

ADRIANA ALVES MANFRIN

**A TAXA DE CONSUMO DE OXIGÊNIO COMO PARÂMETRO DE
AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada ao Curso de
MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para obtenção do
Grau de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: RECURSOS HÍDRICOS

CAMPINA GRANDE

- 1995-

**A TAXA DE CONSUMO DE OXIGÊNIO COMO PARÂMETRO DE
AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**



M276t Manfrin, Adriana Alves.
A taxa de consumo de oxigênio como parâmetro de avaliação da toxicidade de efluentes industriais / Adriana Alves Manfrin. - Campina Grande, 1995.
130 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1995.
"Orientação: Prof. Dr. Adrianus Cornelius Van Haandel, Profa. M.Sc. Paula Frassinete C. Catunda".
Referências.

1. Águas Residuárias. 2. Poluentes Prioritários. 3. Sistema de Lodo Ativado. 4. Dissertação - Engenharia Civil. I. Haandel, Adrianus Cornelius Van. II. Catunda, Paula Frassinetti C. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 628.312:54(043)

A TAXA DE CONSUMO DE OXIGÊNIO COMO PARÂMETRO DE
AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

ADRIANA ALVES MANFRIN

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 24/03/95

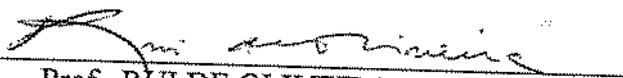
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. ADRIANUS C. VAN HAANDEL - Ph.D.
Orientador



Prof.ª PAULA FRASSINETTI C. CATUNDA - MSc.
Orientadora



Prof. RUI DE OLIVEIRA - Ph.D.
Examinador Interno



Prof.ª MARIA DE LOURDES F. DOS SANTOS - Ph.D.
Examinadora Externa

CAMPINA GRANDE

OFERECIMENTO

Aos meus pais Antonio e Marici

Ao meu tio Harnildo Manfrin (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre a meu lado, transmitindo forças para superar os momentos difíceis.

Aos meus tios, Ilton e Mazélia, pelo valioso e impagável carinho, incentivo, apoio material e moral que me foram prestados.

Ao Prof. Adrianus C. van Haandel e à Prof.^a Paula Frassinetti Catunda, pela orientação deste trabalho e, principalmente, pela amizade, paciência e dedicação durante todo período em que trabalhamos juntos.

A CAPES e a CETREL S.A. - Empresa de Proteção Ambiental pelo suporte financeiro e material.

A Demóstenes Miranda de Carvalho Filho pela colaboração prestada durante a realização deste trabalho.

A toda a equipe de trabalho do COLAB, COMOF, COTEL e BIBLIOTECA - CETREL S.A., pela assistência prestada durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os amigos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que todos os obstáculos fossem superados e meu objetivo alcançado.

“De tudo ficaram três coisas: a certeza
de que ele estava sempre começando, a
certeza de que era preciso continuar e
a certeza de que seria interrompido
antes de terminar.

Fazer da interrupção um caminho novo.
Fazer da queda um passo de dança, do
medo uma escada, do sono uma ponte,
da procura um encontro.”

Fernando Sabino

RESUMO

O sistema de lodo ativado da Estação Central de Tratamento de Efluentes da CETREL, recebe águas residuárias predominantemente orgânicas de cinquenta e cinco empresas do Pólo Petroquímico de Camaçari. Alguns desses efluentes apresentam em sua composição substâncias, de natureza tóxica, classificadas pela Environmental Protection Agency como poluentes prioritários. A presença desses poluentes nos efluentes tratados pela CETREL, pode inibir a atividade do lodo, reduzindo a eficiência de remoção de matéria orgânica do sistema. Dessa forma, é de suma importância para a CETREL o controle da toxicidade dos efluentes antes de sua chegada ao sistema biológico de tratamento. No presente trabalho, foi desenvolvida uma metodologia que, utilizando a taxa de consumo de oxigênio, permite avaliar de forma semi quantitativa o grau de inibição conferida ao lodo pelos diferentes efluentes. Ainda neste trabalho, alguns efluentes industriais contribuintes para a CETREL são avaliados quanto ao seu grau de inibição.

ABSTRACT

The activated sludge system of the Central Treatment Plant for Effluents at CETREL, receives the organic wastewater of fifty five industries of the Petrochemical Complex of Camaçari. Some of these effluents contain organic compounds of toxic material, classified by the Environmental Protection Agency as priority pollutants. The presence of these pollutants in the wastewaters treated by CETREL may inhibit the sludge activity, thus reducing the removal efficiency of organic material in the system. For this reason it is of utmost importance for CETREL to control the toxicity of the wastewaters before these reach the biological treatment plant. In this thesis a method is developed to evaluate semiquantitatively the degree of the sludge inhibition, using the oxygen uptake rate as the fundamental parameter. Also in this thesis the inhibition degree of some industrial effluents contributing to CETREL is evaluated.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. O SISTEMA DE LODO ATIVADO.....	5
2.2. CINÉTICA DE UTILIZAÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO.....	8
2.2.1. Matéria Orgânica em Águas Residuárias.....	8
2.2.2. Oxidação Bioquímica.....	9
2.2.3. Modelo de Michaelis-Menten.....	12
2.3. INIBIÇÃO DA ATIVIDADE BIOLÓGICA.....	16
2.3.1. Fatores que Inibem a Atividade dos Microorganismos.....	17
2.3.2. Avaliação da Inibição por Respirimetria.....	19
2.3.2.1. Tipos de respirômetros.....	19
2.3.2.2. Métodos respirométricos.....	23
2.4. PRESENÇA DE POLUENTES PRIORITÁRIOS.....	28
2.4.1. Histórico do Problema de Poluentes Prioritários.....	28
2.4.2. Efeitos dos Poluentes Prioritários em Sistemas de Tratamento.....	31
2.4.3. Características dos Poluentes Prioritários.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE LODO ATIVADO DA CETREL.....	42
3.1.1. Sistema Orgânico.....	43
3.1.1.1. Unidade de remoção de voláteis - URV.....	43
3.1.1.2. Bacia de equalização - BEQ.....	45
3.1.1.3. Tanques de aeração - TA's.....	45
3.1.1.4. Decantadores secundários - DS's.....	46
3.1.1.5. Adensadores de lodo - ADE's.....	46

3.1.1.6. Digestores aeróbios - DA's.....	47
3.1.1.7. Fazendas de lodo - FL's.....	47
3.1.1.8. Disposição oceânica.....	47
3.1.2. Sistema Inorgânico.....	48
3.2. PRINCÍPIO DO TESTE DA TCO.....	49
3.3. AMOSTRAGEM.....	49
3.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	51
3.5. EQUIPAMENTOS PARA O TESTE DA TCO.....	51
3.6. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	51
3.6.1. Teste da TCO.....	51
3.6.1.1. Etapa 1.....	53
3.6.1.2. Etapa 2.....	55
3.6.2. Demanda Química de Oxigênio.....	56
3.6.3. Demanda Bioquímica de Oxigênio.....	56
3.6.4. Análise de Sólidos.....	57
3.6.5. Potencial Hidrogeniônico.....	57
3.6.6. Análise de Poluentes Prioritários Voláteis.....	57
4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	60
4.1. RESULTADOS DA ETAPA 1.....	60
4.1.1. Caracterização Físico-Química.....	60
4.1.2. Taxas de Consumo de Oxigênio.....	63
4.2. RESULTADOS DA ETAPA 2.....	68
4.2.1. Caracterização Físico-Química.....	68
4.2.2. Análise Cromatográfica.....	69
4.2.3. Taxas de Consumo de Oxigênio.....	70
4.2.4. Demanda Bioquímica de Oxigênio.....	73
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	104
5.1. INTRODUÇÃO.....	104
5.2. DISCUSSÃO DA METODOLOGIA.....	106

5.3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	110
5.3.1. Caracterização do Resultados.....	110
5.3.2. Análises Cromatográficas.....	111
5.3.3. Determinações de DBO.....	112
5.3.4. Determinações das TCO's.....	113
6. CONCLUSÕES	117
APÊNDICE A	119
APÊNDICE B	123
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

LISTA DE TABELAS

2.1. Concentração de matéria orgânica apresentada por águas residuárias de diferentes naturezas.....	9
2.2. Lista de poluentes prioritários da EPA.....	30
2.3. Número de poluentes prioritários identificados no estudo de triagem da EPA..	31
2.4. Faixas de concentração limites de poluentes prioritários a partir das quais começam a haver efeitos inibidores no lodo ativado.....	33
2.5. Concentrações limites de poluentes tóxicos, toleráveis para águas potáveis e doces.....	34
2.6. Taxas de consumo de oxigênio de um lodo não aclimatado, realizadas com substratos testes em regime de bateladas.....	35
2.7. Propriedades físicas e químicas (20°C) dos poluentes prioritários detectados nos efluentes industriais recebidos pela CETREL.....	37
2.8. Biodegradabilidade dos poluentes prioritários detectados nos efluentes industriais recebidos pela CETREL, utilizando nos testes concentrações de 5 e 10 mg/L de cada substância.....	39
3.1. Limites de detecção em µg/L dos poluentes prioritários analisados pelo Laboratório de Cromatografia da CETREL.....	59
4.1. Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do efluente Equalizado e do Efluente Industrial A, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.....	75
4.2. Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do efluente Equalizado e do Efluente Industrial B, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.....	75
4.3. Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do efluente Equalizado e do Efluente Industrial C, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.....	76
4.4. Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do efluente Equalizado e do Efluente Industrial D, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.....	76
4.5. Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do efluente Equalizado e do Efluente Industrial E, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.....	77

4.6. Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do efluente Equalizado e do Efluente Industrial F, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.....	77
4.7. Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do efluente Equalizado e do Efluente Industrial G, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.....	78
4.8. Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do efluente Equalizado e do Efluente Industrial H, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.....	78
4.9. Valores das taxas de consumo de oxigênio máxima ($TCO_{Máx}$), mínima ($TCO_{Mín}$) e do efluente industrial (TCO_{EI}). Etapa 1.....	79
4.10. Valores médios e desvios padrão das taxas de consumo de oxigênio do efluente industrial (TCO_{EI}). Etapa 1.....	81
4.11. Porcentagem de redução da taxa de consumo de oxigênio do efluente industrial (TCO_{EI}), calculada segundo a equação 3.1. Etapa 1.....	82
4.12. Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do efluente Equalizado e do Efluente Industrial A, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 2.....	84
4.13. Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do efluente Equalizado e do Efluente Industrial G, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 2.....	84
4.14. Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do efluente Equalizado e do Efluente Industrial H, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 2.....	85
4.15. Resultados das análises cromatográficas de amostras de efluente industrial A.....	85
4.16. Resultados das análises cromatográficas de amostras de efluente industrial G.....	86
4.17. Resultados das análises cromatográficas de amostras de efluente industrial H.....	86
4.18. Valores das taxas de consumo de oxigênio máxima ($TCO_{Máx}$), mínima ($TCO_{Mín}$) e do efluente industrial (TCO_{EI}). Etapa 2.....	87
4.19. Valores médios e desvios padrão das taxas de consumo de oxigênio do efluente industrial (TCO_{EI}). Etapa 2.....	88
4.20. Valores das taxas de consumo de oxigênio do efluente equalizado diluído (TCO_{EI}), sendo d1, d2, d3, d4 e d5 correspondentes a diluições de 17%, 33%, 50%, 83% e 100% com água destilada.....	89
4.21. Valores da demanda bioquímica de oxigênio de amostras do efluente	

industrial A.....	90
4.22. Valores da demanda bioquímica de oxigênio de amostras do efluente industrial G.....	90
4.23. Valores da demanda bioquímica de oxigênio de amostras do efluente industrial H.....	91

LISTA DE FIGURAS

2.1. Fluxograma básico de um sistema de lodo ativado.....	6
2.2. Gráfico da taxa de reação, V , em função da concentração do substrato, S , para cinética de Michaelis-Menten.....	13
2.3. Esquema de um respirômetro de Warburg.....	20
2.4. Esquema do respirômetro Sapromat.....	21
2.5. Esquema do respirômetro HACH.....	21
2.6. Respirômetro aberto descontínuo.....	22
2.7. Respirômetro aberto contínuo.....	22
3.1. Estação Central de Tratamento - ECT da CETREL.....	44
4.1. Redução em porcentagem da TCO_{EI} , calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial A.....	92
4.2. Redução em porcentagem da TCO_{EI} , calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial B.....	92
4.3. Redução em porcentagem da TCO_{EI} , calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial C.....	93
4.4. Redução em porcentagem da TCO_{EI} , calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial D.....	93
4.5. Redução em porcentagem da TCO_{EI} , calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial E.....	94
4.6. Redução em porcentagem da TCO_{EI} , calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial F.....	94
4.7. Redução em porcentagem da TCO_{EI} , calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial G.....	95
4.8. Redução em porcentagem da TCO_{EI} , calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial H.....	95
4.9. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 17% do efluente industrial A e 17% de água	

destilada.....	96
4.10. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 33% do efluente industrial A e 33% de água destilada.....	96
4.11. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 50% do efluente industrial A e 50% de água destilada.....	97
4.12. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 83% do efluente industrial A e 83% de água destilada.....	97
4.13. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 100% do efluente industrial A e 100% de água destilada.....	98
4.14. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 17% do efluente industrial G e 17% de água destilada.....	98
4.15. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 33% do efluente industrial G e 33% de água destilada.....	99
4.16. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 50% do efluente industrial G e 50% de água destilada.....	99
4.17. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 83% do efluente industrial G e 83% de água destilada.....	100
4.18. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 100% do efluente industrial G e 100% de água destilada.....	100
4.19. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 17% do efluente industrial H e 17% de água destilada.....	101
4.29. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do	

efluente equalizado respectivamente com 33% do efluente industrial H e 33% de água destilada.....	101
4.21. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 50% do efluente industrial H e 50% de água destilada.....	102
4.22. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 83% do efluente industrial H e 83% de água destilada.....	102
4.23. Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 100% do efluente industrial H e 100% de água destilada.....	103

1. INTRODUÇÃO

O Complexo Petroquímico de Camaçari está situado a 50 km ao norte de Salvador - Bahia, entre as bacias hidrográficas dos rios Joanes e Jacuípe, próximo à costa marítima. Possui atualmente em funcionamento cinquenta e cinco indústrias, produzindo plásticos, resinas, fibras, fertilizantes e outros produtos da indústria petroquímica. A estrutura de produção desse complexo petroquímico se divide em: (a) Central de Matérias-Primas ou Indústria de Primeira Geração, esta é a unidade que, partindo da nafta, produz os produtos petroquímicos básicos ou seja, eteno, propeno, butadieno, benzeno, tolueno e xilenos; (2) Indústrias de Segunda Geração, são as unidades que utilizam como matérias-primas os produtos petroquímicos básicos, os quais dão origem aos produtos petroquímicos finais: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), e outros produtos petroquímicos intermediários como cloreto de vinila, estireno, etc.; (3) Indústrias de Terceira Geração, são as que transformam os produtos petroquímicos finais em bens de consumo, ou sejam, indústrias têxteis, de plásticos e borrachas, de detergentes e fertilizantes, de tintas e vernizes e de resinas.

Os resíduos gerados por essas indústrias, sejam sólidos ou líquidos, são de natureza complexa e exigem avançadas técnicas de tratamento. Para realizar o tratamento desses resíduos, foi fundada a CETREL S.A. - Empresa de Proteção Ambiental com os objetivos relacionados abaixo:

- a) preservar os mananciais de superfície que abastecem a região metropolitana de Salvador;
- b) proteger o aquífero subterrâneo, denominado Aquífero de São Sebastião, usado como reforço de abastecimento;
- c) evitar a contaminação nas cidades de Dias D'Ávila e Camaçari, que são núcleos de apoio urbano social à operação do Pólo Petroquímico e,
- d) preservar o trecho do litoral próximo ao lançamento final dos efluentes líquidos tratados.

As atividades da CETREL estão divididas em coleta, tratamento e disposição final dos efluentes líquidos na Estação Central de Tratamento (ECT), tratamento e disposição final dos resíduos sólidos perigosos (orgânicos, inorgânicos e borras oleosas), incineração de resíduos líquidos perigosos (compostos organoclorados, PCBs, pesticidas e outros) e monitoramento ambiental do ar e das águas subterrâneas.

A ECT recebe uma vazão média de $3.000 \text{ m}^3/\text{h}$, formada pelos efluentes industriais do complexo petroquímico de natureza orgânica, tendo uma composição complexa e variada. Alguns desses efluentes, podem reduzir a atividade biológica por serem tóxicos ou de difícil assimilação. Em sistemas biológicos de tratamento, a presença desses efluentes pode levar a uma redução da eficiência de remoção de material orgânico. Embora controlando rotineiramente a composição desses efluentes com análises dos seus diversos constituintes, a CETREL não dispõe de um parâmetro que permita avaliar o efeito inibidor desses efluentes sobre a atividade do lodo.

Neste trabalho, a fim de desenvolver uma metodologia que possa ser utilizada pela CETREL, para avaliar o efeito inibidor provocado por esses efluentes, optou-se por um teste respirométrico, a taxa de consumo de oxigênio - TCO. Essa opção parte do

princípio que o teste mede a velocidade com que os microorganismos consomem oxigênio para oxidação da matéria orgânica, traduzindo assim a atividade do lodo.

No Capítulo 2 (Revisão Bibliográfica) faz-se uma abordagem dos assuntos de interesse para o bom desenvolvimento deste trabalho, tendo-se como tópicos o tratamento biológico de efluentes líquidos, onde apresenta-se uma descrição do sistema de lodo ativado, a cinética de utilização do material orgânico, a inibição da atividade biológica, sendo feita ainda uma descrição dos métodos existentes para esse tipo de avaliação quanto à presença de poluentes prioritários.

A fase experimental está descrita no Capítulo 3 (Materiais e Métodos). Essa fase, foi dividida em duas etapas com objetivos e procedimentos analíticos distintos. Na Etapa 1, o objetivos eram avaliar se o teste da TCO se aplicava para a finalidade da pesquisa e selecionar entre um grupo de oito efluentes industriais, aqueles que mais promovem a redução na atividade biológica. Na Etapa 2 fez-se uma adequação da metodologia utilizada anteriormente para a avaliação dos efeitos inibidores dos efluentes selecionados sobre a atividade do lodo da CETREL. Ainda na Etapa 2, foram feitas análises de cromatografia para verificar a composição, quanto a compostos voláteis, e de demanda bioquímica de oxigênio, a fim de se obter dados sobre a biodegradabilidade desses efluentes.

No capítulo Apresentação e Análise dos Resultados (Capítulo 4) estão os dados de caracterização físico-química do efluente equalizado, dos efluentes industriais e do lodo utilizados nos testes realizados nas Etapas 1 e 2, os resultados das determinações das taxas de consumo de oxigênio de ambas as etapas e os resultados da análises cromatográficas e de demanda bioquímica de oxigênio dos efluentes industriais testados na da Etapa 2.

No Capítulo 5 (Discussão dos Resultados) a discussão é apresentada em duas partes: (a) na primeira parte, discute-se os métodos propostos na bibliografia consultada e o método desenvolvido na presente pesquisa; (b) na segunda parte discute-se os resultados obtidos na fase experimental, propondo-se um critério semi-quantitativo de avaliação do grau de inibição de efluentes industriais, apresentando-se ainda um procedimento a ser seguido durante os testes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O SISTEMA DE LODO ATIVADO

O emprego do sistema de lodo ativado no tratamento de águas residuárias, tem como objetivo a remoção da matéria orgânica. Nesses sistemas, a água residuária entra em contato com uma população mista de microorganismos, responsável pela formação dos flocos biológicos. No reator biológico, os flocos de lodo são mantidos em suspensão, através de aeração intensiva. O material suspenso e coloidal, presente na água residuária, é removido rapidamente por adsorção aos flocos biológicos. Esse material e o material dissolvido são degradados pelo metabolismo bacteriano (Winkler, 1981). A suspensão floculenta, é submetida a uma separação das fases sólida e líquida, obtendo-se o lodo decantado e o efluente clarificado. A concentração alta de microorganismos no lodo biológico, apresenta como principal característica, a capacidade de acelerar a remoção de matéria orgânica.

Na sua primeira concepção, o sistema de lodo ativado é operado de forma semi-continua (bateladas). Esse modo de operação consiste na introdução da água residuária num tanque, o reator biológico, onde se encontra o lodo ativado mantido em suspensão, e sob aeração. Promovida a remoção da matéria orgânica, a aeração é interrompida, seguindo-se o processo de sedimentação. O lodo ativado separa-se da água residuária tratada, que é descarregada como efluente. Depois da descarga, uma nova batelada de água residuária é introduzida.

