.

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- APHA, AWWA e WEF (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th ed. American Public Health Association, American Water Works Association e Water Environment Federation, Washinton, D.C. USA.
- BITTON, G.;DUTKA, B. J. (1986). *Toxicity testing using microrganisms* (Editado por Bitton, G. e Dutka, B. J.), vol. 1, CRC Press inc., Boca Raton, USA.
- BOLETIM INFORMATIVO/Programa Lance Limpo. *Como as usuárias devem lançar seus efluentes no sistema da CETREL*. CETREL S. A. Camaçari – BA, 19 p.
- BRITISH STANDARD - BS 7750. Specification for Environmental Managemnt Systems.
- CATUNDA, S. Y. C. (1996.a). TOXÍMETRO - *Instrumento para detecção de elementos tóxicos em efluentes de sistemas de tratamento de águas residuárias*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica - Depto. de Engenharia Elétrica do CCT/UFPB, Campina Grande, 82 p.
- CATUNDA, S. Y. C., DEEP, G. S., VAN HAANDEL, A. C., FREIRE, R.C.S. (1996.b). *Fast On-Line Measurement of the Respiration Rate in Activated Sludge Systems*. IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference Brussels, Belgium, pp 1320-1325.
- CEPRAM (1990). Conselho Estadual de Proteção Ambiental. Resolução nº 300 de 01 de junho de 1990. CETREL S. A. Salvador – BA, PBA4937, pp. 1-3.
- CEPRAM (1992.a). Conselho Estadual de Proteção Ambiental. Resolução nº 619 de 21 de julho de 1992. CETREL S. A. Salvador – BA, PBA0194, pp. 1-4.
- CEPRAM (1992.b). Conselho Estadual de Proteção Ambiental. Resolução nº 620 de 21 de julho de 1992. CETREL S. A. Salvador – BA, PBA1457, pp. 1-10.
- CEPRAM (1995). Conselho Estadual de Proteção Ambiental. Resolução nº 1.127 de 24 de novembro de 1995. CETREL S. A. Salvador – BA, PBA8001, pp. 1-2.

- DAMATO, M.; SOBRINHO, P. A.; MORITA, D. M. (1997). Determinação da toxicidade aguda de efluentes de refinaria de petróleo em diversas etapas de tratamento para *daphnia similis*. In: *XIX Cong. Bras. De Eng, Sanit. e Ambi.* 1 - 033, Foz do Iguaçu, pp. 199 - 208.
- DIAS, M. C., CATUNDA, P. F. C., e VAN HAANDEL, A. C. (1983). O sistema de Lodo Ativado I - Estado Estacionário. In: *XII Cong. Bras. de Eng. Sanit. e Ambiental*, Camburiu, Brasil. 112 p.
- DIAS, M. C. (1982). *Comportamento do Sistema de Lodo Ativado sob Condições Estacionárias em Regiões Tropicais*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil - Centro de Ciências e Tecnologia da UFPb. Campina Grande, 104 p.
- DOLD, P. L., EKAMA, G.A. e MARAIS, G. v R. (1980). A General Model for the Activated Sludge Process. *Prog. Wat. Techn.*, v. 12, pp. 47-77.
- ECKENFELDER, W. W. and GRAU (1992). *Activated Sludge Process Design and Control: Theory and Practice*. Water Quality Management Library. Technomic Publishing Company, Lancaster, v I, 268 p.
- ECKENFELDER, W. WESLEY and MUSTERMAN, JACK L. (1995). *Activated Sludge Treatment of Industrial Wastewater*. Technomic Publishing. CO., INC. - Basel. Lancaster, 281 p.
- EKAMA, G. A. e MARAIS, G. V. R. (1976). *The Dynamic Behaviour of the Activated Sludge Process*. Dep. Eng. Civ. Univ. of Cape Town. n. 27. Africa do Sul.
- GALDINO Jr. L. A. (1997). Tratamento de efluentes líquidos na indústria petroquímica "A experiência da CETREL". *Apostilha do Curso de Tratamento de Efluentes Petroquímicos*. Time - SNO, CETREL S. A., Camaçari - BA, 27 p.
- GOLDSTEIN, E. G. (1988). Testes de toxicidade de efluentes industriais. *Ambiente*, vol. 2, nº 1, pp. 33-38.
- GUIMARÃES, J. R. de FIGUEIREDO, J. W. (1985). *Teste de toxicidade em tempo restrito*. 9 p.
- HENZE, M., GRADY, C. P. L., GUJER, W., MARAIS, G. V. R. e MATSUO, T (1986). *Activated sludge model n. 1 - Scientific and Technical reports n.1. IAWPRC*. London, Reino Unido.