O desenvolvimento do sistema de lodo ativado transformou o seu modo de operação intermitente, num regime contínuo, através da adição de um decantador de lodo ao reator, como mostra o esquema da Figura 2.1.

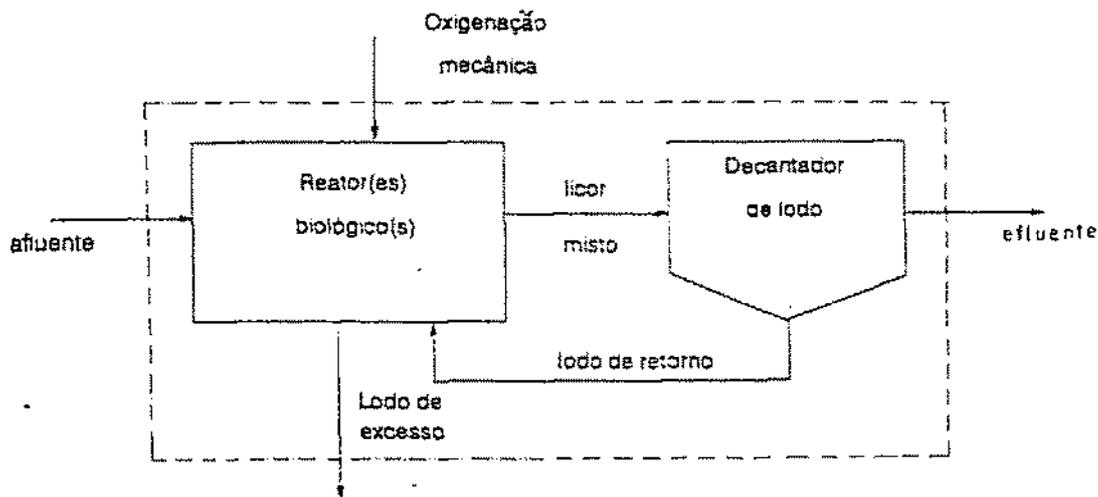


Figura 2.1 - Fluxograma básico de um sistema de lodo ativado.

Observa-se que o reator biológico, em sistemas de alimentação contínua, continua sendo a unidade principal do sistema, onde ocorre a mistura da água residuária e o lodo ativado, denominada de licor misto. A aeração do licor misto, mantém os flocos biológicos em suspensão e fornece o oxigênio necessário a oxidação da matéria orgânica. No decantador ocorre a sedimentação, por gravidade, sendo o lodo sedimentado recirculado para o reator biológico (lodo de retorno), acelerando o processo de remoção da matéria orgânica. A fase líquida removida junto à superfície do decantador (efluente clarificado) pode, na maioria dos casos, ser descarregada sem inconvenientes no corpo receptor.

No reator biológico, gera-se constantemente lodo, devido à síntese de matéria orgânica, provocando um aumento da concentração de sólidos suspensos no licor misto. Para garantir o desempenho adequado do reator biológico, torna-se necessário fazer uma

descarga de lodo (lodo de excesso), a fim de manter uma concentração constante de lodo.

Como parâmetros de controle operacional de um sistema de lodo ativado, têm-se a quantificação da matéria orgânica afluente e efluente, a concentração do lodo no reator, o tempo de permanência do lodo, o fator de carga e o tempo de retenção hidráulica.

Para a determinação quantitativa do material orgânico, utiliza-se a demanda química de oxigênio (DQO), que comparada com o teste alternativo da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), apresenta como vantagens a rapidez na obtenção dos resultados e a possibilidade de se fazer o balanço de massa do material orgânico (van Haandel, 1993).

A concentração de lodo biológico no licor misto é expressa em termos de sólidos suspensos voláteis. Essa concentração indica a quantidade de microorganismos presente, mas não diferencia o material bioquimicamente ativo do material inerte (Winkler, 1981).

Segundo van Haandel (1993), o parâmetro operacional mais importante é o tempo de permanência do lodo, também denominado de idade de lodo, definido como a razão entre a massa de lodo presente no sistema e a massa descarregada do sistema diariamente. Quanto maior for a idade do lodo, menor será a fração ativa nele presente e mais estável será o lodo. Já a idade de lodo curta, embora sendo maior a fração ativa, compromete a qualidade do efluente final, devido à frequente descarga de lodo do reator.

O fator de carga expressa a quantidade de matéria orgânica que o sistema recebe por dia e por unidade de massa de lodo, sendo também denominado de razão F/M (food/microorganism). A razão F/M pode ser considerada como a energia disponível

sistema aos microorganismos presentes no lodo, portanto envolvida na determinação da atividade do lodo (Winkler, 1981).

O tempo de retenção hidráulica, traduz o tempo de permanência da fase líquida no tanque de aeração, sendo dado pela razão entre o volume do reator e a vazão afluyente.

2.2. CINÉTICA DE UTILIZAÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO

2.2.1. Matéria Orgânica em Águas Residuárias

A concentração e composição da matéria orgânica em águas residuárias variam com a natureza desta. Segundo Metcalf e Eddy (1991), os principais grupos de substâncias orgânicas presentes nas águas residuárias domésticas são as proteínas (40 - 60%), os carboidratos (25 - 50%) e os óleos e graxas (10%). Os efluentes industriais podem conter uma variedade de substâncias orgânicas em diferentes concentrações, conforme a matéria prima utilizada e os processos empregados para a obtenção de produtos. Assim como nas águas residuárias domésticas, essas substâncias podem ser biodegradáveis, apresentando consumo de oxigênio quando o processo oxidativo é aeróbio, e não biodegradáveis. Águas residuárias da indústria petroquímica, geralmente apresentam como características a presença de substâncias orgânicas tóxicas, óleos, substâncias refratárias e uma faixa limitada de substâncias nutrientes necessárias ao metabolismo bacteriano.

A Tabela 2.1 apresenta, para diferentes tipos de águas residuárias, exemplos de concentrações de matéria orgânica, expressas em termos DBO, DQO e sólidos suspensos voláteis (SSV).

Tabela 2.1 - Concentração de matéria orgânica apresentada por águas residuárias de diferentes naturezas.

ÁGUA RESIDUÁRIA	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	SSV (mg/L)
Doméstica USA ¹	220	500	165
Doméstica BR ²	369	727	252
Farmacêutica	2950	5840	4970
Química Orgânica	453	1097	2160
Óleo Vegetal	3474	6302	1740
Têxtil	393	951	2620
Poliéster e Nylon	207	543	1689

Referência: Eckenfelder e Grau. Activated Sludge Process Design and Control: Theory and Practice. Volume 1. 1992.

1- Metcalf & Eddy, Inc. Wastewater Engineering - Treatment, Disposal and Reuse. 3rd. 1991.

2- van Haandel e Lettinga. Tratamento Anaeróbio de Esgotos - Um Manual para Regiões de Clima Quente. 1994.

2.2.2. Oxidação Bioquímica

Os sistemas biológicos aeróbios para tratamento de águas residuárias dependem dos organismos heterotróficos que, na presença de oxigênio, utilizam substâncias

orgânicas presentes na água residuária como fonte de carbono para a produção de energia e para a síntese celular.

O processo metabólico das bactérias heterotróficas aeróbias pode ser entendido como a soma de três atividades:

a) através da membrana celular, o substrato é removido para o interior do organismo por osmose, seja de compostos dissolvidos do meio ou de compostos previamente adsorvidos e solubilizados pelas enzimas segregadas pelo organismo. Parte do substrato introduzido na célula é transformado quimicamente em produtos finais estáveis. Esse processo é acompanhado de liberação de energia que é utilizada pelo organismo para desempenhar suas funções vitais como mobilidade, transporte da massa no interior da célula, etc. Essa transformação química do substrato é chamada catabolismo;

b) a outra parte do substrato orgânico introduzido na célula e armazenado é utilizada para formação (síntese) de material celular. A síntese se dá através de reações bioquímicas que utilizam compostos presentes no substrato e enzimas catalisadoras produzidas pelas próprias células. Essas enzimas são essenciais para o metabolismo e são específicas para o substrato. O processo de síntese de material celular denomina-se anabolismo e,

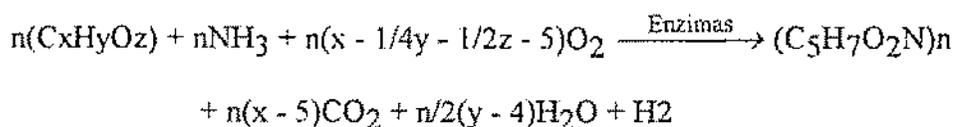
c) independente dos processos de catabolismo e anabolismo, o organismo oxida seu próprio material celular ou de outras células, num processo denominado respiração endógena. Na respiração endógena como no catabolismo há liberação de energia.

As equações de oxidação do substrato, síntese e respiração endógena, podem ser escritas como (Ros, 1993):

a) oxidação



b) síntese celular



c) respiração endógena



H1, H2 e H3 representam a produção de energia no sistema.

Segundo van Haandel (1993), em princípio, os processos de catabolismo e anabolismo resultam em fenômenos mensuráveis. Em processos de tratamento aeróbios, a oxidação do material orgânico causa consumo do oxigênio dissolvido na água e este consumo pode ser determinado experimentalmente.

O material celular produzido, ou seja, a massa bacteriana, é expressa como sólidos suspensos voláteis (SSV). Através de observações experimentais, determinou-se uma faixa de 0,35 a 0,52 gSSV/gDQO para produção de microorganismos, sendo esta razão denominada fator de crescimento "Y" (van Haandel, 1993).

Para determinação da fração do substrato utilizada no anabolismo, necessita-se estabelecer a DQO de uma unidade de massa de microorganismo "p". Marais e Ekama (1976), após investigação experimental, obtiveram para "p" um valor médio igual a 1,48

mgDQO/mgSSV. Dias *et al.* (1983), determinaram experimentalmente um valor de "p" igual a 1,5 mgDQO/mgSSV.

Assim, adotando-se $Y = 0,45$ e $p = 1,5$, determina-se as frações como:

- material anabolizado $pY = 2/3$
- material catabolizado $1 - pY = 1/3$

Observa-se ainda que os microorganismos são sujeitos a decaimento. Nesse decaimento uma fração da massa celular é biodegradável, podendo contribuir como fonte de material orgânico. A fração não biodegradável, é denominada de resíduo endógeno, tendo sido experimentalmente determinada como sendo igual a 0,2 (Dias *et al.*, 1983).

2.2.3. Modelo de Michaelis-Menten

Os modelos que descrevem o processo de crescimento da massa biológica, consideram que a utilização do substrato é função da massa de organismos presentes ou ainda, que a variação da massa de organismos é função dessa utilização. Existem dois modelos formalmente idênticos, embora conceitualmente existam diferenças básicas entre eles. Para descrever a utilização da matéria orgânica, o primeiro modelo parte das observações de Monod sobre taxas de crescimento bacteriano em culturas contínuas. O segundo modelo, o qual será apresentado a seguir, baseia-se na cinética de utilização do substrato pelos organismos, com base na teoria desenvolvida por Michaelis-Menten para cinética de reações enzimáticas.

Enzimas são substâncias, na sua maioria moléculas de proteínas, excretadas pelas bactérias e responsáveis pela aceleração de reações de estabilização da matéria orgânica.

Para a maioria das enzimas, a taxa de reação ou seja, a quantidade de produto formado por unidade de tempo e por unidade de volume "V", varia com a concentração do substrato. A Figura 2.2 mostra como se dá a variação da taxa de reação em função do substrato. Nessa figura o valor de $V_{\text{máx}}$ corresponde à taxa máxima de utilização do substrato ou formação do produto. O valor $V_{\text{máx}} / 2$ define o valor da constante de Michaelis-Menten " K_M ".

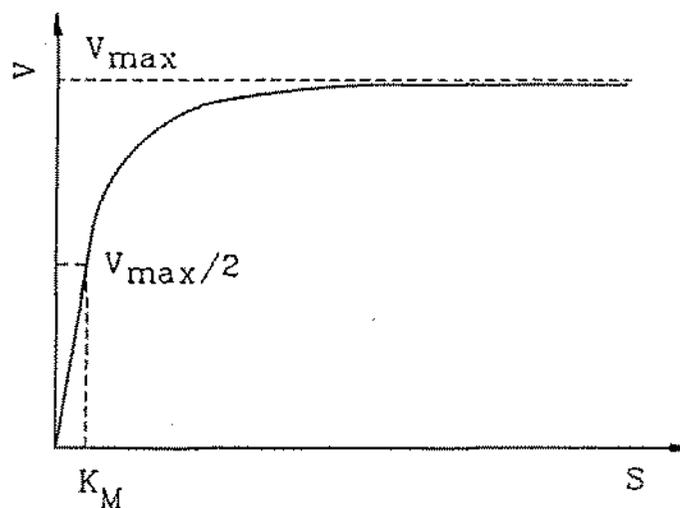


Figura 2.2 - Gráfico da taxa de reação, V, em função da concentração do substrato, S, para a cinética de Michaelis-Menten.

Para explicar a variação de V com a concentração, a formulação da teoria de Michaelis-Menten considera uma reação intermediária reversível com a formação de um produto substrato-enzima, antes da formação irreversível do produto final P, podendo ser representada como:



Nessa reação, a enzima E se combina com o substrato S formando o subproduto enzima-substrato. A reação de formação do produto ES ocorre a uma taxa proporcional

com a constante K_1 . O produto intermediário ES pode se dissociar em E e S a uma taxa K_2 ou em E e P a uma taxa igual a K_3 .

As expressões que representam a taxa de reação de formação do produto final (V_3), a taxa de formação (V_1) e a taxa de degradação do complexo ES ($V_{2,3}$), são respectivamente:

$$V_3 = K_3 * ES \quad (2)$$

$$V_1 = K_1 * E * S \quad (3)$$

$$V_{2,3} = (K_2 + K_3) * ES \quad (4)$$

Sob condições estacionárias, as taxas de formação e degradação do subproduto ES são as mesmas, podendo-se igualar à equação (3) a equação (4), obtendo-se:

$$V_1 = V_{2,3} \quad e,$$

$$ES = E * S / (K_2 + K_3) / K_1 \quad (5)$$

A constante de Michaelis-Menten K_M é definida como:

$$K_M = (K_2 + K_3) / K_1 \quad (6)$$

E, substituindo na equação (5):

$$ES = E * S / K_M \quad (7)$$

Como as enzimas atuam como catalisadoras, sua concentração total (E_T) não varia durante a reação. Neste caso tem-se:

$$E_T = E + ES \quad (8)$$

$$E = E_T - ES \quad (9)$$

Substituindo-se a equação (9) para E, na equação (7):

$$ES = E_T * (S / S + K_M) \quad (10)$$

Substituindo-se esta expressão para ES, na equação (2), tem-se:

$$V = K_3 * E_T * S / (S + K_M) \quad (11)$$

A taxa máxima, $V_{\text{máx}}$, é obtida quando a reação se desenvolve em uma situação na qual se tem uma concentração de substrato muito elevado. Neste caso o valor de K_M é insignificante em relação a S e, assim,

$$V_{\text{máx}} = K_3 * E_T \quad (12)$$

Substituindo-se a equação acima na equação (11), obtém-se:

$$V = V_{\text{máx}} * S / (S + K_M) \quad (13)$$

Quando o valor da concentração do substrato é muito menor que K_M , a equação (13) fica:

$$V = V_{\text{máx}} * S / K_M \quad (14)$$

A taxa de reação é proporcional à concentração do substrato. Quando $S = K_M$, $V = V_{\text{máx}} / 2$ ou seja, quando K_M é igual a concentração do substrato a taxa de reação é igual à metade do seu valor máximo.

As relações de Michaelis-Menten e Monod foram obtidas em condições bem definidas, ou seja, a primeira parte de reações enzimáticas de uma única enzima com um substrato único e a segunda parte da utilização de culturas puras na presença de um único substrato. No processo de lodo ativado a biomassa é constituída por culturas heterogêneas, o substrato é constituído por um grande número de substâncias dissolvidas ou em suspensão e há a participação de uma enorme variedade de enzimas.

No caso da CETREL, tanto a teoria de Monod quanto a de Michaelis-Menten são inadequadas. Além da composição complexa desses efluentes, o lodo desenvolvido nos tanques de aeração, apresenta uma população de microorganismos também complexa. No entanto, fez-se necessária a apresentação da teoria de Michaelis-Menten, para melhorar o entendimento das hipóteses desenvolvidas por Watkin, Volskay e Grady, sobre os tipos de inibição da atividade microbiana (Eckenfelder, 1992).

2.3. INIBIÇÃO DA ATIVIDADE BIOLÓGICA

A constante de inibição K_I foi primeiro empregada por Haldane (1965) para quantificar a inibição provocada por uma substância tóxica. Para uma concentração da substância tóxica igual a constante, a taxa de utilização do substrato seria reduzida para a metade de sua taxa máxima, ou seja:

$$V_i = V_0 * X / X + K_I$$

onde,

V_i = taxa de inibição;

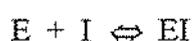
X = concentração da substância tóxica e,

K_I = constante de Haldane.

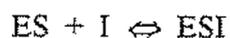
Watkin e Eckenfelder (1989), através de estudos com diferentes tipos de lodo, em um reator de bateladas de lodo alimentado continuamente, com 2,4-diclorofenol (DCP) e glicose, demonstraram que a constante de inibição K_I depende do sistema enzimático envolvido e das características da população microbiana. A constante K_I , nesses estudos, apresentou valores que variavam de 6,5 a 40,4 mg/L, para diferentes tipos de lodo.

Watkin (1986), Volskay e Grady (1988), citados por Eckenfelder (1992), apresentaram três tipos de inibição enzimática reversível analisados de acordo com a teoria básica de Michaelis-Menten:

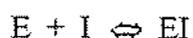
a) inibição competitiva - o inibidor combina com a enzima livre para formar complexo enzima-inibidor, análogo ao complexo enzima-substrato, afetando a utilização do substrato:



b) inibição não competitiva - o inibidor não combina com a enzima livre e não afeta sua reação com o substrato normal. Entretanto combina com o complexo enzima-substrato, formando um complexo inativo enzima-substrato-inibidor:



c) inibição mista - o inibidor combina com a enzima livre ou com o complexo enzima-substrato, interferindo na ação de ambas:



As relações que descrevem os mecanismos de inibição, tem uso limitado para águas residuárias da indústria petroquímica. Na maioria dos casos, para essas águas, o inibidor não é bem definido, a composição do lodo e do substrato é variável e podem ocorrer interações sinérgicas ou antagônicas entre inibidores e inibidores-substratos. Dessa forma, para o caso específico deste trabalho, optou-se por um procedimento empírico para avaliar a inibição da atividade do lodo da CETREL através da respiração dos microorganismos.

2.3.1. Fatores que Inibem a Atividade dos Microorganismos

A inibição na atividade dos microorganismos está associada a fatores como a temperatura e o pH, que atuam sobre a ação enzimática e a qualidade do substrato. No que diz respeito à temperatura, a taxa de reações enzimáticas é aproximadamente o dobro a cada aumento de 10°C, até a temperatura ótima. Acima dessa temperatura a

fração proteica sofre desnaturação, resultando na destruição da enzima (Sawyer e McCarty, 1978).

Em relação ao pH, este exerce um efeito pronunciado sobre as reações enzimáticas, sendo esse efeito diferente para cada enzima. O decréscimo da atividade enzimática a uma pH alto ou baixo é devido a dois fatores: a dissociação de grupos formadores dos aminoácidos (grupo amino $-NH_2$ e carboxilo $-COOH$) e a desnaturação de proteínas (Morrison e Boyd, 1990). Em se tratando da qualidade do substrato, várias substâncias ou misturas complexas exercem efeitos tóxicos sobre os organismos que realizam a oxidação da matéria orgânica no processo de lodo ativado, apresentando como resultado se tem a inibição completa ou parcial da atividade biológica.

Ros (1993), apresenta como possíveis causas da inibição da atividade microbiana, em sistemas de oxidação biológica:

- a) substâncias orgânicas que são tóxicas em altas concentrações, mas biodegradáveis em baixas concentrações (fenol, formaldeído);
- b) substâncias que possuem um limiar tóxico dependendo das condições de operação (metais pesados) e,
- c) sais inorgânicos e amônia que provocam retardação no processo, quando presentes em elevadas concentrações.

Dentre os fatores apresentados como responsáveis pela inibição da atividade biológica, a temperatura não será um fator considerado, neste trabalho, como tal, pois todas as análises foram realizadas à temperatura ambiente, que se manteve entre 26 e 28°C.

2.3.2. Avaliação da Inibição por Respirometria

O fenômeno da respiração nos microorganismos aeróbios se deve à oxidação da matéria orgânica para obtenção de energia e síntese do material celular, apresentando um consumo de oxigênio. A variação da concentração de oxigênio dissolvido no licor misto de um sistema de lodo ativado, permite realizar medidas da respiração dos microorganismos. A seguir serão apresentados alguns tipos de respirômetros e métodos respirométricos, citados na bibliografia consultada.

2.3.2.1. Tipos de respirômetros

As medidas respirométricas podem ser realizadas com respirômetros abertos e respirômetros fechados. Os respirômetros fechados são divididos em manométricos, volumétricos e combinados e os respirômetros abertos em contínuos e descontínuos.

A seguir faz-se uma descrição de alguns tipos de respirômetros segundo Ros (1993):

a) frasco de DBO - neste tipo de respirômetro é utilizado um frasco de DBO para realização das medidas, sendo a concentração de oxigênio dissolvido determinada em um volume conhecido de amostra de lodo, utilizando-se um eletrodo com membrana seletiva de oxigênio. De acordo com APHA, 1992;

b) Warburg - esse respirômetro utiliza o princípio manométrico. A suspensão do lodo respira em uma ambiente fechado, a uma temperatura e volume constantes, como mostra a Figura 2.3. A utilização do oxigênio com o tempo é determinada

pelo decréscimo da pressão no sistema. O CO_2 liberado é absorvido por uma solução de KOH , para que assim o decréscimo na pressão seja somente devido ao consumo de oxigênio. Uma descrição detalhada pode ser vista em *Techniques Manométric*, Umbreit e Stauffer (1964);

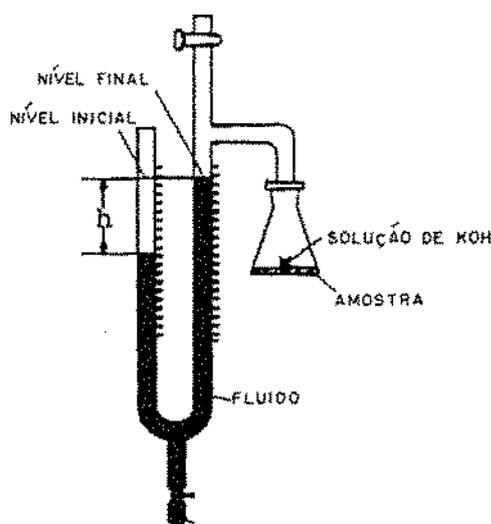


Figura 2.3 - Esquema de um respirômetro de Warburg

c) Sapromat - o método Sapromat (manufaturado pela fabrica suíça Voith), é um aperfeiçoamento do método volumétrico. O aparelho é construído sobre um termostato com vários elementos de medida, mostrado na Figura 2.4. Cada elemento é conectado a uma célula eletrolítica que libera oxigênio puro sempre que a pressão interna no sistema decresce. A quantidade de oxigênio consumida é automaticamente registrada e o CO_2 liberado é absorvido por uma solução alcalina, que está em um compartimento separado no recipiente;

d) HACH - Nesse respirômetro (manufaturado pela HACH, WTW), uma amostra da suspensão de lodo é colocada em uma garrafa que é conectada a um manômetro de mercúrio, como mostrado na Figura 2.5. Acima da amostra uma

quantidade de ar, com aproximadamente 21% do volume como oxigênio, é responsável pelo restabelecimento do oxigênio quando este for consumido com o tempo. Com isso, uma queda de pressão na garrafa é registrada pelo manômetro e lida diretamente em mg/L de O_2 . O CO_2 produzido, assim como no respirômetro Sapromat, é absorvido por uma solução de KOH;

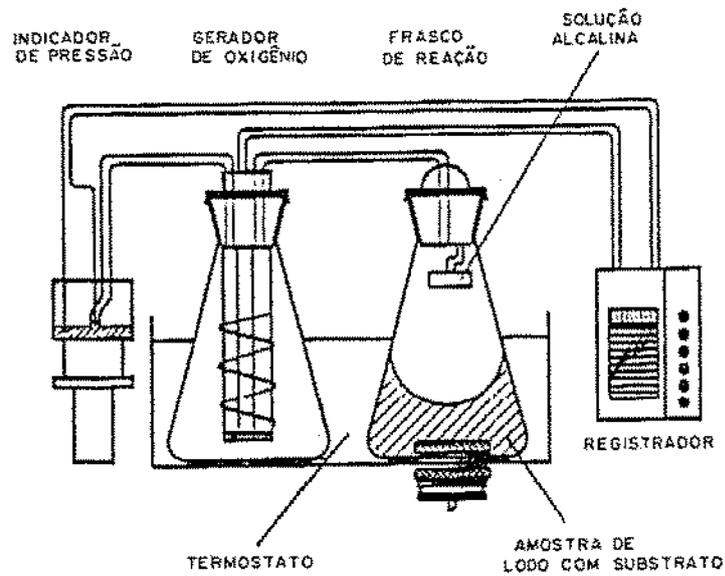


Figura 2.4 - Esquema do respirômetro SaproMat

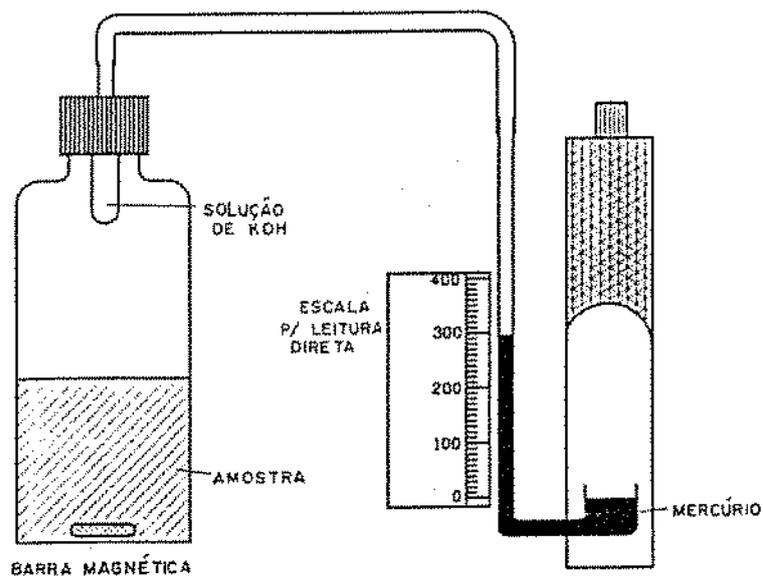


Figura 2.5 - Esquema do respirômetro HACH

d) respirômetros abertos - esses respirômetros são constituídos de recipientes com termostato, onde a suspensão do lodo é colocada. São equipados com medidor de oxigênio com eletrodo, registrador e computador para o cálculo dos resultados. As Figuras 2.6 e 2.7 mostram respectivamente, dois tipos de respirômetros abertos, com alimentação descontínua e com alimentação contínua respectivamente.

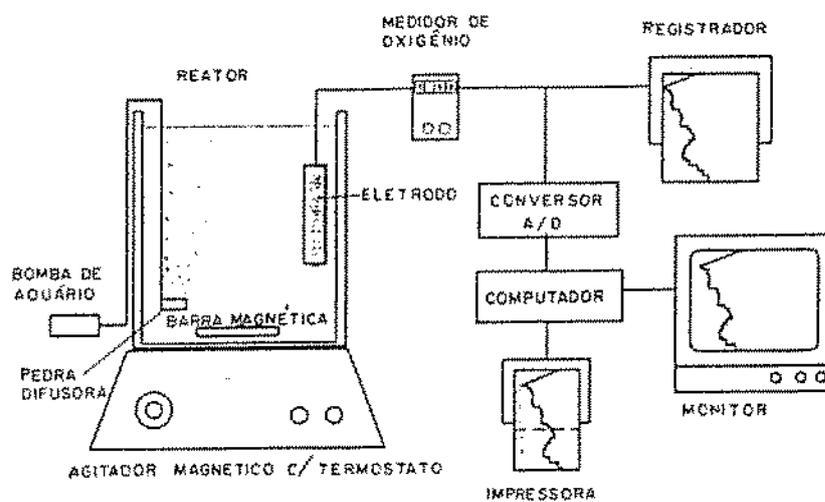


Figura 2.6 - Respirômetro aberto descontínuo

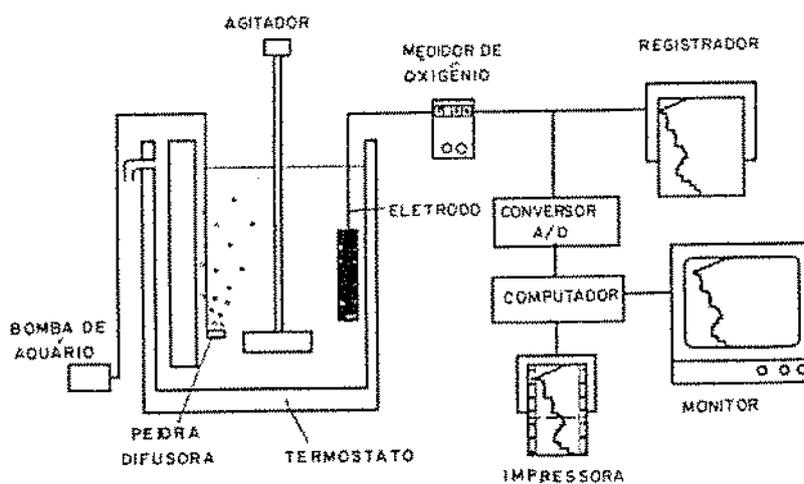


Figura 2.7 - Respirômetro aberto contínuo

Além dos respirômetros abertos anteriormente citados, Ros (1993) apresenta vários autores que empregaram outras configurações como Blok (1974 e 1976), Clarke *et al.* (1978), Farkas (1981), Edwards e Sherrard (1982), Cech *et al.* (1984), Therien *et al.* (1984), Sollfrank e Gujer (1985), Suscha e Ferrara (1986), Ros *et al.* (1988a, 1988b), Vanrolleghem *et al.* (1991).

No presente estudo, a atividade do lodo da CETREL foi avaliada com um respirômetro do tipo fechado, consistindo em um erlenmeyer vedado por um eletrodo de membrana seletiva de oxigênio.

2.3.3.2. Métodos respirométricos

Serão apresentados a seguir, métodos baseados na respirometria, que foram desenvolvidos com o propósito de verificar o efeito de substâncias tóxicas, na atividade biológica: método segundo Ros (1993), método 209 OECD (Organization for Economic Co-Operation and Development) descrito por Eckenfelder (1992), método do reator de bateladas com alimentação contínua (FBR) de Philbrook e Grady (1985) e Watkin e Eckenfelder (1989), método da inibição do consumo da glicose de Larson e Schaeffer (1982), método de inibição do consumo de oxigênio pelo lodo ativado, 1986 - ISO 8192 (International Organization for Standardization).

•Método de Ros (1993)

A determinação da toxicidade através da respirometria é subordinada a teoria da inibição enzimática e, na prática, é dividida em duas partes:

a) inibição da respiração endógena - o teste é realizado, determinando-se inicialmente a taxa de consumo de oxigênio da fase endógena da amostra de lodo. O lodo é submetido a nova aeração, sendo então adicionada a substância tóxica. Após um intervalo de tempo (60 min), é determinada novamente a taxa de respiração endógena do lodo, a qual normalmente será inferior à primeira. A porcentagem de inibição será:

$$\% \text{ Inibição} = [(R_s - R_{s'}) / R_s] * 100$$

onde:

R_s = taxa de respiração específica do lodo antes da adição da substância tóxica em $\text{mg O}_2 \cdot \text{g SSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ e,

$R_{s'}$ = taxa de respiração específica do lodo após adição da substância tóxica em $\text{mg O}_2 \cdot \text{g SSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

b) inibição da respiração exógena - uma amostra de lodo na fase endógena é alimentada com substrato, determinando-se a taxa de consumo de oxigênio exógena. Quando o lodo atinge a fase endógena, adiciona-se uma determinada quantidade da substância tóxica. Após um intervalo de tempo (60 min), adiciona-se a mesma quantidade do substrato utilizado anteriormente, medindo-se a nova taxa de consumo de oxigênio exógena. A porcentagem de inibição será determinada conforme a equação anterior.

•Método 209 OECD

O método, citado por Eckenfelder (1992), determina a taxa de consumo de oxigênio do lodo ativado, utilizando-se um substrato sintético e a substância tóxica, adicionada em várias concentrações. Primeiramente a taxa de consumo de oxigênio é

determinada imediatamente após a adição da substância tóxica. Após trinta minutos de aeração determina-se novamente a taxa de consumo de oxigênio. O valor de EC_{50} (concentração específica) é dado como a concentração da substância tóxica, para a qual a taxa de consumo de oxigênio, após trinta minutos de aeração é 50% da taxa de consumo de oxigênio inicial. Esse método utiliza como substância de referência (prova da sensibilidade do lodo) o 3,5-diclorofenol, devendo o valor de EC_{50} determinado para essa prova, estar entre 5 e 30 mg/L para validade do teste.

•Método de bateladas de lodo com alimentação contínua - FBR

Esse método foi empregado por Philbrook e Grady (1985) e Watkin e Eckenfelder (1989) para estudos da cinética de poluentes específicos no lodo ativado. As características essenciais desse método são: a substância tóxica, é introduzida continuamente no reator a uma concentração elevada e com uma baixa taxa de fluxo para que não ocorram variações significantes no seu volume; a taxa de alimentação excede a taxa de utilização máxima do substrato. Dois litros de lodo são colocados no reator, uma amostra é retirada antes do início da alimentação para as determinações da taxa de consumo de oxigênio, sólidos suspensos totais e voláteis. O fluxo é introduzido a uma taxa de 100 mL/h, durante três ou quatro horas. A taxa de consumo de oxigênio é determinada durante o teste com medidas no próprio reator, e amostras são coletadas a cada vinte minutos para determinações de sólidos suspensos.

•Teste de inibição do consumo da glicose

Larson e Schaeffer, citados por Eckenfelder (1992), desenvolveram um teste rápido de toxicidade, baseado na inibição do consumo da glicose pelo lodo ativado na

presença de substâncias tóxicas. O teste consiste na determinação da concentração de glicose após um período de contato com o lodo, na presença de uma água residuária tóxica e na ausência desta. O procedimento para a realização do teste compreende as fases descritas a seguir:

- a) em um recipiente coloca-se 10 mL da água residuária a ser avaliada, seguidos de 1mL de solução estoque de glicose e 10 mL de lodo ativado, aerando-se a uma baixa intensidade;
- b) após sessenta minutos, adiciona-se duas gotas de ácido clorídrico, para que cesse a atividade e, em seguida, determina-se a concentração de glicose;
- c) para a prova em branco do lodo, coloca-se em outro recipiente, 10 mL de água destilada, seguidos de 1mL de solução estoque de glicose e 10 mL de lodo ativado, aerando-se a uma baixa taxa. Repete-se a seguir o procedimento do item b;
- d) para a solução controle da glicose, coloca-se num terceiro recipiente, 30 mL de água destilada, seguidos de 1mL de solução estoque de glicose e duas gotas de ácido clorídrico, medindo-se a seguir a concentração de glicose.

A porcentagem de inibição é calculada como se segue:

$$\text{Inibição} = (C - C_b) / (C_o - C)$$

onde,

C = concentração final de glicose na solução com água residuária;

C_b = concentração final na prova em branco e,

C_o = concentração inicial da solução de controle da glicose.

•Método - ISO 8192

O princípio do método se baseia no fato de que, o lodo ativado, na presença de um substrato biodegradável, consome oxigênio rapidamente. Por outro lado, a adição de uma substância tóxica, resulta em um decréscimo no consumo de oxigênio. A porcentagem de inibição é estimada, comparando-se as taxas de consumo de oxigênio do lodo na presença de um substrato sintético (prova em branco) e de uma mistura deste com a substância tóxica. O método apresenta procedimentos distintos para lodo de baixa (Método A) e alta (Método B) concentração de sólidos suspensos. O Método A se aplica para concentração de lodo entre 100 e 200 mg/L, e por não se aplicar ao caso da CETREL, não será aqui descrito. O Método B se aplica para concentração de lodo em torno de 1500 mg/L. O método B consiste em se determinar a taxa de consumo de oxigênio de uma mistura contendo substrato sintético, lodo ativado e substância ou água residuária tóxica, após trinta minutos de aeração. A seguir, determina-se o consumo de oxigênio de uma mistura de lodo ativado e substrato sintético sob as mesmas condições anteriores. Uma prova para determinar o consumo de oxigênio devido a processos físico-químicos, é feita com uma mistura formada pelo substrato sintético, substâncias ou água residuária tóxica e água, se necessário adicionar cloreto de mercúrio para inibir a atividade biológica.

Para cada concentração da substância teste, a porcentagem de inibição do consumo de oxigênio, é dada pela equação:

$$\text{Inibição} = \{ [R_b - (R_t - R_{f_q})] / R_b \} * 100$$

onde:

R_t = taxa de consumo de oxigênio com a substância tóxica;

R_b = taxa de consumo de oxigênio da prova em branco e,

Rfq = taxa de consumo de oxigênio devido a processos físico-químicos.

Os resultados são expressos em termos do valor de EC_{50} , ou seja, a concentração específica da substância tóxica para a qual a taxa de consumo de oxigênio da prova em branco é reduzida em 50%.

A fim de garantir a validade dos resultados do teste, deve-se verificar a sensibilidade do lodo ativado, usando-se uma substância de referência, por exemplo o 3,5-diclorofenol. No caso de lodo ativado de esgotos domésticos, a validade do teste se dá quando o EC_{50} da solução de referência estiver entre 5 e 30 mg/L.

2.4. PRESENÇA DE POLUENTES PRIORITÁRIOS

2.4.1. Histórico do Problema de Poluentes Prioritários

O estabelecimento de um histórico sobre o problema dos poluentes prioritários tem como referencial, na literatura técnica internacional, a experiência americana nesta questão, iniciada há mais de 10 anos.

Uma decisão judicial, em 07/06/78 que ficou conhecida como "EPA Consent Decree", determinou a EPA - Environmental Protection Agency, a publicação de uma listagem de substâncias tóxicas, para as quais deveriam ser, posteriormente, estabelecidos padrões para lançamento de efluentes líquidos (Keith, 1979).

O EPA Consent Decree regulamentou 129 substâncias que compõem a lista de poluentes prioritários (PPs), adotando os seguintes critérios de seleção (Antony e Breimhurst, 1981):

- a) substâncias que apresentam substancial evidência de cancerogenicidade e mutagenicidade;
- b) substâncias estruturalmente similares aos compostos mencionados acima ou alguma evidência de cancerogenicidade ou mutagenicidade e,
- c) substâncias presentes em efluentes industriais que tenham efeitos tóxicos sobre humanos ou organismos aquáticos a concentrações suficientemente elevadas.

A relação desses 129 poluentes compreende 114 compostos orgânicos, 13 metais e 2 inorgânicos. Posteriormente, com a retirada dos poluentes diclorodifluoreto, triclorofluorometano e éter bis(clorometílico), essa relação foi reduzida para 126 poluentes os quais estão mostrados na Tabela 2.2.

Em 1978, as indústrias, com raríssimas exceções, não tinham dados analíticos e históricos consistentes sobre a presença de poluentes tóxicos nos seus efluentes, visto que o controle da EPA era feito, até então, com base apenas nos poluentes convencionais. Tornou-se então, necessário o desenvolvimento de um programa de procedimentos e métodos de coleta, preservação e análise de amostras de poluentes tóxicos em efluentes orgânicos industriais.