- HENZE, M., GRADY, C.P.L., GUJER, W., MARAIS, G.V.R., e MATSUO, T. (1994). Activated sludge model n 2. *IAWQ*. n 2, London, Reino Unido.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION STANDARDIZATION - ISO 14001. Environmental Managemnt Systems Specification With Gridance for Use.
- JARDIM, W. F. (1983). *Some chemical and biological aspects of cooper toxicity to cyanobacteria*. PhD Thesis, The University of Liverpool.
- KONG, Z.; VANROLLEGHEM, P. A., e VERSTRAETE, W. (1992). *Rapid IC₅₀ estimation and on-line toxicity monitoring with the RODOTOX, na activated sludge based biosensor*, Laboratório form Microbial Ecology, Centre for Enviromental Sanitation, University of Gent, Coupure Links 653, B-9000, Belgium, pp. 518-525.
- MANFRIN, A. A. (1995). *A Taxa de Consumo de Oxigênio como Parâmetro de Avaliação da Toxicidade de Efluentes Industriais*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande. 130 p.
- MARAIS, G. v. R. e EKAMA, G.A. (1976). The Activated Sludge Process. Steady State Bahaviour. *Water S.A.*, v. 2, n.4, pp.163-200.
- PAWLOWSKY, U.; GLOWSKY, A . M. N.; de FERRANTE, E. M.; BOSA, M. N. (1997). Aplicação de testes de toxicidade na tratabilidade de efluentes de pesticidas. In: *XIX Cong. Bras. De Eng, Sanit. e Ambi.* I - 004, Foz do Iguaçu, pp. 26 - 37.
- ROS, M. (1993). *Respirometry of Activated Sludge*. Technomic Publishing Company, INC., Lancaster, 149 p.
- SCHOWANEK, D.; WEYME, M.; VANCAYSEELE, C.; DOMS, F.; VANDEBROEK, R. & VERSTRAETE, W. (1987). *The RODTOX biosensor form rapid monitoring of biochemical oxygen demand and toxicity of wastewaters*. Med. Fac. Landbouww. Rijksunic. Gent, 52 (4), pp. 1757-1779.
- SPANJERS, H., VANROLLEGHEM, P., OLSSON, G. e DOLD, P. (1996). Respirometry in control of the activated sludge process. *Wat. Sci. Tech.*, v. 34, pp. 117-126.