Robertson (1980), apresentou como conclusões sobre os resultados da fase inicial de investigação da EPA, os itens abaixo:

- a) foram investigadas 35 categorias industriais, sendo detectados 120 poluentes prioritários dos 126 relacionados;

Tabela 2.2 - Lista de poluentes prioritários da EPA

Acenafteno	1,3-Dicloropropileno	Ftalato de di-n-butila	Endrin aldeído
Acroleína	2,4-Dimetilfenol	Ftalato de di-n-octila	Heptacloro
Acrilonitrila	2,4-Dinitrotolueno	Ftalato de dietila	Heptaclor expósido
Benzeno	2,6-Dinitrotolueno	Ftalato de dimetila	Alfa-BHC
Benzidina	1,2-Difenilhidrazina	1,2-Benzantraceno	Beta-BHC
Tetracloreto de carbono	Etilbenzeno	3,4-Benzopireno	Gama-BHC
Clorobenzeno	Fluoranteno	3,4-Benzofluoranteno	Delta-BHC
1,2,4-Triclorobenzeno	Éter 4-clorofenil fenílico	11,12-Benzofluoranteno	PCB-1242
Hexaclorobenzeno	Éter 4-bromofenil fenílico	Criseno	PCB-1254
1,2-Dicloroetano	Éter bis(2-cloroisopropil)	Acenaftaleno	PCB-1221
1,1,1-Tricloroetano	Bis(2-cloroetoxi) metano	Antraceno	PCB1232
Hexacloroetano	Cloroeto metileno	1,12-Benzoperileno	PCB1248
1,1-Dicloroetano	Cloroeto de metila	Fluoreno	PCB-1260
1,1,2-Tricloroetano	Brometo de metila	Fenantreno	PCB-1016
1,1,2,2-Tetracloroetano	Bromofórmio	Dibenzo(a,h) antraceno	Toxafeno
Cloroetano	Clorodibromometano	Ideno (1,2,3-cd) pireno	Antimônio
Éter bis(2-cloroetilico)	Hexaclorobutadieno	Pireno	Arsênio
Éter 2-cloroetil vinílico	Isoforona	Tetracloroetileno	Asbestos
2-Cloronaftaleno	Naftaleno	Tolueno	Berílio
2,4,6-Triclorofenol	Nitrobenzeno	Tricloroetileno	Cádmio
Paraclorometacresol	2-Nitrofenol	Cloroetileno	Cromo
Clorofórmio	4-Nitrofenol	Aldrin	Cobre
2-Clorofenol	2,4-Dinitrofenol	Dieldrin	Cianetos
1,2-Diclorobenzeno	4,6-Dinitro-o-cresol	Clordano	Chumbo
1,3-Diclorobenzeno	n-Nitrosodimetilamina	4,4'-DDT	Mercúrio
1,4-Diclorobenzeno	n-Nitrosodifenilamina	4,4'-DDE (p,p'-DDX)	Níquel
3,3-Diclorobenzidina	n-Nitrosodi-n-propilamina	4,4'-DDD (p,p'-TDE)	Selênio
1,1-Dicloroetileno	Pentaclorofenol	Alfa-endosulfan	Prata
1,2-Trans-dicloroetileno	Fenol	Beta-endosulfan	Tálio
1,2-Dicloropropano	Ftalato de butil benzila	Diclorobromometano	Endrin
2,4-Diclorofenol	Ftalato de bis(2-etilhexila)	Sulfato de endosulfan	Zinco
Hexaclorociclopentadieno		2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-o-dioxin	

b) a maior frequência de PPs ocorreu nos efluentes das indústrias de processamento químico. Entretanto, os metais foram as substâncias individualmente mais identificadas. A Tabela 2.3 mostra o número de poluentes prioritários identificados pela EPA em algumas categorias industriais;

Tabela 2.3 - Número de poluentes prioritários identificados no estudo de triagem da EPA

Categoria industrial	Nº de amostras	Nº de PPs
Produtos orgânicos e plásticos	723	106
Pesticidas	147	80
Refino de petróleo	76	58
Estação tratamento centralizada	40	18
Aterros de resíduos	7	17
Sabões e detergentes	20	11

Referência: Robertson, John H. Water Pollution Control. 1980.

2.4.2. Efeitos dos Poluentes Prioritários em Sistemas de Tratamento Biológico

A presença de poluentes prioritários nos efluentes da indústria petroquímica, se deve ao fato de que, entre a matéria-prima utilizada na fabricação de seus produtos estão os considerados poluentes prioritários. Quando presentes nas águas residuárias, os PPs, causam vários efeitos adversos, tornando-se necessário seu controle. Antony e Breimhurst (1981), numa investigação sobre a determinação de concentrações máximas

de poluentes prioritários no afluente de estações de tratamento, consideraram os seguintes efeitos:

a) sobre as condições de trabalho do operador da estação de tratamento - o problema mais significativo está relacionado com a emissão de substâncias voláteis e semi-voláteis durante as operações normais de unidades da estação de tratamento, como por exemplo a unidade de remoção de voláteis, os tanques de aeração, os digestores aeróbios;

b) sobre a atividade do lodo - o lodo de estações de tratamento biológico, sofre efeitos de relativa inibição em sua atividade, quando ocorre a presença de poluentes prioritários. A Tabela 2.4 mostra as concentrações limites a partir das quais, começa a haver efeitos inibidores de alguns poluentes nos processos de lodo ativado;

c) sobre as águas receptoras - a presença de poluentes prioritários em corpos d'água apresentam como problemas principais, a restrição quanto aos usos domésticos e industriais e a toxicidade a organismos aquáticos. Na Tabela 2.5 são apresentadas as concentrações limites de 21 poluentes prioritários toleráveis para água potável e águas doces;

d) sobre o processo de digestão do lodo - a presença de poluentes prioritários pode inibir ou reduzir o processo de digestão do lodo e,

e) sobre as alternativas de disposição do lodo - estas podem ser limitadas pelas concentrações de poluentes prioritários. A aplicação do lodo sobre o solo exige limites de taxas de aplicação.

Tabela 2.4 - Faixas de concentrações limites de poluentes prioritários a partir das quais começam a haver efeitos inibidores no lodo ativado.

Poluente Tóxico	Concentração (mg/L)	Poluente Tóxico	Concentração (mg/L)
Arsênio	0,1	Etilbenzeno	200
Benzeno	100 - 500	Chumbo	1 - 5
Benzidina	500	Mercúrio	0,1 - 1
Cádmio	1 - 10	Naftaleno	500
2-Clorofenol	20 - 200	Níquel	1 - 2,5
Cromo (+6)	1 - 10	Nitrobenzeno	30 - 500
Cromo (+3)	15 - 50	Pentaclorofenol	50 mL/L
Cobre	1	Fenol	50 - 200
Cianetos	0,5 - 5	Prata	0,25 - 5
2,4-Diclorofenol	64	Tolueno	200
2,4-Dimetilfenol	40 - 200	Zinco	0,3 - 5

Referencia: Antony, Richard M., Breimhurt, Lawrence H. Determining

maximum influent concentrations of priority pollutants for treatment plants. 1981.

A EPA (1985), num trabalho investigando os destinos de substâncias químicas orgânicas no sistema de lodo ativado, apresenta dados sobre a atividade biológica do lodo e o potencial de toxicidade do substrato. A Tabela 2.6 mostra os resultados de testes realizados com alguns poluentes prioritários, tomando-se como referência a taxa de consumo de oxigênio endógena ($2,75 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) de um lodo específico e não aclimatado aos poluentes prioritários testados. A inibição é evidenciada para valores da taxa de consumo de oxigênio inferiores a 100% e os valores superiores a 100% indicam utilização do substrato, ou seja, aumento na atividade biológica.

Tabela 2.5- Concentrações limites de poluentes tóxicos, toleráveis para águas potável e doces.

Poluente tóxico	Água potável (µg/L)	Água doce (µg/L)
Aldrin/Dieldrin	-	0,003
Arsênio	50	-
Cádmio	10	4 água mole 12 água dura
Clordano	-	0,01
Cromo	50	0,01
Cobre	1	0,1
Cianetos	-	5
DDT	-	0,001
Endosulfan	-	0,003
Endrin	0,02	0,004
Heptacloro	-	0,001
Mercurio	2	0,05
Niquel	-	0,01
Fenol	1	1
Esters ftalato	-	3
PCBs	-	0,001
Selênio	10	0,01
Prata	50	0,01
Toxafeno	5	0,005
Zinco	0,005	0,01

Referência: Quality Criteria for Water. U. S. Environmental Protection Agency, EPA - 440, 1976.

Observa-se na Tabela 2.6, que para concentração até 30 mg/L, fenol e tolueno demonstram estímulo sobre o consumo de oxigênio; 2,4-diclorofenol e 1,4-diclorobenzeno, apresentam a medida que aumentam as concentrações dos poluentes testados, aumento da redução da atividade do lodo ativado. Um comportamento irregular é observado com relação ao clorobenzeno.

Tabela 2.6 - Taxas de consumo de oxigênio de um lodo não aclimatado, realizadas com substratos testes em regime de bateladas.

Concentração mg/l	Taxa de consumo de oxigênio (% em relação à taxa endógena)				
	Fenol	Tolueno	Clorobenzeno	2,4 - Diclorofenol	1,4 - Diclorobenzeno
0	100	100	100	100	100
10	105	100	96	84	77
30	109	98	102	61	72
50	90	97	88	57	70
100	97	95	100	54	60
200	91	97	97	16	40
300	98	-	-	0	-

Referência: EPA. Organic Chemical Fate Prediction in Activated Sludge

Treatment Processes. 1985

2.4.3. Características dos Poluentes Prioritários

Acredita-se ser interessante, no contexto deste trabalho, apresentar-se as características físicas e o grau de biodegradabilidade daqueles poluentes prioritários

identificados nos efluentes industriais tratados pela CETREL. Por exemplo, a solubilidade desses poluentes, pode afetar os processos de adsorção e de dessorção em sistemas aquosos, assim substâncias mais solúveis facilitam estes processos. As transformações por hidrólise, fotólise, oxidação, redução e biodegradação são também influenciadas pela solubilidade de cada substância presente. A solubilidade é ainda, uma das propriedades físicas importantes para se estabelecer o potencial de distribuição e movimentação de um composto químico na água. Em geral substâncias bem solúveis são mais facilmente distribuídas que as fracamente solúveis.

Com relação aos dados de biodegradabilidade, estes permitem uma avaliação da permanência de uma substância química no ambiente e também possibilitam prever se uma substância tóxica pode interferir na operação normal das unidades de tratamento biológico e/ou se serão substancialmente degradadas dentro da estação de tratamento, ou ainda se podem ser liberadas para o ambiente.

A Tabela 2.7 apresenta parâmetros físico-químicos e a Tabela 2.8 apresenta dados de biodegradabilidade biológica de poluentes orgânicos, voláteis e semi-voláteis. Esses poluentes correspondem àqueles detectados nos efluentes industriais recebidos pela CETREL.

Tabela 2.7 - Propriedades físicas e químicas (20°C) dos poluentes prioritários detectados nos efluentes industriais recebidos pela CETREL.

Poluentes Prioritários	Peso molecular (g/mol)	Ponto ebulição °C	Pt. congelamento °C	Pressão vapor mm	Solubilidade na água (mg/L)	Densidade (g/cm ³)
Acrlonitrila	53,06	77,4	-83	-	73.500	0,805
Benzeno	78,11	80,1	5,5	76	1.780	0,8786
Clorobenzeno	112,56	132	-45	8,8	500	1,1066
Clorofórmio	119,38	62	-64	160	8.000	1,489
Diclorometano	84,93	40/42	-97	349	20.000	-
1,2-Dicloroetano	99	83,5	-35,4	61	8.690	1,25
1,2-Dicloroetano	96,94	48	-50	-	6.300	1,25
Etilbenzeno	106,17	136,2	-94,97	7	152	0,867
Tetracloroetano carbono	153,82	76,7	-23	90	800	1,59
Tetracloroetano	165,83	121,4	-22,7	14	150*	1,626
Tolueno	92,1	110,8	-95,1	22	515	0,867
1,1,1-Tricloroetano	133,41	71/81	-32	100	4.400	1,35
o-Xileno	106,17	144,4	-25	5	175	0,88
m-Xileno	106,16	139	-48/-53	6	-	0,864
p-Xileno	106,17	138,4	13	6,5	198	0,86
Estireno	104,14	145,2	-30,6	5	300	0,9045
Metil isobutil cetona	100,2	116/119	-85/-80	6	17.000	0,8017
Acenafteno	154	279	90/95	-	3,42*	1,069
Acenaftileno	152,2	80/83	280	-	3,93*	0,899

Tabela 2.7 - Propriedades físicas e químicas (20°C) dos poluentes prioritários detectados nos efluentes industriais recebidos pela CETREL.

Continuação

Poluentes Prioritários	Peso molecular (g/mol)	Ponto ebulição °C	Pt. congelamento °C	Pressão vapor mm	Solubilidade na água (mg/L)	Densidade (g/cm ³)
Antraceno	178,23	216,2	340	-	1,29*	1,25
Benzo(a)antraceno	228	435	162	-	0,01	-
1,2-Diclorobenzeno	147,01	179	-18	1	100	1,305
1,4-Diclorobenzeno	147,01	173,4	53	0,6	49	1,458
2,4-Dimetil fenol	122,16	211,5	26	-	17.000	1,036
Éter bis(2-Cloroisopropil)	171,07	189	-102/-97	0,85	1.700	1,11
Fenantreno	178,22	340	100	-	1,29*	1,025
Fenol	94,11	182	41	0,2	67.000*	-
Fluoranteno	202	250	107	0,120*	0,26*	-
Fluoreno	166,21	295	-	1,9*	1,98*	-
Ftalato de Bis	390,57	230	-45	-	0,4*	0,983
Naftaleno	128,16	217,9	80,2	-	30	1,152
4-Nitrofenol	139,11	194	96	-	13.500*	-
Pireno	202,26	393	149/151	-	0,16	-
Nitrobenzeno	123,1	211	6	0,15	1.900	1,2*

Referência: Verschueren, Karel. Handbook of Enviromental Data on Organic Second Edition. 1983.

Lide, David R. Handbook of Chemistry and Physics. 71ST Edition. 1990-1991.

Reactivos - Diagnostica - Produtos químicos. 1990-1991. Merck.

* Temperatura 25°C

Tabela 2.8 - Biodegradabilidade dos poluentes prioritários detectados nos efluentes industriais recebidos pela CETREL, utilizando nos testes concentrações de 5 e 10 mg/L de cada substância.

Poluente prioritário	Biodegradabilidade	Poluente prioritário	Biodegradabilidade
Acrilonitrila	D / D	Acenafteno	D / -
Benzeno	D / D	Acenaftileno	D / D
Clorobenzeno	D / A	Antraceno	A / A
Clorofórmio	A / A	Benzo(a)antraceno	N / N
Diclorometano	D / D	1,2-Diclorobenzeno	T / T
1,2-Dicloroetano	B / B	1,4-Diclorobenzeno	T / T
1,2-Dicloroetano	B / B	2,4-Dimetil fenol	D / D
Etilbenzeno	D / A	Éter bis (2-cloroIsopropil)	D / D
Tetracloroeto carbono	D / D	Fenantreno	D / D
Tetracloroetano	A / A	Fenol	D / D
Tolueno	D / D	Fluoranteno	A / N
1,1,1-Tricloroetano	B / B	Fluoreno	A / A
Xilenos	-	Ftalato de Bis	A / A
Estireno	-	Naftaleno	D / D
Metil isobutil cetona	-	4-Nitrofenol	D / D
Nitrobenzeno	D / D	Pireno	D / N

Referência: Tabak *et al.* Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds. 1981

A = Degradação significante com gradual adaptação

B = Atividade biodegradativa de lenta a moderada

D = Degradação significante com rápida adaptação

N = Degradação não significante sob as condições do teste

T = Degradação significante com gradual adaptação seguida por um processo de desadaptação (toxicidade)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A investigação experimental teve como finalidade desenvolver uma metodologia, que permitisse avaliar o efeito inibidor, sobre a atividade do lodo da ECT da CETREL, de efluentes industriais específicos. O parâmetro empregado para essa avaliação foi o teste da taxa de consumo de oxigênio - TCO.

Os experimentos foram divididos em duas etapas a saber:

- a) Etapa 1 - nessa etapa, procurou-se verificar se o teste da TCO realmente poderia ser aplicado para a avaliação do efeito de determinados efluentes industriais, sobre a atividade do lodo. Para tal, baseando-se em critérios qualitativos e quantitativos dos poluentes prioritários presentes em processos químicos industriais e em estudos anteriores realizados pela CETREL, foi selecionado um grupo de oito efluentes industriais mais significativos. Os resultados dos testes da TCO permitiram identificar os efeitos, reduções ou aumentos, na atividade biológica do lodo, de cada efluente industrial testado e,
- b) Etapa 2 - a partir dos resultados da etapa anterior, selecionou-se três efluentes industriais que causavam reduções à atividade biológica. Nessa etapa, aplicou-se uma nova metodologia que permitiu identificar se a redução observada da atividade do lodo era ou não devida à presença de substâncias inibidoras. Com o objetivo de verificar a biodegradabilidade dos efluentes industriais selecionados, determinou-se a demanda bioquímica de oxigênio. Análises cromatográficas desses efluentes industriais também foram realizadas nesta etapa.

Em todos os testes de TCO foram utilizados lodos dos tanques de aeração TA2 e TA3 do sistema de tratamento de efluentes líquidos da Estação Central de Tratamento, da CETREL. Os substratos utilizados foram o efluente equalizado (EE), ou seja, efluente da bacia de equalização da ECT, o efluente de uma determinada indústria contribuinte, ou seja, o efluente industrial teste (EI) ou uma mistura proporcional dos dois, efluente equalizado e efluente industrial teste.

O efeito provocado pelos efluentes industriais testados, sobre a atividade do lodo foi avaliado, segundo a determinação das seguintes taxas de consumo de oxigênio:

• Taxa de Consumo de Oxigênio Máxima - $TCO_{Máx}$

A taxa de consumo de oxigênio máxima mede a velocidade máxima com que as bactérias consomem oxigênio, durante a oxidação e assimilação de um substrato, ao qual já estão adaptadas. Nesta pesquisa, para que não houvesse limitações de substrato, empregou-se o efluente equalizado, ao qual o lodo está adaptado;

• Taxa de Consumo de Oxigênio Mínima - $TCO_{Mín}$

A taxa de consumo de oxigênio mínima mede o consumo de oxigênio devido a respiração endógena, ou seja, quando não há disponibilidade de substrato para o metabolismo bacteriano;

• Taxa de Consumo de Oxigênio do Efluente Industrial Teste - TCO_{EI}

Taxa de consumo de oxigênio devido a respiração exógena, tendo-se como substrato diluições¹ sucessivas do efluente equalizado (EE) com o efluente industrial (EI)

¹ Utiliza-se a palavra diluição ao invés de mistura para facilitar o entendimento da metodologia aplicada.

até se ter 100% deste. A TCO_{EI} permite determinar as alterações na atividade biológica causadas pela presença do efluente industrial e,

•Taxa de Consumo de Oxigênio do Efluente Equalizado Diluído - TCO_{EE}

Taxa de consumo de oxigênio devido a respiração exógena, sendo o efluente equalizado (EE) diluído com água destilada. Esse teste funciona como uma prova em branco para o teste da TCO_{EI} , pois nesse teste, à medida que aumenta a parcela do efluente industrial na mistura, diminui a parcela do efluente equalizado, acarretando uma limitação deste para a atividade do lodo. Como consequência, a TCO poderá diminuir, não somente devido à presença de substâncias inibidoras (se este for o caso) como, também devido à menor disponibilidade do substrato EE. A fim de corrigir esse efeito, adota-se o teste da TCO do efluente equalizado diluído com água destilada, na mesma proporção da diluição utilizada no teste da TCO_{EI} .