- UMBREIT, W. W., STAUFFER, B. (1964). *Manometric Techniques*. Burgess Publishing Co., 15 p.
- VAN HAANDEL, A. C. e CATUNDA, P.F.C. (1983). O balanço de massa em sistemas de tratamento com lodo em suspensão. *Revista Engenharia Sanitária*. v. 22, n. 4, pp. 409 - 413.
- VAN HAANDEL, A.C. e CATUNDA, P. F. C. (1982). Determinação da taxa de consumo de oxigênio. *Revista Engenharia Sanitária*. v. 21, n 4, pp. 481-488.
- VAN HAANDEL, A. C. e CATUNDA, P. F. C. (1983). O sistema de Lodo Ativado II - Estado Dinâmico. In: *XII Cong. Bras. de Eng. Sanit. e Ambiental*, Camburiu.
- VAN HAANDEL, A. C., CATUNDA, P. F., NEIVA, M. R., GALDINO Jr, L. A. (1997.a). Redução de Custos Operacionais através de Interrupções Planejadas da Aeração em Sisitemas de Lodo Ativado. In: *XIX Cong. Bras. De Eng, Sanit. e Ambi*. I – 010, Foz do Iguaçu, pp. 77 - 87.
- VAN HAANDEL, A.C., CATUNDA, P.F.C. e NEIVA, M. R. (1997.b). Um método experimental para a determinação da eficiência de aeradores superficiais em sistemas de lodo ativado. In: *Anais 190 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitário e Ambiental*. Foz de Iguaçu, Brasil. Trabalho I – 012, pp. 88-97.
- VAN HAANDEL, A. C. e MARAIS, G. v. R. (1998). O comportamento do sistema de lodo ativado em regiões de clima quente. *Apostilha do Curso de Lodo Ativado*. Depto. de Eng. Civil do CCT/UFPB. 322 p.
- VAN HAANDEL, A. , CAVALCANTI, P. F. F., CATUNDA, S. Y. C. e FERNANDES, J. G. S. (1998). Uso da Respirimetria para Controle de Sistemas de Lodo Ativado. In: *Seminário de Meio Ambiente em Indústrias de Processo*. São Paulo, Brasil. pp. 147 - 161.
- VANROLLEGHEM, P. A. , VAN IMPE, J. F. , VANDEWALLE, J. e VERSTRAETE, W. (1992). *Advanced Monitoring and Control of the Activated Sludge Process: On-Line Estimation of Crucial Biological Variables in a Structured Model With the RODTOX biosensor*. *Proceedings 2nd IFAC Symposium on Modelling and Control of Biotechnical Processes*, 29 March – 2 April, Keustone Colorado, USA.

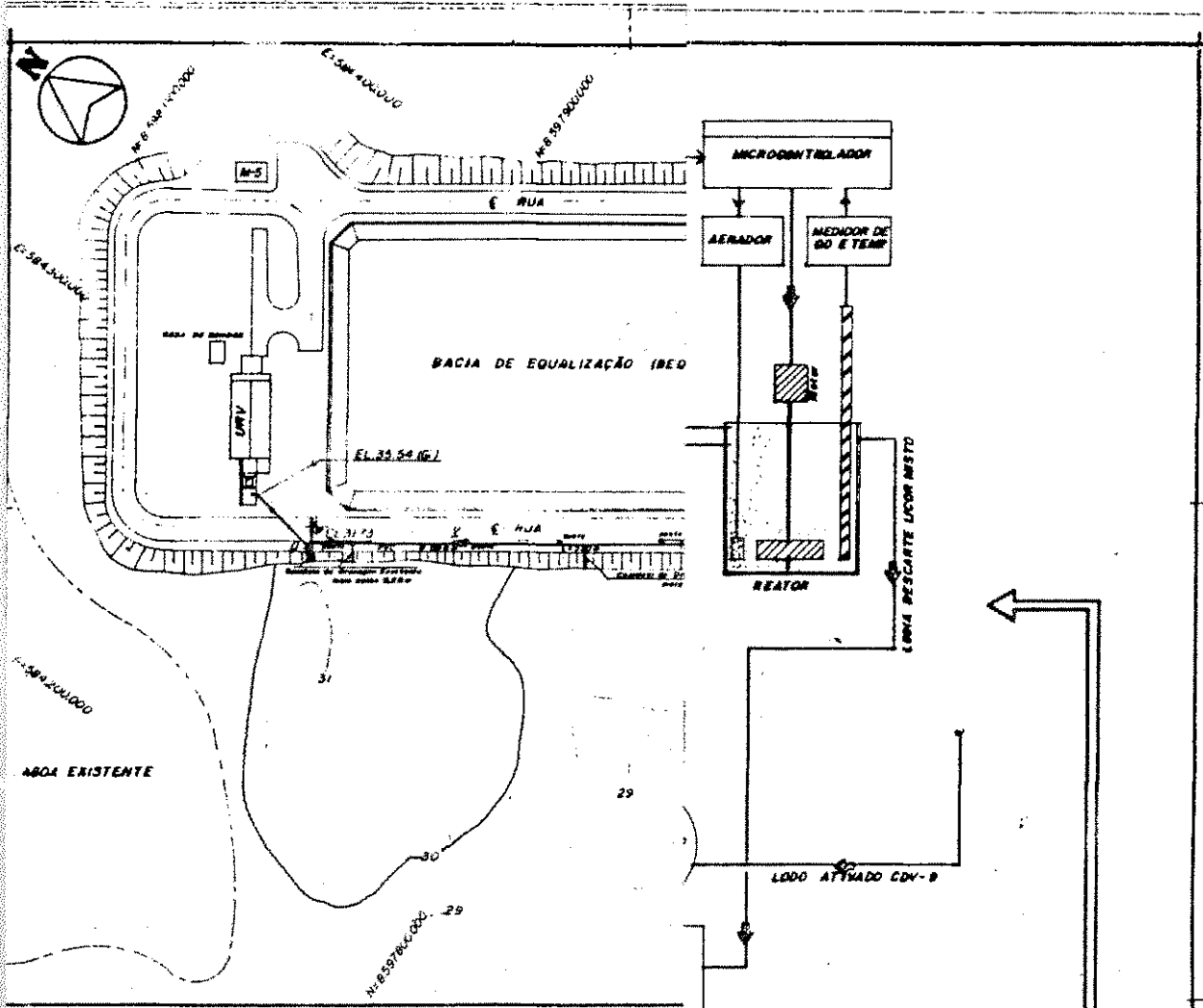
- WALSH, F. E.; BAHNER, L. H.; HORNING, W. B. (1980). Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes. *Environmental Pollution Série A*, 21: 169-79,
- WENTZEL, M. C., MBEWE, A . and EKAMA, G. A (1995). Batch Test for Measurement of Readily Biodegradable COD and Active Organism Concentrations in Municipal Waste Waters. *Water S. A.* University of Cape Town. South Africa, v. 21, n. 2, pp. 117-124.

APÊNDICE.

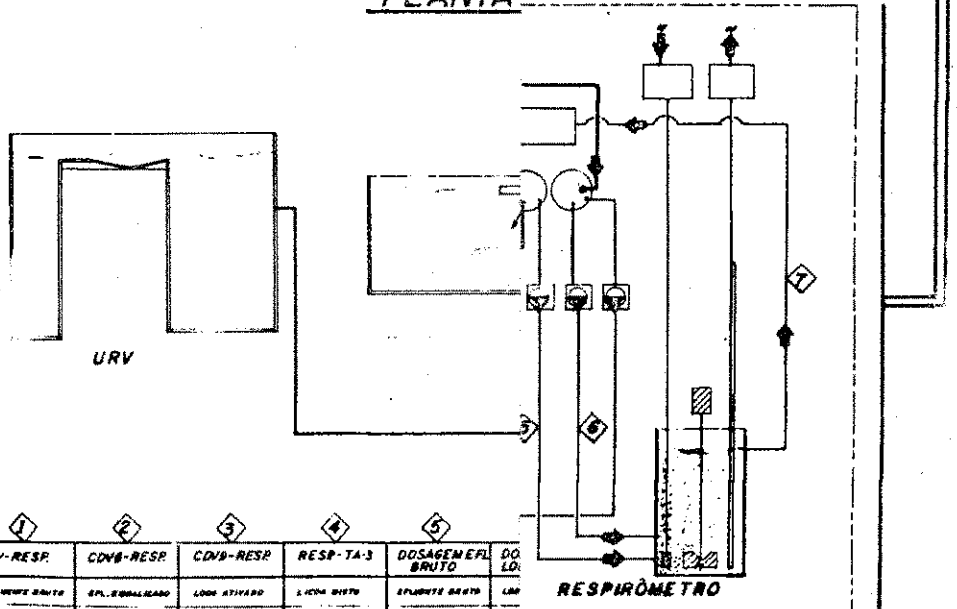
Neste apêndice encontram-se 2 (duas) da série de 6 (seis) Pranchas do projeto de instalação do Respirômetro “on line” na ETE da CETREL.