3.1. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE LODO ATIVADO DA CETREL

Os efluentes líquidos gerados pelo complexo industrial são divididos em dois sistemas:

- a) sistema orgânico - efluentes líquidos orgânicos, constituídos pelas correntes sanitárias e de águas residuárias de processos industriais susceptíveis de tratamento por processo biológico e,

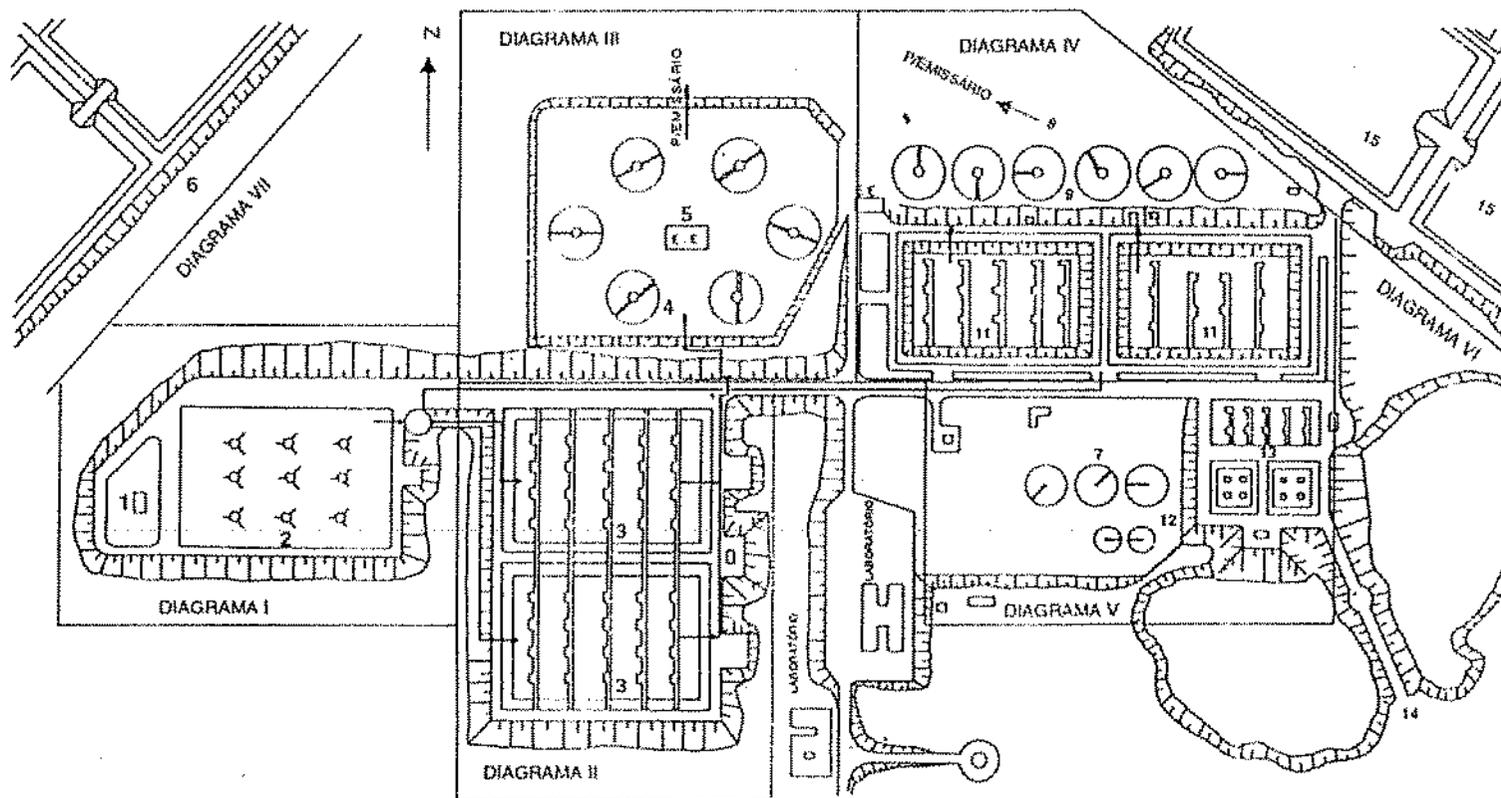
b) sistema inorgânico - águas de chuvas, purgas de torres de resfriamento e correntes inorgânicas de processos, controladas nas próprias indústrias e enviadas ao sistema de disposição oceânica.

3.1.1. Sistema Orgânico

Para tratamento dos efluentes líquidos orgânicos provenientes das indústrias do Pólo Petroquímico de Camaçari - BA, foi concebido um sistema centralizado, a Estação Central de Tratamento -ECT, (ver Figura 3.1) cujo processo biológico é um sistema de lodo ativado. O sistema de lodo ativado tem o objetivo de remover 95% da DBO e 80% da DQO, com possibilidade de remoção de poluentes prioritários orgânicos por processos de dessorção, adsorção na biomassa e biodegradação. A ECT possui capacidade para tratar $148.500 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de efluentes, contendo 1.000-2.000 mg/L de DBO (120 t/d), 3.000-4.500 mg/L de DQO (358 t/d), 200-300 mg/L de sólidos sedimentáveis (55 t/d), com equivalente populacional de três milhões de habitantes.

3.1.1.1. Unidade de remoção de voláteis - URV

A URV, com 1.660 m^3 de capacidade (Figura 3.1,diagrama I), é uma unidade capaz de remover de forma controlada contaminantes específicos, voláteis e semi-voláteis. Dispõe de duas câmaras de remoção de voláteis, cada uma com quatro aeradores.



- 01 - Unidade de Remoção de Voláteis
- 02 - Bacia de Equalização
- 03 - Tanques de Aeração
- 04 - Decantadores Secundários
- 05 - Estação Elevatória de Lodo Ativado
- 06 - Células - Fazendas de Lodo
- 07 - Espessadores

- 08 - Saída de Efluentes Líquidos
- 09 - Decantadores Secundários
- 10 - Estações Elevatórias de Lodo Ativado
- 11 - Tanques de Aeração
- 12 - Espessadores
- 13 - Digestores Aeróbicos
- 14 - Lagoas de Lodo
- 15 - Células - Fazendas de Lodo

Figura 3.1 - Estação Central de Tratamento - ECT da CETREL

3.1.1.2. Bacia de equalização - BEQ

A BEQ (Figura 3.1, diagrama I), com 58.000 m³ de capacidade é destinada a amortização de variações quantitativas e qualitativas dos diferentes efluentes recebidos para tratamento, produzindo um efluente equalizado quanto à vazão e carga orgânica.

3.1.1.3. Tanques de aeração - TA's

A ECT dispõe de quatro tanques de aeração (TA1 a TA4), sendo que, durante o período de desenvolvimento da pesquisa, estavam em funcionamento somente os tanques TA2 e TA3. Nos tanques de aeração, o efluente entra em contato com a população de microorganismos, no caso da CETREL essencialmente bactérias e protozoários, agrupados sob a forma de flocos. Esses flocos metabolizam a matéria orgânica, oxidando uma parte e assimilando outra. Para atender à demanda de oxigênio tem-se aeradores mecânicos que fornecem à mistura o oxigênio necessário ao processo e também provocam a mistura do efluente equalizado e o lodo.

O TA2 (Figura 3.1, diagrama IV), possui 10 aeradores com potência de 175 HP cada, utiliza o princípio do valo de fluxo orbital, tipo carrossel, operando com lâmina d'água de 4,3 m de profundidade e tendo um volume útil de 39.600 m³. O TA3 (Figura 3.1, diagrama II), possui 20 aeradores de superfície com uma potência de 100 HP cada, opera com uma lâmina média de 4,80 m, sendo o volume útil de 52.000 m³.

3.1.1.4. Decantadores secundários - DS's

A ECT é provida de doze decantadores secundários, dos quais seis com diâmetro de 33 m e carregamento nominal de $0,6 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, DS1 a DS5 (Figura 3.1, diagrama III) e seis com diâmetro de 38 m e carregamento de $1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, DS6 a DS12 (Figura 3.1, diagrama IV). Nos decantadores ocorre a separação de fases: a fase sólida, denominada lodo ativado, sedimenta no fundo sendo parte enviada para os tanques de aeração (lodo recirculado) e o restante (lodo de excesso) descartado para os espessadores de lodo; a fase líquida é retirada através de vertedores periféricos e canalizada para o sistema de disposição oceânica.

3.1.1.5. Adensadores de lodo - ADE's

A ECT possui cinco adensadores, ADE1 a ADE5 (Figura 3.1, diagrama V), sendo os dois primeiros com 14 m de diâmetro e os três restantes com 27 m de diâmetro. Todos são projetados para um carregamento de $20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ de lodo. As unidades de adensamento são de forma circular, com capacidade máxima de 554 m^3 para os ADE1 e ADE2, e 1.555 m^3 para os demais. São dotados de ponte fixa e raspadores de lodo giratórios, tubulação ou calha aérea de entrada de afluente e coluna central de saída. Destinam-se a promover a desidratação do lodo por gravidade, aumentando o teor de sólidos de 1% para 4%.

3.1.1.6. Digestores aeróbios - DA's

A ECT dispõe de três digestores aeróbios (Figura 3.1, diagrama V), todos com forma retangular, sendo dois com volume de 2.690 m³ cada e com quatro aeradores fixos de 60 CV e um com volume de 10.880 m³ e com 10 aeradores fixos de 100 HP. Os digestores permitem mineralizar o lodo espessado, reduzindo a matéria volátil e evitando a putrefação do lodo no processo subsequente, a descarga na fazenda de lodo.

3.1.1.7. Fazendas de lodo - FL's

As fazendas de lodo são usadas para disposição do lodo digerido. Constituem-se de 16 células retangulares (Figura 3.1, diagrama VI e VII), dotadas de uma camada impermeabilizante de argila com espessura de ± 25 cm e permeabilidade inferior a 6cm/s. Sobre esta encontra-se, uma outra camada de argila solta (silte argiloso), denominada de camada relativa, com uma espessura de ± 20 cm.

Nessas fazendas, os microorganismos do solo agem sobre o lodo, incorporando-o a camada relativa, que é removida posteriormente, quando seca. A fase líquida é coletada com auxílio de um sistema de drenagem e recirculada para os TA's, não havendo portanto infiltração de água no lençol freático.

3.1.1.8. Disposição oceânica

O sistema para disposição oceânica do efluente da ECT é composto por um emissário terrestre com 11 km de extensão e por um emissário submarino que avança

cerca de 5 km no mar. Construído com tubos de aço-carbono de 1,30 m de diâmetro, o emissário tem sua parte submarina revestida de concreto para garantir a estabilidade e a proteção mecânica contra as marés e as correntes oceânicas. Dispersores, situados nos 500 m finais do emissário submarino, diluem o efluente tratado na massa oceânica, numa proporção mínima de 1:150 a uma profundidade de 25 metros, dificultando a subida ou o retorno do mesmo à praia.

3.1.2. Sistema Inorgânico

As águas não contaminadas são conduzidas por um sistema composto de 4 barragens, 3 estações elevatórias, 11 km de linhas de recalque e 15 km de canais revestidos de concreto. São enviados até uma caixa de reunião, onde se encontram com o efluente tratado do sistema orgânico, seguindo para o sistema de disposição oceânica.

3.2. PRINCÍPIO DO TESTE DA TCO

O teste da taxa de consumo de oxigênio (APHA, 1992), consiste em se medir a depleção da concentração de oxigênio dissolvido (OD) com o tempo, numa amostra de lodo previamente saturada de oxigênio e submetida à agitação e sem aeração e alimentação. A diferença entre a concentração de OD no início e no final do teste, dividida pelo intervalo de tempo considerado, resulta no valor da taxa de consumo de oxigênio, ou seja:

$$TCO = (OD_1 - OD_2) / (t_1 - t_2)$$

onde:

TCO = taxa de consumo de oxigênio em $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$;

OD_1, OD_2 = concentração de OD no início e no fim do intervalo de tempo medido e,

$t_2 - t_1$ = intervalo de tempo entre as leituras de OD_1 e OD_2 .

Antes da realização do teste, faz-se a calibração do medidor de oxigênio, seguindo-se a orientação do fabricante.

Nas condições especificadas a TCO é constante, de modo que a concentração de OD decresce linearmente com o tempo. Entretanto, a leitura do medidor nem sempre decresce linearmente podendo haver oscilações durante a medição. Por essa razão, é preferível que se meça seu valor continuamente. Plotando-se os resultados obtidos, pode-se determinar gráfica ou estatisticamente (regressão linear) a melhor reta que passa por esses pontos. O resultado do teste, quando dividido pela concentração de sólidos suspensos voláteis presente no lodo (mg/L), é denominado de Taxa de Consumo de Oxigênio Específica, sendo expressa em $\text{mgO}_2 \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Observa-se que a TCO assim determinada não corresponde a TCO que ocorre no tanque de aeração: devido ao período de tempo transcorrido entre a coleta da amostra de lodo do tanque de aeração e a realização do teste, parte do substrato correspondente a fração de fácil assimilação, já foi utilizada pelo lodo.

3.3. AMOSTRAGEM

A coleta de amostras usadas no presente trabalho, foi realizada pela Coordenação de Tratamento de Efluentes Líquidos (amostras de lodo e EE) e Coordenação de

Monitoramento e Fiscalização (amostras de EI), ambas da CETREL, conforme a programação de suas rotinas diárias, durante os meses de março a agosto de 1994. As amostragens eram do tipo pontual para os efluentes industriais A, B, C, D, E, F, o efluente equalizado e, o lodo e do tipo composta, para os efluentes industriais G e H. Observa-se que, durante esse período houve mudanças na rotina de operação do sistema de lodo ativado da CETREL. A partir de maio, estabeleceu-se uma rotina de controle rigorosa da taxa de recirculação do lodo e da idade de lodo, o que vem resultando num sensível melhoramento do desempenho da ECT.

O procedimento para coleta seguiu as normas da CETREL para amostragens, resumidas a seguir:

- a) antes da coleta é feita a lavagem do recipiente coletor com o próprio material a ser coletado, descartando-se completamente o conteúdo;
- b) no caso da coleta do lodo, mergulha-se o coletor a uma profundidade de ± 1 m nas caixas divisoras de vazão do lodo. Com relação ao efluente equalizado, a coleta é feita a uma profundidade média na calha Parshal, situada após a bacia de equalização;
- c) os pontos de coletas de amostras dos efluentes industriais são localizados nos dispositivos de medição de vazão efluente (calha Parshal) de cada indústria, no caso de amostras compostas esta é realizada por amostradores eletrônicos da marca ISCO modelo 2900 e,
- c) todas as amostras são identificadas com uma etiqueta, contendo informações sobre o nome da empresa, ponto de coleta e data.

3.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Para a caracterização do efluente equalizado e dos efluentes industriais, foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos totais (SST) para cada amostra testada.

As concentrações de sólidos suspensos totais do licor misto (SST), sólidos suspensos voláteis do licor misto (SSV), foram determinadas para caracterização do lodo utilizado no teste da TCO.

3.5. EQUIPAMENTOS PARA O TESTE DA TCO

Os testes da TCO foram realizados em regime de bateladas, utilizando-se como reator um erlenmeyer de 250 mL e como agitador uma haste magnética. A variação da concentração de oxigênio dissolvido foi medida através de um medidor de oxigênio YSI modelo 57, provido de eletrodo de membrana seletiva de oxigênio gasoso. Na primeira etapa do experimento o tempo foi marcado com um cronômetro e, na segunda etapa, o medidor de oxigênio estava acoplado a um registrador de marca Canlab.

3.6. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

3.6.1. Teste da TCO

Dois distintos procedimentos, correspondentes as etapas 1 e 2, foram desenvolvidos e aplicados, utilizando-se o teste da TCO como parâmetro de avaliação da

atividade do lodo na presença dos efluentes industriais selecionados. Observa-se que, em ambos os procedimentos, não foram corrigidos o pH das amostras, pois o hidrogênio (H^+) foi considerado também como uma das substâncias inibidoras.

Na interpretação do teste da TCO, levou-se em consideração dois outros fatores que podem influenciar na leitura da variação da concentração de oxigênio dissolvido, além do consumo metabólico: a taxa de transferência de oxigênio da atmosfera e a velocidade de resposta do medidor. Para avaliar esses dois fatores, determinou-se experimentalmente a constante de absorção e a de relaxação do medidor de oxigênio.

A absorção de oxigênio atmosférico depende do tamanho da interface líquido-ar, da concentração de oxigênio dissolvido e da intensidade da mistura. A determinação da constante de absorção foi realizada de acordo com o Apêndice A, tendo sido encontrado um valor de K_{ABS} igual a 1,92/h. Entretanto, os valores da TCO não foram corrigidos para esse fator, porque o teste foi feito num recipiente completamente cheio e vedado pelo eletrodo.

Algum tempo é necessário para que o eletrodo “perceba” a variação de oxigênio dissolvido em um meio e forneça a medida real dessa concentração. Esse efeito, denominado efeito de relaxação, pode ser determinado através da constante de relaxação conforme descrito no Apêndice B. No caso do medidor de oxigênio utilizado nas determinações das TCO's, o valor da constante de relaxação foi de $0,40s^{-1}$, indicando uma resposta muito rápida do medidor.

3.6.1.1. Etapa 1

A primeira etapa, teve como objetivo, verificar se o teste da TCO era um parâmetro adequado para avaliar os efeitos dos efluentes industriais, a serem testados, sobre a atividade do lodo e selecionar aqueles efluentes industriais que apresentassem uma redução na atividade biológica significativa.

O método para a análise da redução na taxa de consumo de oxigênio, nesta etapa da investigação, teve o procedimento como descrito a seguir:

- a) em um becker, um litro de licor misto de um dos tanques de aeração TA2 ou TA3, era submetido a aeração para a realização dos testes;
- b) aferia-se o medidor de oxigênio antes de iniciar os testes;
- c) determinação da $TCO_{Máx}$ - em uma proveta, tomava-se 120 mL do licor misto sob aeração por, pelo menos, duas horas (garantindo-se assim a fase endógena² e uma concentração de oxigênio suficiente para realização do teste), transferindo-os para o erlenmeyer. Numa outra proveta, media-se 120 mL do efluente equalizado, adicionando-os ao licor misto já sob agitação, inserindo imediatamente, no conteúdo do erlenmeyer, o eletrodo do medidor de oxigênio. Anotava-se as variações da concentração de OD com o tempo;
- d) determinação da TCO_{E1} - obedecendo a proporção meio a meio de licor misto e do substrato, utilizavam-se diluições de 17%(d1), 33%(d2), 50%(d3) e

² O tempo de duas horas para atingir a fase endógena foi estabelecido a partir de testes de TCO realizados com o lodo após 1, 2, 4, 6 e 12 horas de aeração e sem alimentação.

100%(d4) do efluente equalizado com o efluente industrial. Seja, como exemplo, para a diluição d1:

- média-se em uma proveta 120 mL de licor misto submetido a duas horas de aeração, colocando-o no erlenmeyer;
- para um volume total de 120 mL de substrato, média-se em duas provetas: 100 ml de efluente equalizado e 20 mL de efluente industrial, misturando-os em um becker em seguida;
- a mistura era adicionada ao lodo sob agitação, inserindo-se imediatamente o eletrodo do medidor de oxigênio no conteúdo do erlenmeyer, anotando-se os valores da variação da concentração de OD com o tempo.

Os volumes de EE e EI nas demais diluições foram respectivamente: 80 e 40 mL para d2; 60 e 60 mL para d3 e 120 mL de EI para d4;

e) determinação da $TCO_{Mín}$ - com o licor misto já aerado por duas horas, a fim de alcançar a fase endógena. Média-se, em uma proveta, 240 ml do licor misto, transferindo-o para o erlenmeyer, sob agitação inseria-se imediatamente no erlenmeyer o eletrodo do medidor de oxigênio. Anotava-se as variações da concentração de oxigênio em função do tempo. Observa-se que o valor obtido para a $TCO_{Mín}$ era dividido por dois, pois se tinha o dobro do volume de lodo utilizado nos outros testes;

f) o cálculo da $TCO_{Mín}$, $TCO_{Máx}$ e TCO_{EI} foi realizado estatisticamente através de regressão linear (método dos mínimos quadrados), com os valores das variações da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo, obtidos em cada procedimento e,

g) o percentual de redução da TCO foi calculado através da equação 3.1:

$$\text{Redução} = [(TCO_{\text{Máx}} - TCO_{\text{EI}}) / TCO_{\text{Máx}}] * 100 \quad 3.1$$

3.6.1.2. Etapa 2

Nesta etapa, além das diluições de 17%, 33%, 50% e 100%, fez-se a diluição de 83% para os três efluentes industriais selecionados na etapa 1. Nessa diluição, tomava-se 100 mL do efluente industrial e 20 mL do efluente equalizado. Como consequência, nessa etapa, d4 passa a representar a diluição de 83% e d5 representa agora 100% do efluente industrial como substrato. Também nesta etapa, além da determinação da $TCO_{\text{Máx}}$, TCO_{Min} e TCO_{EI} , determinou-se a TCO_{EE} , ou seja, a TCO do efluente equalizado com água destilada. A seguir apresenta-se a descrição do procedimento adotado na etapa 2 com relação a TCO_{EE} , já que, para as determinações de $TCO_{\text{Máx}}$, TCO_{Min} e TCO_{EI} , o procedimento é o mesmo descrito na etapa 1:

a) na proporção meio a meio de licor misto e substrato, utilizava-se diluições de 17%(d1), 33%(d2), 50%(d3), 83%(d4) e 100%(d5) do efluente equalizado com água destilada, ou seja, como exemplo, para uma diluição de 17% de água destilada:

- media-se em uma proveta 120 mL de licor misto submetido a duas horas de aeração, colocando-os no erlenmeyer;
- para um volume total de 120 mL de substrato, media-se em duas provetas: 100 mL de efluente equalizado e 20 mL de água destilada, misturando-os em um becker em seguida;

- a mistura era adicionada ao lodo sob agitação, inserindo-se o eletrodo do medidor de oxigênio imediatamente no erlenmeyer, já com o registrador ligado.

Os volumes de efluente equalizado e água destilada nas demais diluições foram: 80 e 40 mL para d2, 60 e 60 mL para d3, 100 e 20 mL para d4 e 120 mL de água destilada para d5;

b) o cálculo das taxas era realizado, determinando-se a inclinação da reta na parte linear da curva traçada pelo registrador (OD x t);

3.6.2. Demanda Química de Oxigênio

As amostras para determinações da demanda química de oxigênio foram analisadas conforme método da refluxação fechada do dicromato de potássio para digestão (APHA, 1992).

3.6.3. Demanda Bioquímica de Oxigênio

As amostras para determinações da demanda bioquímica de oxigênio foram analisadas pelo método dos frascos padrões (APHA, 1992). Como semente, utilizou-se o lodo do tanque de aeração TA2 numa concentração de 0,5 mg/L, a exemplo do procedimento de rotina da CETREL.

3.6.4. Análise de Sólidos

As determinações de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis foram realizadas de acordo com o método gravimétrico (APHA, 1992).

3.6.5. Potencial Hidrogeniônico

As determinações de pH foram realizadas com pH-metro B 221 da Micronal, de acordo com o método potenciométrico (APHA, 1992).

3.6.6. Análise de Poluentes Prioritários Voláteis por Cromatografia Gasosa

Na CETREL, são analisados normalmente, trinta e dois poluentes prioritários voláteis e semi-voláteis, apresentados na Tabela 3.1 com seus respectivos limites de detecção. Entretanto, devido a grande quantidade de amostras rotineiramente analisadas no Laboratório de Cromatografia da CETREL, foram analisados, nas amostras dos efluentes industriais testados nesta pesquisa, somente os compostos voláteis e dois semi-voláteis (1,2-diclorobenzeno e 1,4-diclorobenzeno).

O método empregado para identificar e quantificar simultaneamente compostos orgânicos voláteis nos efluentes industriais testes, teve como referência o método 624 da EPA, sendo as análises realizadas num cromatógrafo a gás modelo 5890 - Série II da HP, detetor de massa modelo 5971 - HP e amostrador Headspace 19395 A.

A amostra a ser analisada era colocada em um frasco de vidro padronizado, hermeticamente fechado. No amostrador Headspace o frasco era aquecido em um banho

de óleo a uma temperatura de 90°C, havendo transferência dos voláteis da fase aquosa para a fase vapor. Por meio de um sistema de válvulas, a fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida, era injetada automaticamente na coluna cromatográfica. No cromatógrafo, fez-se o uso de uma programação de temperatura da coluna para separar os voláteis. Nessa programação, a amostra é injetada na coluna a uma temperatura inicial de 33°C, sendo mantida durante quatro minutos. Em seguida, ocorre um aquecimento a uma razão de 10°C/min, atingindo uma temperatura final de 70°C permanecendo por dois minutos. Novamente ocorre um aquecimento a uma razão de 25°C/mín, atingindo uma temperatura final de 240°C.

Ao sair da coluna os voláteis são transferidos para o espectômetro de massa, onde são detectados. Os sinais elétricos do espectômetro são convertidos em sinais digitais, obtendo-se assim os cromatogramas com cada substância presente na amostra. Um sistema realiza a interpretação desses resultados, ou seja, compara o resultado obtido com padrões que são submetidos às mesmas condições de análise das amostras, fornecendo as concentrações de cada substância.

Tabela 3.1 - Limites de detecção em $\mu\text{g/L}$ dos poluentes prioritários analisados pelo Laboratório de Cromatografia da CETREL.

Poluentes prioritários Voláteis	Limite detecção	Poluentes Prioritários Semi-voláteis	Limite detecção
Acrilonitrila	0,1	Acenafteno	0,1
Benzeno	0,1	Acenaftaleno	0,1
Diclorometano	0,8	Antraceno	0,1
Clorobenzeno	0,8	Benzo(a)antraceno	0,1
Clorofórmio	0,7	1,2-Diclorobenzeno	0,1
1,2-Dicloroetano	0,7	1,4-Diclorobenzeno	0,1
1,2-Dicloroetano	0,7	2,4-Dimetilfenol	0,5
Etilbenzeno	0,1	Eter-bis(2-cloroisopropil)	0,3
Estireno	0,1	Fenatreno	0,1
Metil isobutl cetona	0,5	Fenol	0,5
Tetracloroeto de carbono	0,8	Fluoranteno	0,1
1,1,1-Tricloroetano	1,0	Fluoreno	0,1
Tetracloroetano	1,0	Ftalato de bis	0,5
Tolueno	0,1	Naftaleno	0,5
Xilenos	0,1	Nitrobenzeno	0,6
		4-Nitrofenol	0,6
		Pireno	0,1

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os resultados dos parâmetros determinados durante a fase experimental estão apresentados conforme as duas etapas descritas no capítulo anterior. Primeiramente a caracterização do efluente equalizado, do efluente industrial e do lodo, seguido pelos resultados de TCO's com os oito efluentes iniciais. A seguir estão apresentados os resultados da caracterização do lodo e dos substratos utilizados (efluente equalizado e efluentes industriais), das análises cromatográficas, das TCO's e de DBO realizadas com os três efluentes industriais selecionados.

4.1. RESULTADOS DA ETAPA 1

4.1.1. Caracterização Físico-Química

As Tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam os resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de cada efluente industrial, efluente equalizado e do lodo, empregadas em cada teste de TCO. Os parâmetros analisados foram pH, DQO e SST para o efluente equalizado e os efluentes industriais e SST e SSV para o lodo.

Observa-se em todas as tabelas, como era esperado, que os dados referentes ao efluente equalizado, quando comparados aos dados dos efluentes industriais, não apresentam grandes variações para os valores dos três parâmetros determinados. Os

valores dos dados do efluente equalizado variaram para o pH entre 7,0 e 8,0, para a DQO numa faixa entre 1.700 e 3.330 mg/L e para os SST entre 145 e 544 mg/L. Quanto as variações nas concentrações de SST e SSV do lodo analisado, durante o período de realização dos testes, essas são decorrentes de fatores operacionais que refletiam na concentração do lodo. No lodo analisado essas variações são da ordem de 40%, variando a concentração de SST e SSV entre 2.930 a 4.840 mg/L e 2.139 a 3.377 mg/L, respectivamente.

Na Tabela 4.1 estão os dados referentes ao efluente industrial A. As faixas de valores de pH apresentadas configuram um pH extremamente ácido ($2,6 \leq \text{pH} \leq 4,4$) ou extremamente básico ($12,5 \leq \text{pH} \leq 13,3$). A concentração da DQO varia numa faixa de 1.800 a 8.266 mg/L, enquanto que a concentração de SST apresenta uma faixa de variação de 197 a 338 mg/L. Exceto as amostras de número 4 e 5 apresentam valores de SST de 1.140 e 3.163 mg/L respectivamente, valores esses bem superiores aos das demais.

A Tabela 4.2 lista os resultados referentes ao efluente industrial B, cujo pH está entre 6,7 e 10,0. A concentração da DQO varia entre 10.000 e 24.000 mg/L e a de SST entre 121 e 317 mg/L.

Na Tabela 4.3, observam-se os dados do efluente industrial C. Os valores de pH permanecem numa faixa entre 6,8 e 9,4. A concentração da DQO apresenta valores entre 925 e 3.125 mg/L, exceto na amostra 4 onde esse valor é de 288 mg/L. A faixa da concentração de SST está entre 58 e 93, exceto para as amostras de número 1 e 5, cujos valores são de 325 e 373 mg/L, respectivamente.

A Tabela 4.4 mostra os valores referentes ao efluente industrial D. Nessa tabela pode-se observar que o pH apresenta valores entre 6,2 e 12,0. Os valores para a

concentração da DQO variam de 170 a 1.950 mg/L e a concentração de SST fica numa faixa entre 175 e 616 mg/L.

Os dados do efluente industrial E estão na Tabela 4.5. A tabela mostra que os valores do pH se mantêm entre 6,7 e 8,1. A concentração da DQO apresenta valores variando entre 150 e 1.725 mg/L e a concentração de SST mostra uma variação entre 32 e 77 mg/L, com exceção da amostra número 1 cuja concentração é de 711 mg/L.

Os dados referentes ao efluente industrial F estão listados na Tabela 4.6. Observa-se nessa tabela que o pH varia numa faixa estreita, entre 8,0 e 8,5, com exceção da amostra número 6 que apresenta um pH igual a 2,9. A concentração da DQO é elevada, estando entre 8.300 e 38.000 mg/L. Quanto a concentração de SST, esta apresenta valores entre 29 e 54 mg/L, exceto nas amostras de números 2 e 3, cujos valores são de 130 e 538 mg/L, respectivamente.

A Tabela 4.7 lista dados referentes ao efluente industrial G, onde se observa que os valores do pH variam de 6,1 a 7,6, exceto para a amostra número 6 de pH igual a 11. A concentração da DQO está numa faixa de 1.250 a 2.925 mg/L, exceto a amostra 6 com 9.500 mg/L. Com relação a concentração de SST, esta apresenta valores entre 22 e 285 mg/L, com exceção das amostras 5 e 6, com valores iguais a 5.137 e 5.115 mg/L respectivamente.

Na Tabela 4.8, observa-se os dados para o efluente industrial H. Com relação ao pH, tem-se uma variação entre 8,5 e 9,5, exceto para as amostras 3 e 4 que apresentam valores iguais a 11,8 e 1,4 respectivamente. Com relação a concentração da DQO, notam-se variações como: amostras 1 e 2 (4.900 e 4.950 mg/L), amostras 3 e 4 (1.008 e 1.867 mg/L) e amostras 5 e 6 (15.447 e 19.340 mg/L).

4.1.2. Taxas de Consumo de Oxigênio

A Tabela 4.9 apresenta os valores da taxa de consumo de oxigênio máxima ($TCO_{Máx}$), taxa de consumo de oxigênio mínima ($TCO_{Mín}$), taxa de consumo do efluente industrial (TCO_{EI}), nas diluições d1(17%), d2(33%), d3(50%) e d4(100%) do efluente equalizado com o efluente industrial. Os valores médios e desvios padrão para as taxas de consumo de oxigênio determinadas estão listados na Tabela 4.10, onde se observa uma grande variação nos valores de desvio padrão para todos os efluentes em todas as diluições. Dos resultados da Tabela 4.9, observa-se com relação a cada efluente industrial testado:

•Efluente A

Exceto com relação à amostra 1, a $TCO_{Máx}$ apresenta uma variação entre 56,64 e 77,88 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$, sendo a média igual a 58,29 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$. O valor reduzido (23,86 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$) da $TCO_{Máx}$ da amostra 1 se deve às condições operacionais: na época da coleta da amostra de lodo (março/94) a idade de lodo nos tanques de aeração era longa. Ainda exceto para a amostra 1 que apresenta um valor igual a 4,59 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$, a $TCO_{Mín}$ mostra uma variação entre 2,50 e 3,87 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$, sendo a média de 3,41 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$. Como era esperado observa-se que, à medida que aumenta a parcela de EI, o valor da TCO diminui. Nas diluições d3 e d4 para a amostra 4 e d4 para a amostra 3, os valores da TCO_{EI} são inferiores a $TCO_{Mín}$, ou seja, menores que a TCO da respiração endógena, observa-se que para esses casos a atividade biológica cessa durante a realização do teste;

•Efluente B

Os valores para a $TCO_{Máx}$ variam entre 30,53 e 76,13 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$, apresentando um valor médio de 51,81 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$. No que se refere a $TCO_{Mín}$ as variações estão numa faixa de 2,15 a 3,87 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$. Observa-se que a diminuição nos valores da TCO_{EI} , no caso do efluente industrial B, não são acentuadas como a do efluente industrial A. Nota-se que, para a diluição d1, os valores da TCO_{EI} das amostras 2 e 4 são superiores aos da $TCO_{Máx}$ correspondentes, sendo ainda no caso da diluição d1, as demais amostras apresentam valores praticamente iguais aos da $TCO_{Máx}$;

•Efluente C

Observa-se que os valores determinados da $TCO_{Máx}$ estão numa faixa de 43,41 a 68,89 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$, cuja média foi de 54,78 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$. A $TCO_{Mín}$ apresenta valores numa faixa entre 2,37 e 4,31 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$, sendo a média igual a 3,24 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$. A amostra 3 apresenta para as diluições d1 e d2 um aumento da atividade biológica e, para a diluição d3 um valor aproximadamente igual ao da $TCO_{Máx}$ correspondente. Ainda o mesmo comportamento, ou seja, a TCO_{EI} maior que a $TCO_{Máx}$ correspondente, observa-se nas amostras 4 e 6 para a diluição d1;

•Efluente D

Os valores determinados para a $TCO_{Máx}$ permanecem numa faixa entre 31,19 e 66,08 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$, com um valor médio de 55,75 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$. Com relação a $TCO_{Mín}$, esta varia entre 2,21 e 5,84 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$, sendo a $TCO_{Mín}$ média de 3,47 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$. Nota-se que os resultados da TCO_{EI} das diluições d1, d2 e d3 da amostra 1, são maiores que o valor da $TCO_{Máx}$ da amostra respectiva. O mesmo

amostras 1 e 2, exceto para a diluição d4 da amostra 1, também apresentam aumento na TCO_{EI} , enquanto as amostras 4, 5 e 6 apresentaram reduções.

A figura 4.7 apresenta os resultados referentes ao efluente industrial G, onde se nota uma redução de 50% da TCO_{EI} para diluição superior a 70%, com exceção da amostra 6. Nessa amostra ocorre uma redução de 62,54% com uma diluição de 17%, como pode ser verificado na Tabela 4.11.

Os resultados apresentados na Tabela 4.11, em relação ao efluente H, mostram valores de redução da TCO_{EI} bastante significativos para as amostras 3 e 4. Na Figura 4.8 nota-se que as amostras 3 e 4 desse efluente, a uma diluição de 50%, apresentam uma redução da TCO_{EI} superior a 70 % e, no caso da amostra 4, nessa mesma diluição a redução atinge 100%.

4.2. RESULTADOS DA ETAPA 2

Os resultados apresentados nessa etapa referem-se aos efluentes industriais A, G e H, escolhidos dentre os oito efluentes testados na Etapa 1, por apresentarem reduções bastante significativas na TCO_{EI} para diluições a partir de 50%.

4.2.1. Caracterização Físico-Química

As Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam, respectivamente, os valores de pH, demanda química de oxigênio e sólidos suspensos totais para as amostras dos efluentes industriais A, G, H e para as amostras de efluente equalizado utilizadas nos testes de

TCO. Ainda nessas tabelas são mostrados os valores de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis de amostras do lodo avaliado em cada teste.

De uma maneira geral em todas as três tabelas, os resultados para o efluente equalizado, mantém-se dentro de uma faixa com certa regularidade. Os valores do pH permanecem entre 7,4 e 8,7, caracterizando o efluente equalizado como alcalino. A concentração da DQO varia numa faixa de 1.500 a 2.350 mg/L e a concentração de SST varia entre 215 e 672 mg/L. Quanto ao lodo analisado, a concentração de SST e SSV varia de 3.150 a 4.510 e 2.205 a 3.902 mg/L, respectivamente.

Na Tabela 4.12 estão listados os resultados referentes ao efluente industrial A. Esse efluente apresenta uma grande variação de pH, onde se vê que os valores partem de um pH ácido até um básico ($1,2 \leq \text{pH} \leq 12,1$). A concentração da DQO também varia bastante, com valores entre 520 e 6.400 mg/L. Com a mesma irregularidade, os valores da concentração de SST variam entre 78 e 2.639 mg/L.

Os resultados das análises do efluente industrial G, estão apresentados na Tabela 4.13. Exceto a amostra 6, que apresenta um pH igual a 3,1, as demais amostras estão numa faixa alcalina com pH entre 7,3 e 10,3. Com relação a concentração da DQO, esta varia entre 1.275 e 2.400 mg/L, com exceção da amostra 4 cujo valor é de 500 mg/L. No caso da concentração de SST, esta apresenta uma faixa entre 154 e 608 mg/L, observando-se um valor elevado (4.172 mg/L) na amostra 2.

A Tabela 4.14 apresenta dados relativos ao efluente industrial H. Nessa tabela observa-se que os valores de pH permanecem numa faixa de pH básico ($8,2 \leq \text{pH} \leq 9,3$). A variação da concentração de DQO fica entre 1.667 e 3.054 mg/L, enquanto que a concentração de SST tem seus valores numa faixa de 123 a 628 mg/L.

4.2.2. Análise Cromatográfica

A Tabela 4.15 apresenta o resultado das análises cromatográficas de amostras do efluente industrial A. Observa-se nessa tabela a presença de quatorze poluentes prioritários, sendo doze deles voláteis e dois outros semi-voláteis. Alguns desses poluentes como 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloroeteno, estireno, naftaleno e metil isobutil cetona, aparecem esporadicamente em algumas amostras. Observa-se que a presença desses poluentes ocorre com variadas concentrações e que o 1,2-diclorobenzeno e o 1,4-diclorobenzeno estão presentes em todas as amostras e com valores elevados.

Na Tabela 4.16 estão listados os resultados das análises cromatográficas de amostras do efluente industrial G. Observa-se que a composição e a concentração desses poluentes nas amostras analisadas também são variadas, tendo sido determinados treze compostos voláteis e dois semi-voláteis. A Tabela 4.16 mostra elevadas concentrações de clorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno, 1,4-diclorobenzeno e tolueno em todas as amostras analisadas.

Os resultados das análises cromatográficas das amostras do efluente industrial H estão apresentados na Tabela 4.17, onde se observa a presença de nove compostos voláteis e dois semi-voláteis. Vê-se que, também para esse efluente, todas as amostras apresentaram uma variação quanto as concentrações determinadas para cada composto. As maiores concentrações foram observadas para o 1,2-diclorobenzeno.

4.2.3. Taxas de Consumo de Oxigênio

A Tabela 4.18 apresenta os resultados dos testes da Taxa de Consumo de Oxigênio Máxima, Taxa de Consumo de Oxigênio Mínima e Taxa de Consumo de

Oxigênio do Efluente Industrial. As diluições apresentadas correspondem a 17%(d1), 33%(d2), 50%(d3), 83%(d4) e 100%(d5) do efluente industrial no substrato. Na coluna "Amostra" numera-se as amostras tomadas tanto do efluente industrial para a determinação da TCO_{EI} , quanto do efluente equalizado para $TCO_{Máx}$. Foram utilizados como substrato, sete amostras de cada um dos efluentes industriais (A, G e H) e sete amostras do efluente equalizado. Observa-se na Tabela 4.18 quanto a cada efluente industrial:

•Efluente A

Apresenta uma gradativa redução nos valores de TCO_{EI} à medida que aumenta sua concentração no substrato. Na amostra 1, diluição d5, quando se tem 100% desse efluente, verifica-se um valor da TCO_{EI} ($2,75 \text{ mgO}_2.\text{gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$) menor que a $TCO_{Mín}$ ($3,82 \text{ mgO}_2.\text{gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$), o mesmo ocorre com a amostra 7. Os valores determinados para a $TCO_{Máx}$ ficaram entre 35,59 e 49,78 $\text{mgO}_2.\text{gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e os da $TCO_{Mín}$ numa faixa entre 2,33 e 3,82 $\text{mgO}_2.\text{gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$;

•Efluente G

Verifica-se variações da $TCO_{Máx}$ entre 36,99 e 43,46 $\text{mgO}_2.\text{gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e da $TCO_{Mín}$ entre 2,66 e 3,82 $\text{mgO}_2.\text{gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$. A TCO_{EI} desse efluente apresenta um comportamento similar ao do anterior. Na diluição d5 da amostra 6, observa-se que a TCO_{EI} ($2,50 \text{ mgO}_2.\text{gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$) é menor que a $TCO_{Mín}$ ($2,88 \text{ mgO}_2.\text{gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$);

•Efluente H

Os resultados observados com as amostras desse efluente, foram análogos ao anteriores. Em relação a $TCO_{Máx}$, tem-se valores entre 36,50 e 47,67 $\text{mgO}_2.\text{gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e

para a $TCO_{Mín}$ valores numa faixa de 2,59 a 3,69 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$. Nota-se que na diluição d5 da amostra 2, apresenta uma TCO_{EI} (3,07 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$) inferior a $TCO_{Mín}$ (3,69 $mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$), assim como a amostra 5.