✓ **Prancha 01/06 - planta geral de localização e fluxograma de processo e,**

✓ **Prancha 03/06 - planta e cortes das instalações, situação e interligação ao módulo de comando.**



PLANTA



CARACTERÍST.	1	2	3	4	5	DO LO:
FLUIDO	EFLUENTE BRUTO	EPL. EQUILIBRADO	LODO ATIVADO	LÍQUIDO BRUTO	EFLUENTE BRUTO	LMR
Ø (mm)	65	65	65	100	65	65
MATERIAL	PVC RÍGIDO	PVC RÍGIDO	PVC RÍGIDO	PVC RÍGIDO	MARQUENHA PLEN. VEL.	
L (m)	200	270	185	15	1	1
TEMPO DE CURSO (min)	15	15	1	13	12	14

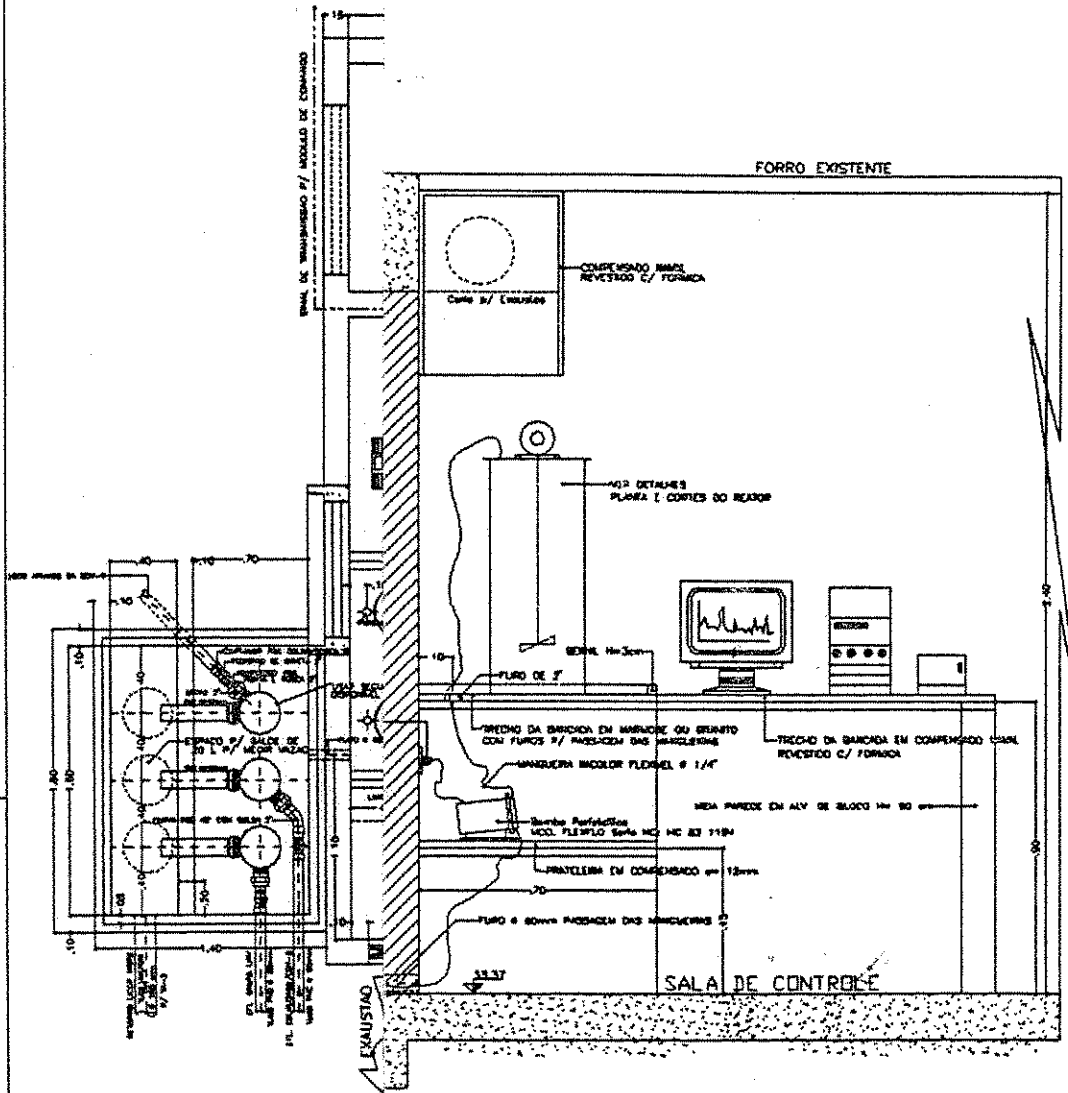
C	CONFORME SOLICITAÇÃO DA DETRAN	REVISOR	23/07/98
D	EMISSÃO PARA APROVAÇÃO	APROVADO	14/08/98
REV	DESCRIB. DO	SER.	DATA