Na Tabela 4.19 estão listados os valores médios e os desvios padrão determinados para as TCO_{EI} 's dos efluentes industriais A, G e H, onde pode-se notar uma grande variação nos valores de desvio padrão para todas as diluições. Na Tabela 4.20, estão apresentados os resultados dos testes da Taxa de Consumo de Oxigênio do Efluente Equalizado Diluído. Nessa tabela d1, d2, d3 e d4 correspondem as diluições do efluente equalizado com 17%, 33%, 50% e 83% de água destilada, enquanto que em d5, tinha-se 100% de água destilada. Observa-se que, por serem esses resultados usados como referência (prova em branco) para verificação da inibição dos efluentes industriais repete-se nesta tabela a coluna "Efluente". Vê-se que as variações nos valores da taxa de consumo de oxigênio (TCO_{EE}), para diluições do efluente equalizado (d1 a d4), não são acentuadas, apresentando algumas vezes valores maiores que aqueles determinados para à $TCO_{Máx}$ correspondente. Na coluna de diluição d5, a TCO_{EE} determinada corresponde a TCO endógena, por isso os seus valores são aproximados àqueles da $TCO_{Mín}$, apresentados na Tabela 4.18.

Os dados das Tabelas 4.18 e 4.20 estão plotados nas Figuras 4.9 a 4.23. Essas figuras mostram o comportamento do lodo na presença dos efluentes industriais testes, permitindo assim uma avaliação de seu potencial de redução da atividade biológica.

As Figuras de 4.9 a 4.13, de 4.14 a 4.18 e 4.19 a 4.23 apresentam os valores de $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$, TCO_{EI} e TCO_{EE} , respectivamente do efluentes industriais A, G e H. Cada figura corresponde a uma diluição aplicada, assim, respectivamente às Figuras 4.9 a

4.13 se tem as diluições d1, d2, d3, d4 e d5, tanto para o efluente equalizado diluído com efluente industrial quanto para efluente equalizado diluído com água destilada. Essa correspondência se apresenta da mesma forma para as figuras relativas aos efluentes industriais G e H. Analisando-se as figuras relativas aos três efluentes industriais, observa-se que:

- a) para 17%, 33% e 50% de diluição do efluente equalizado com água destilada os valores da TCO_{EE} estão bem próximos aos da $TCO_{Máx}$. Esses valores se afastam dos da $TCO_{Máx}$ na diluição d4, aproximando-se dos da $TCO_{Mín}$ na diluição d5;
- b) a diferença entre TCO_{EI} e a TCO_{EE} vai ficando cada vez mais acentuada à medida que se tem mais efluente industrial na diluição, ou seja, das diluições d1 a d4;
- c) os valores da TCO_{EI} quando se tinha 100% do efluente industrial em algumas amostras são inferiores ou estão bem próximo ao da $TCO_{Mín}$, citando-se como exemplos as amostras 1, 2, 4 e 7 do efluente industrial A, 6 do efluente industrial G e 2, 3 e 5 do efluente industrial H.

4.2.4. Demanda Bioquímica de Oxigênio

As Tabelas 4.21, 4.22 e 4.23 apresentam os resultados das análises de DBO realizadas com dez amostras dos efluentes industriais A, G e H, respectivamente.

Na Tabela 4.21 observa-se que foram obtidos resultados com variações significativas para cada alíquota tomada de uma mesma amostra do efluente industrial A.

Nas amostras 1 e 2 nota-se que ao dobrar a alíquota inicial, de 0,5 para 1,0 e de 0,2 para 0,5, ocorre uma redução no valor da DBO em 50%. Para a amostra 1, uma alíquota igual a quatro vezes a inicial, promoveu uma redução no valor de DBO de 65% da DBO e, para a amostra 2, uma alíquota dez vezes superior à inicial provocou uma redução de 83% da DBO.

Os resultados das análises de DBO com o efluente industrial G, estão mostrados na Tabela 4.22. Observa-se nessa tabela que as amostras 2, 3 e 9 não apresentaram valores mensuráveis. Nas demais, tem-se que um aumento na alíquota tomada para análise, implica numa redução no valor da DBO.

A Tabela 4.23 traz os resultados de DBO com amostras do efluente H, onde se observa que somente as amostras 1, 2 e 3 apresentaram valores mensuráveis. Nas amostras 1 e 2 ao se dobrar a alíquota tomada, de 1,0 para 2,0 e de 0,5 para 1,0, tem-se uma redução de 54% e 35% respectivamente. A amostra 3 apresentou redução nos valores de DBO, de 1591 a 1145 mg/L, tomando-se alíquotas da amostra iguais a 0,1, 0,2, 0,3 e 0,5 mL respectivamente.

Algumas amostras apresentaram, durante a incubação, um consumo menor que aquele exigido, de 2 mg/L, no método padronizado (APHA, 1992). Não sendo possível determinar valores de DBO correspondentes, apresentam-se os resultados como indeterminados.

Tabela 4.1 - Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do Efluente Equalizado e do Efluente Industrial A, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.

Amos- tra	Efluente Equalizado			Efluente Industrial A			Lodo	
	pH	DQO	SST	pH	DQO	SST	SST	SSV
1	7,1	3.250	544	12,5	1.800	338	4.740	3.081
2	7,6	2.350	256	12,7	2.564	295	3.580	2.686
3	7,5	2.100	250	4,4	4.808	197	4.000	2.920
4	8,0	1.700	224	13,3	4.435	1.140	3.010	2.258
5	-	-	-	2,6	8.266	3.163	3.206	2.501
6	7,5	2.300	212	13,0	2.590	232	4.050	3.362

Tabela 4.2 - Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do Efluente Equalizado e do Efluente Industrial B, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.

Amos- tra	Efluente Equalizado			Efluente Industrial B			Lodo	
	pH	DQO	SST	pH	DQO	SST	SST	SSV
1	7,1	3.250	544	9,5	19.625	188	4.670	2.946
2	7,6	2.000	253	10,0	24.000	317	3.730	2.574
3	7,5	2.450	286	6,8	18.750	234	3.680	2.686
4	-	-	-	7,1	12.250	179	2.930	2.139
5	-	-	-	6,7	10.000	257	3.190	2.488
6	-	-	-	6,9	13.500	121	3.986	3.189

Tabela 4.3 - Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do Efluente Equalizado e do Efluente Industrial C, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.

Amos- tra	Efluente Equalizado			Efluente Industrial C			Lodo	
	pH	DQO	SST	pH	DQO	SST	SST	SSV
1	7,7	3.300	362	6,8	1.750	325	3.590	2.298
2	7,6	2.700	190	9,4	3.125	86	4.280	2.837
3	7,6	2.000	253	9,3	925	63	3.730	2.574
4	7,5	2.100	250	7,0	288	58	4.000	2.920
5	-	-	-	7,4	1.100	373	3.790	2.956
6	-	-	-	6,8	1.050	93	3.206	2.501

Tabela 4.4 - Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do Efluente Equalizado e do Efluente Industrial D, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.

Amos- tra	Efluente Equalizado			Efluente Industrial D			Lodo	
	pH	DQO	SST	pH	DQO	SST	SST	SSV
1	8,0	2.800	360	6,6	170	205	4.650	2.837
2	7,5	3.000	420	9,4	640	375	3.630	2.214
3	7,5	2.450	226	6,7	633	353	3.840	2.957
4	8,0	1.700	224	6,2	550	375	4.111	3.125
5	-	-	-	12,0	1.500	175	3.100	2.294
6	7,7	2.400	286	11,8	1.950	616	3.830	3.102

Tabela 4.5 - Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do Efluente Equalizado e do Efluente Industrial E, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.

Amos- tra	Efluente Equalizado			Efluente Industrial E			Lodo	
	pH	DQO	SST	pH	DQO	SST	SST	SSV
1	7,6	2.700	190	6,7	1.725	711	4.280	2.837
2	7,5	2.600	300	8,1	1.120	54	4.250	2.933
3	7,5	2.450	286	6,7	700	34	3.680	2.686
4	7,6	1.900	268	7,5	550	77	4.350	3.275
5	-	-	-	6,8	150	32	3.790	2.956
6	-	-	-	7,3	320	67	3.160	2.465

Tabela 4.6 - Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do Efluente Equalizado e do Efluente Industrial F, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.

Amos- tra	Efluente Equalizado			Efluente Industrial F			Lodo	
	pH	DQO	SST	pH	DQO	SST	SST	SSV
1	7,7	3.330	362	8,5	25.000	39	3.590	2.298
2	7,1	3.250	344	8,0	38.000	130	3.590	2.836
3	7,5	2.600	300	8,5	18.658	538	4.250	2.933
4	7,5	2.100	250	8,1	12.820	30	3.670	2.386
5	-	2.450	472	8,0	32.000	54	3.500	2.555
6	-	2.400	256	2,9	8.300	29	3.290	2.588

Tabela 4.7 - Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do Efluente Equalizado e do Efluente Industrial G, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.

Amos- tra	Efluente Equalizado			Efluente Industrial G			Lodo	
	pH	DQO	SST	pH	DQO	SST	SST	SSV
1	8,0	2.800	360	6,7	1.700	140	4.650	2.837
2	7,8	2.900	205	6,1	1.800	22	4.350	2.741
3	7,5	3.000	420	7,0	1.250	128	3.630	2.214
4	7,5	2.600	300	7,1	2.925	285	4.250	2.933
5	7,6	1.900	268	7,6	2.000	5.137	4.330	3.337
6	-	-	-	11,0	9.500	5.115	3.190	2.488

Tabela 4.8 - Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do Efluente Equalizado e do Efluente Industrial H, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 1.

Amos- tra	Efluente Equalizado			Efluente Industrial H			Lodo	
	pH	DQO	SST	pH	DQO	SST	SST	SSV
1	7,8	2.900	205	9,4	4.900	620	4.350	2.741
2	7,5	2.750	195	9,3	4.950	1.117	4.840	3.146
3	8,0	1.700	224	11,8	1.008	82	3.980	3.025
4	-	2.450	472	1,4	1.867	237	3.200	2.560
5	-	2.400	286	9,5	15.447	5.360	4.630	3.202
6	7,8	1.900	145	8,5	19.340	3.586	3.750	2.749

Tabela 4.9 - Valores das taxas de consumo de oxigênio máxima ($TCO_{Máx}$), mínima ($TCO_{Mín}$) e do efluente industrial (TCO_{EI}). As diluições d1, d2, d3 e d4, correspondem a 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial testado - Etapa 1.

Efluente	Amostra	TCO ($mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$)		TCO _{EI} ($mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$)			
		Máx	Mín	d1	d2	d3	d4
A	1	23,86	4,59	17,04	8,76	6,89	3,41
	2	77,88	3,87	55,32	20,74	4,84	3,24
	3	56,64	3,36	45,24	33,87	8,29	2,12*
	4	57,48	2,88	22,23	4,82	1,37*	1,20*
	5	72,93	3,28	24,19	6,52	5,12	3,88
	6	60,96	2,50	56,10	47,08	32,15	17,73
B	1	46,25	3,59	44,79	41,87	41,38	31,65
	2	51,83	3,27	53,61	50,97	46,77	31,59
	3	53,31	3,87	53,87	48,14	43,00	24,61
	4	30,53	2,15	33,38	28,47	26,74	16,27
	5	76,13	2,65	74,44	65,35	59,85	16,48
	6	52,81	2,23	51,39	45,53	40,11	23,39
C	1	50,91	4,31	49,01	47,33	46,50	26,11
	2	43,41	2,86	42,89	41,32	42,36	30,33
	3	50,60	3,27	51,01	51,01	50,97	39,08
	4	60,35	3,36	62,15	59,51	59,69	23,43
	5	54,53	2,37	50,17	49,49	47,45	34,24
	6	68,89	3,28	69,01	67,97	67,97	38,38
D	1	31,19	2,96	34,90	33,84	33,84	14,28
	2	59,62	5,84	60,98	56,91	57,59	51,49
	3	60,67	2,74	52,77	51,50	51,07	19,04
	4	59,77	2,21	56,96	54,08	53,02	10,12
	5	66,08	4,32	63,30	62,07	59,89	26,37
	6	57,19	2,74	58,57	54,90	48,77	17,70

Tabela 4.9 - Valores das taxas de consumo de oxigênio máxima ($TCO_{Máx}$), mínima ($TCO_{Mín}$) e do efluente industrial (TCO_{EI}). As diluições d1, d2, d3 e d4, correspondem a 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial testado - Etapa 1.

Continuação

Efluente	Amostra	TCO ($mgO_2 \cdot gSSV^{-1} \cdot h^{-1}$)		TCO_{EI} ($mgO_2 \cdot gSSV^{-1} \cdot h^{-1}$)			
		Máx	Mín	d1	d2	d3	d4
E	1	37,66	2,86	37,66	35,56	36,09	11,51
	2	41,80	2,69	41,19	39,65	38,53	5,39
	3	54,09	3,87	52,87	52,87	49,37	10,01
	4	25,88	2,63	25,59	23,48	20,40	3,67
	5	48,71	2,37	48,07	47,80	46,01	5,95
	6	61,01	3,81	60,85	60,52	60,28	14,77
F	1	50,91	4,31	54,84	51,54	52,22	44,39
	2	63,47	3,52	67,70	65,58	65,58	64,53
	3	44,19	2,69	52,61	51,72	50,07	47,96
	4	80,47	5,36	72,72	60,69	57,29	51,72
	5	73,82	3,91	73,54	68,77	46,42	37,65
	6	53,46	3,90	20,70	16,79	8,57	3,45
G	1	38,07	2,96	37,54	32,78	26,96	10,57
	2	48,16	3,39	46,52	44,87	39,95	16,42
	3	59,46	5,84	41,33	38,62	36,58	23,71
	4	39,79	2,69	39,14	36,00	33,38	17,76
	5	45,90	2,10	39,37	38,08	36,39	9,98
	6	71,90	2,65	26,93	16,08	10,41	3,78
H	1	47,61	3,39	49,80	44,87	37,21	20,79
	2	50,92	2,34	53,40	50,16	37,38	16,59
	3	77,75	2,72	58,64	47,17	18,91	10,64
	4	80,63	3,44	14,45	3,09	1,21*	0,51*
	5	88,97	2,22	55,64	53,64	50,81	31,79
	6	60,38	3,58	41,51	37,74	31,17	17,47

* Taxa de consumo de oxigênio obtida até o momento em que cessa a atividade dos microorganismos.

Tabela 4.10 - Valores médios e desvios padrão das taxas de consumo de oxigênio do efluente industrial (TCO_{EI}). As diluições d1, d2, d3 e d4, correspondem a 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial - Etapa 1.

Efluente	Valores	TCO_{EI} ($mgO_2 \cdot gSSV^{-1} \cdot h^{-1}$)			
		d1	d2	d3	d4
A	média	36,69	20,30	9,78	5,26
	des.pad.	16,06	15,62	10,23	5,65
B	média	51,91	46,72	42,98	24,00
	des.pad.	12,31	10,99	9,78	6,23
C	média	54,04	52,77	52,49	31,93
	des.pad.	8,79	8,67	8,73	5,87
D	média	54,58	52,22	50,70	23,17
	des.pad.	9,39	8,83	8,42	13,59
E	média	44,37	43,31	41,78	8,55
	des.pad.	11,29	12,07	12,37	3,88
F	média	57,02	52,52	46,69	41,62
	des.pad.	18,15	17,22	18,09	18,92
G	média	38,47	34,41	30,61	13,70
	des.pad.	5,89	8,96	9,88	6,40
H	média	47,57	39,45	29,45	16,30
	des.pad.	14,92	16,98	15,76	9,51

Os valores médios e desvios padrões para a $TCO_{Máx}$ e $TCO_{Mín}$ determinados foram $55,60 \text{ mgO}_2 \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \pm 14,53$ e $3,29 \text{ mgO}_2 \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \pm 0,89$.

Tabela 4.11 - Porcentagem de redução da taxa de consumo de oxigênio do efluente industrial (TCO_{EI}), calculada segundo a equação 3.1. As diluições d1, d2, d3 e d4, correspondem a 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial - Etapa 1.

Efluente	Amostra	Porcentagem de redução da TCO_{EI}			
		d1	d2	d3	d4
A	1	28,58	63,29	71,25	85,71
	2	28,97	73,37	93,79	95,84
	3	20,13	40,20	85,36	100
	4	61,33	96,83	100	100
	5	66,83	91,06	92,98	94,68
	6	7,97	22,77	47,26	70,92
B	1	3,16	9,47	10,53	31,57
	2	-3,43	1,66	9,76	39,05
	3	-1,05	9,70	19,34	53,84
	4	-9,34	6,75	12,41	46,71
	5	2,22	14,16	21,38	78,35
	6	2,69	13,79	24,05	55,71
C	1	3,73	7,03	8,66	48,71
	2	1,20	4,81	2,42	30,13
	3	-0,81	-0,81	-0,73	22,77
	4	-2,98	1,39	1,09	61,18
	5	8,00	9,24	12,98	37,21
	6	-0,17	1,34	1,34	44,29
D	1	-11,89	-8,50	-8,50	54,22
	2	-2,28	4,55	3,40	13,64
	3	13,02	15,11	15,82	68,62
	4	4,70	9,52	11,29	83,07
	5	4,21	6,07	9,37	60,09
	6	-2,41	4,00	14,72	69,05
E	1	0,00	5,58	4,17	69,44
	2	1,46	5,14	7,82	87,11
	3	2,26	2,26	8,73	81,49
	4	1,12	9,27	21,17	85,82
	5	1,31	1,87	5,54	87,78
	6	0,26	0,80	1,20	75,79

Tabela 4.11 - Porcentagem de redução da taxa de consumo de oxigênio do efluente industrial (TCO_{EI}), calculada segundo equação 3.1. As diluições d1, d2, d3 e d4, correspondem a 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial - Etapa 1.

Continuação

Efluente	Amostra	Porcentagem de Redução da TCO			
		d1	d2	d3	d4
F	1	-6,87	-1,24	-2,57	12,81
	2	-6,66	-3,32	-3,32	-1,67
	3	-19,05	-17,04	-22,36	-31,16
	4	9,63	24,58	28,81	35,73
	5	0,38	6,84	37,12	49,00
	6	61,28	68,59	83,97	93,55
G	1	1,39	13,90	29,18	72,24
	2	3,41	6,83	17,05	65,91
	3	30,49	35,05	38,49	60,12
	4	1,63	9,53	16,11	55,37
	5	14,23	17,04	20,72	78,26
	6	62,54	77,64	85,52	94,74
H	1	-4,60	5,76	21,84	56,33
	2	-4,87	1,49	26,59	67,42
	3	24,58	39,33	75,68	86,32
	4	82,08	96,17	100	100
	5	37,46	39,71	42,89	64,27
	6	31,25	37,50	47,50	71,07

Tabela 4.12 - Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do Efluente Equalizado e do Efluente Industrial A, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 2.

Amos- tra	Efluente Equalizado			Efluente Industrial A			Lodo	
	pH	DQO	SST	pH	DQO	SST	SST	SSV
1	8,0	1.600	279	12,1	5.777	2.639	3.150	2.205
2	7,7	2.300	332	1,2	6.400	147	3.860	2.548
3	8,7	1.800	215	7,6	1.116	138	4.360	3.488
4	8,0	1.950	330	1,8	1.008	335	3.950	2.002
5	7,6	1.500	295	2,4	520	78	3.770	2.902
6	7,4	2.300	672	10,5	840	277	3.850	2.965
7	7,5	2.350	360	12,1	1.519	544	4.270	3.203

Tabela 4.13 - Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do Efluente Equalizado e do Efluente Industrial G, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 2.

Amos- tra	Efluente Equalizado			Efluente Industrial G			Lodo	
	pH	DQO	SST	pH	DQO	SST	SST	SSV
1	7,7	1.500	243	9,1	1.275	487	3.440	2.477
2	8,0	1.600	279	7,3	2.000	4.172	3.150	2.205
3	7,7	2.200	430	7,3	2.400	608	3.380	2.670
4	7,6	2.300	299	10,2	500	606	3.610	2.780
5	7,5	2.100	263	10,3	1.500	285	3.990	2.873
6	8,7	1.800	215	3,1	1.850	727	4.360	3.488
7	7,6	2.250	310	8	1.850	154	3.690	2.841

Tabela 4.14 - Valores de pH, DQO em mg/L e SST em mg/L do Efluente Equalizado e do Efluente Industrial H, SST e SSV em mg/L do Lodo - Etapa 2.