FLUÍDIO:
CETREL S.A.

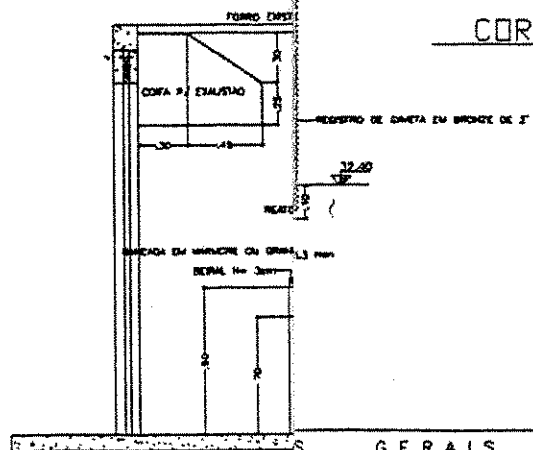
PROJETO/REVISORES:
RESPIRÔMETRO ON LINE
EPL. EQUILIBRADO - 200 L. VOLUME MÁXIMO ENTRADA DO COM / PNEU. 1000mm
FLUÍDIO - 100mm - 100mm

TÍTULO:
PLANTA GERAL DE LOCALIZAÇÃO E FLUXOGRAMA DE PROCESSO

PROJ. ORÇ:	DATA:
12/800	14/08/98
ASS.	DATA:
INZ	14/08/98
VERIFIC.	DATA:
APROV.	DATA:



CORTE TRANSVERSAL
ESCALA 1/10



NO	CONTENIDO SELECIONADO NA SÉRIE	REV. Nº	DATA
PROJ.	DESCRICO	DES.	DATA

CETREL S.A.

GERAIS		PROJECCOES	
METROS SALVO INDICAO CONTRARIA		RESPIROMETRO ON LINE	
NVE A COTA DE RETORNO DO LITOR MARCO P/16-3		VIA SITUACAO DE 8 INFORMACAO ESTRUTUR 30 CICO / VELO PETROBRASCO	
NO DAS INTERFERENCIAS LEVANTADAS DA GRUPO E FRENTE A		LABORATORIO SIVAN-BRASIL	
OCCORRER MANEJOS E QUE RESSALVA EM		VIA	
CADA A DIFERENCA DO LITOR MARCO DEZ DE FOTA P/		PLANTA E CORTES INSTALACOES / SITUACAO	
CDO SINALIZAO NAS PROJECCOES DE 25-40.		INTERLIGACAO AO MODULO DE COMANDO	
ELABORADO	INDICADA	DATA	REV. Nº
DES.	REV.	DATA	REV. Nº
PROJ.	REV.	DATA	REV. Nº
APROV.	REV.	DATA	REV. Nº
			03/06

AUTORIZACAO PARA COPIA / 20/02/97