Amos- tra	Efluente Equalizado			Efluente Industrial H			Lodo	
	pH	DQO	SST	pH	DQO	SST	SST	SSV
1	7,7	1.500	243	8,3	2.667	502	3.440	2.477
2	7,7	1.700	251	8,6	2.000	405	4.050	2.373
3	7,7	2.200	430	8,6	1.667	249	3.380	2.670
4	7,7	2.300	332	8,5	1.942	123	3.860	2.548
5	7,6	2.300	299	8,7	3.054	628	3.610	2.780
6	7,5	1.650	309	9,3	2.822	425	4.510	3.428
7	7,9	1.950	312	8,2	2.347	306	4.060	3.126

Tabela 4.15 - Resultados das análises cromatográficas de amostras do efluente industrial A.

Substâncias	Concentrações (mg/L)						
	1	2	3	4	5	6	7
Benzeno	ND	ND	0,12	0,003	0,01	0,002	ND
Clorobenzeno	0,4	0,14	0,04	0,04	0,12	0,01	ND
Clorofórmio	0,04	0,05	3,2	0,007	0,02	6,51	ND
1,2-Diclorobenzeno	235,32	160,4	105,6	35,6	3,66	35,54	28,11
1,4-Diclorobenzeno	10,68	3,04	0,42	0,22	0,008	0,2	0,07
1,2-Dicloroetano	ND	ND	ND	ND	ND	0,007	ND
1,2-Dicloroeteno	ND	ND	ND	0,007	ND	ND	ND
Estireno	ND	ND	0,018	ND	ND	ND	ND
Etilbenzeno	ND	ND	0,006	0,004	0,01	0,006	0,02
Naftaleno	ND	ND	0,08	ND	ND	ND	ND
Tetracloroeto de carbono	0,16	0,16	0,03	0,01	ND	0,008	ND
Tolueno	ND	ND	0,002	0,002	0,004	0,002	0,07
Xilenos	ND	ND	0,013	0,005	0,002	0,008	0,01
Metil isobutil cetona	ND	ND	ND	0,007	ND	ND	ND

ND = Não Detectado

Tabela 4.16 - Resultados das análises cromatográficas de amostras do efluente industrial G.

Substâncias	Concentrações (mg/L)						
	1	2	3	4	5	6	7
Benzeno	ND	ND	ND	ND	0,04	0,18	1,58
Clorobenzeno	1,01	0,51	1,22	0,17	0,09	1,15	1,89
Clorofórmio	ND	ND	ND	ND	0,32	0,02	0,04
Diclorometano	1,69	0,18	0,15	0,17	ND	ND	0,28
1,2-Dicloroeteno	ND	ND	ND	ND	0,08	0,01	0,04
1,2-Dicloroetano	ND	ND	ND	ND	0,55	0,02	0,009
1,2-Diclorobenzeno	37,12	30,32	36,76	14,3	6,07	11,76	4,69
1,4-Diclorobenzeno	0,79	0,65	1,45	0,36	0,2	1,9	1,96
Etilbenzeno	ND	ND	ND	ND	ND	0,004	0,002
Tolueno	7,38	1,8	7,37	22,94	4,46	4,14	0,7
Xilenos	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	0,004
Naftaleno	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	0,003
Estireno	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	0,008
Metil isobutil cetona	ND	ND	ND	ND	ND	0,03	0,11
Tetracloroeteno	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	0,008

ND = Não Detectado

Tabela 4.17 - Resultados das análises cromatográficas de amostras do efluente industrial H.

Substâncias	Concentrações (mg/L)						
	1	2	3	4	5	6	7
Benzeno	0,001	ND	ND	ND	0,02	0,01	0,002
Clorobenzeno	0,18	0,24	0,87	0,32	0,68	1,54	2,54
Clorofórmio	0,62	0,67	0,53	0,35	0,55	1,2	2,1
1,2-Dicloroeteno	0,007	ND	ND	ND	0,004	0,01	0,01
1,2-Diclorobenzeno	8,24	8,66	15,30	11,06	19,36	16,62	29,08
1,4-Diclorobenzeno	0,02	0,02	0,03	0,03	0,06	0,05	0,8
Diclorometano	ND	0,63	0,62	0,79	2,42	0,4	0,5
Etilbenzeno	0,002	ND	ND	ND	ND	ND	0,01
Naftaleno	0,001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tetracloro de carbono	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	0,01
Estireno	ND	ND	ND	ND	0,007	ND	ND
Tolueno	0,23	0,38	0,22	0,3	0,65	0,73	1

Tabela 4.18 - Valores das taxas de consumo de oxigênio máxima ($TCO_{Máx}$), mínima ($TCO_{Mín}$), do efluente industrial (TCO_{EI}). As diluições d1, d2, d3, d4 e d5, correspondem a 17%, 33%, 50%, 83% e 100 % do efluente industrial - Etapa 2.

Efluente	Amostra	TCO ($mgO_2 \cdot gSSV^{-1} \cdot h^{-1}$)		TCO _{EI} ($mgO_2 \cdot gSSV^{-1} \cdot h^{-1}$)				
		Máx	Mín	d1	d2	d3	d4	d5
A	1	37,12	3,82	18,91	11,89	5,71	3,95	2,75
	2	49,78	2,59	15,79	5,74	5,06	4,45	3,65
	3	41,58	2,88	40,11	31,62	24,94	16,84	9,79
	4	41,57	2,97	20,49	5,78	4,38	4,08	3,38
	5	42,74	3,33	36,12	26,96	20,80	9,18	6,68
	6	37,78	2,33	37,23	32,64	26,63	14,97	5,87
	7	35,59	3,81	28,10	20,61	12,49	3,43	2,50
G	1	36,99	3,17	34,71	24,22	20,96	16,59	11,81
	2	38,37	3,82	35,12	24,68	16,95	9,33	8,35
	3	40,70	2,67	37,55	34,45	27,87	18,20	15,12
	4	41,44	3,03	35,72	33,04	23,35	15,60	9,37
	5	43,46	3,48	42,63	41,36	35,26	31,76	17,78
	6	42,12	2,88	31,70	20,42	13,49	6,06	2,50
	7	41,63	2,66	36,02	32,25	23,44	14,93	9,63
H	1	36,50	3,17	37,96	34,23	27,79	21,80	15,91
	2	42,86	3,69	41,51	31,57	17,52	8,38	3,07
	3	40,13	2,67	36,92	30,94	22,02	10,56	4,10
	4	47,67	2,59	44,13	41,92	41,92	31,95	21,88
	5	41,63	3,03	36,63	17,42	7,94	4,29	2,30
	6	45,51	3,63	43,00	37,75	33,64	24,49	15,60
	7	43,76	3,50	42,99	42,03	36,28	30,73	16,49

Tabela 4.19 - Valores médios e desvios padrão das taxas de consumo do efluente industrial (TCO_{EI}). As diluições d1, d2, d3, d4 e d5, correspondem a 17%, 33%, 50%, 83% e 100% do efluente industrial - Etapa 2.

Efluente	Valores	TCO_{EI} ($mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1}$)				
		d1	d2	d3	d4	d5
A	média	28,11	19,32	14,29	8,13	4,95
	des. pad.	9,15	10,77	9,01	5,25	2,46
G	média	36,21	30,06	23,05	16,07	10,65
	des. pad.	3,01	6,72	6,61	7,54	4,58
H	média	40,45	33,69	26,73	18,89	11,34
	des. pad.	3,18	8,47	11,77	11,13	7,95

Os valores médios e desvios padrão da $TCO_{Máx}$ e da $TCO_{Mín}$ foram respectivamente $41,38 mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1} \pm 3,52$ e $3,13 mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1} \pm 0,45$

Tabela 4.20 - Valores da taxa de consumo de oxigênio do efluente equalizado diluído (TCO_{EE}), sendo d1, d2, d3, d4 e d5 correspondentes a diluições de 17%, 33%, 50%, 83% e 100% com água destilada.

Efluente	Amostra EE	$TCO_{EE}(mgO_2.gSSV^{-1}.h^{-1})$				
		d1	d2	d3	d4	d5
A	1	41,17	36,54	31,56	21,77	4,24
	2	45,96	45,21	44,74	39,32	3,15
	3	44,48	42,51	40,06	33,94	3,15
	4	37,39	35,07	34,23	33,10	4,08
	5	43,48	41,35	40,32	36,53	3,51
	6	43,45	42,6	32,44	29,28	3,36
	7	35,59	37,46	36,53	36,53	4,37
G	1	39,99	31,42	28,03	26,81	5,56
	2	41,17	36,54	31,56	21,77	4,24
	3	37,68	36,4	35,96	32,58	4,01
	4	47,48	46,4	43,59	41,65	3,96
	5	50,12	46,84	45,15	41,29	6,75
	6	44,48	45,51	40,06	33,94	4,15
	7	46,61	38,37	31,68	28,79	3,51
H	1	39,99	31,42	28,03	26,81	5,56
	2	39,47	36,95	31,71	30,31	5,26
	3	37,68	36,4	35,96	32,58	4,01
	4	45,96	45,21	44,74	39,32	3,15
	5	49,48	46,4	40,59	38,65	4,68
	6	49,41	48,5	45,26	43,18	3,76
	7	45,37	45,29	42,46	41,9	4,07

Tabela 4.21 - Valores da demanda bioquímica de oxigênio de amostras do efluente industrial A.

Aliquota mL	Demanda bioquímica de oxigênio (mg/L)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,2	NA	1551	IN	IN	NA	NA	NA	NA	NA	NA
0,5	1081	696	IN	IN	NA	NA	NA	NA	NA	NA
1,0	515	437	IN	IN	644	IN	NA	IN	IN	IN
2,0	368	252	IN	NA	850	IN	IN	343	IN	IN
5,0	NA	NA	NA	NA	357	IN	IN	186	IN	IN
10,0	NA	NA	NA	NA	189	IN	53	133	60	NA
20,0	NA	NA	NA	NA	NA	IN	46	NA	NA	NA

NA = Não avaliado

IN = Indeterminado

Tabela 4.22 - Valores da demanda bioquímica de oxigênio de amostras do efluente industrial G.

Aliquot mL	Demanda bioquímica de oxigênio (mg/L)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	IN	NA
0,5	NA	NA	IN	NA	NA	NA	NA	NA	IN	NA
1,0	NA	NA	IN	IN	IN	NA	IN	515	IN	IN
2,0	259	IN	IN	IN	IN	319	IN	527	IN	IN
3,0	202	IN	NA	185	107	266	212	270	NA	NA
5,0	158	IN	NA	188	NA	233	189	162	NA	96

NA = Não avaliado

IN = Indeterminado

Tabela 4.23 - Valores de demanda bioquímica de oxigênio de amostras do efluente industrial H.

Aliquot mL	Demanda bioquímica de oxigênio (mg/L)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,1	NA	NA	1591	NA	NA	NA	IN	IN	NA	NA
0,2	NA	1226	1267	NA	IN	NA	IN	NA	NA	NA
0,3	NA	NA	1237	NA	NA	NA	NA	IN	NA	NA
0,5	IN	795	1145	IN	IN	IN	IN	IN	NA	IN
1,0	717	581	NA	IN	IN	IN	NA	IN	IN	IN
2,0	329	NA	NA	IN	IN	IN	NA	IN	IN	IN
5,0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	IN	IN
10,0	NA	NA	NA	IN	NA	IN	NA	NA	IN	NA

NA = Não avaliado

IN = Indeterminado

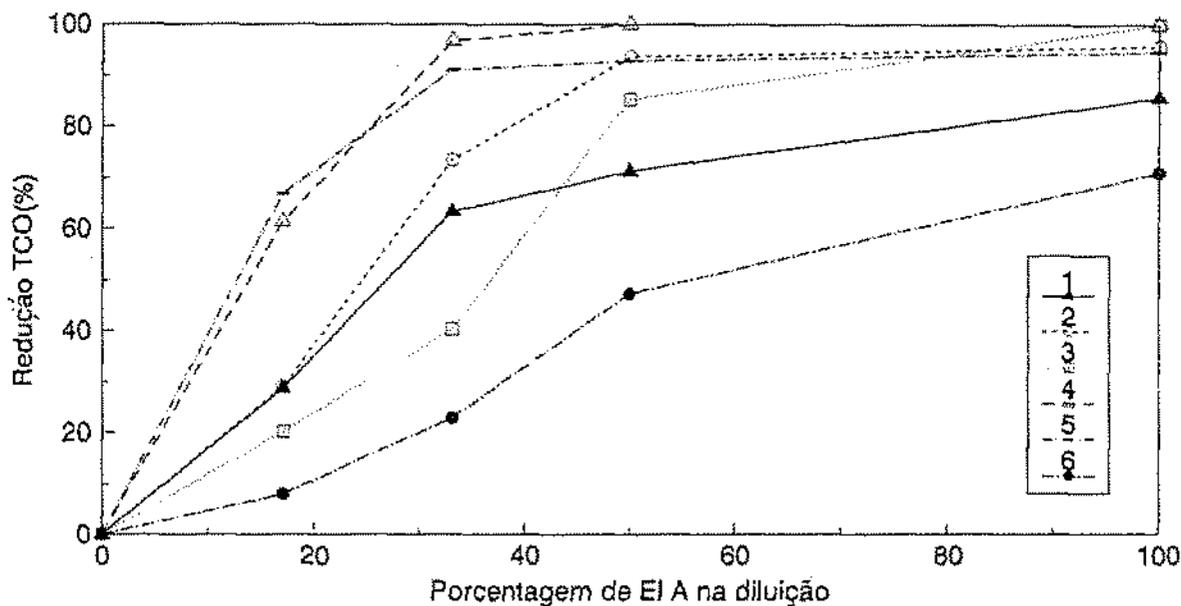


Figura 4.1 - Redução em porcentagem da TCO_{EI} , calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial A.

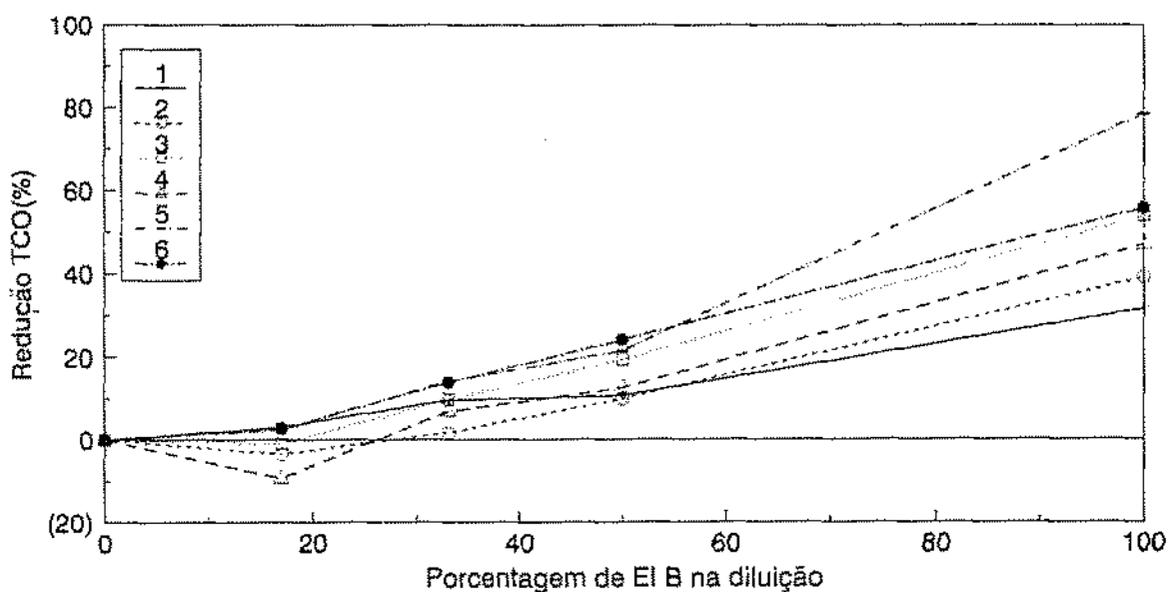


Figura 4.2 - Redução em porcentagem da TCO_{EI} , calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial B.

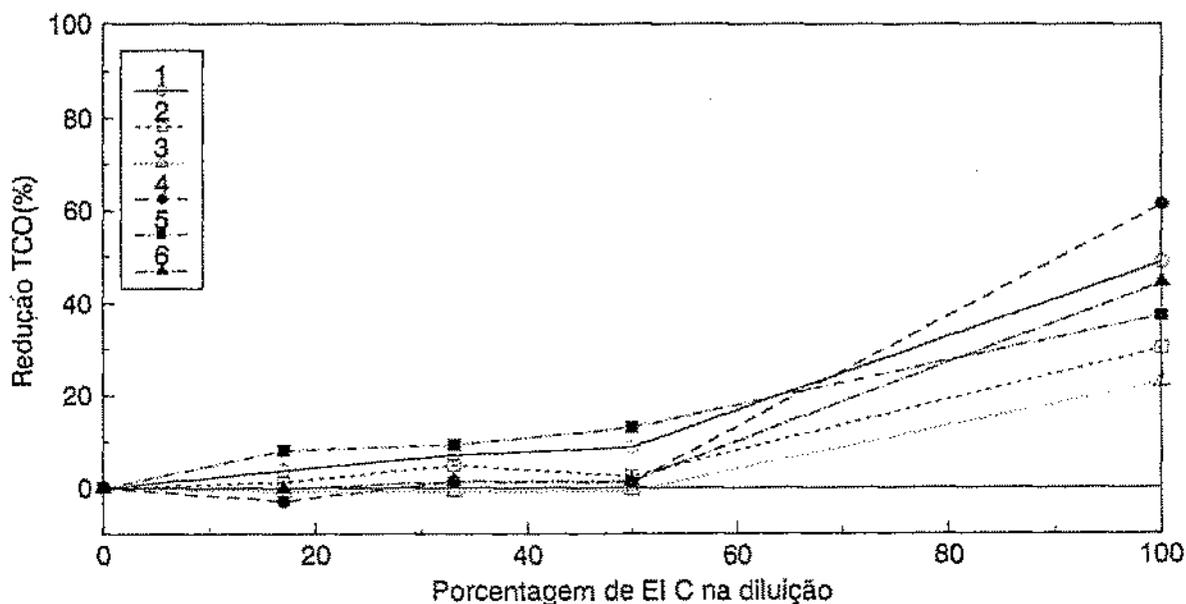


Figura 4.3 - Redução em porcentagem da TCO_{EI}, calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial C.

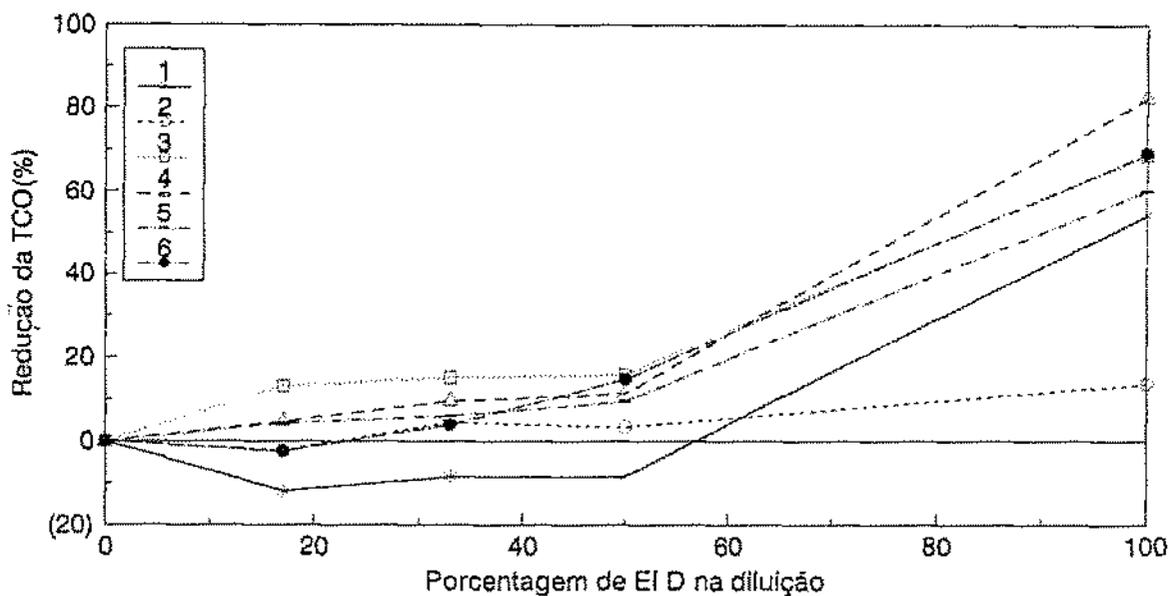


Figura 4.4 - Redução em porcentagem da TCO_{EI} calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial D.

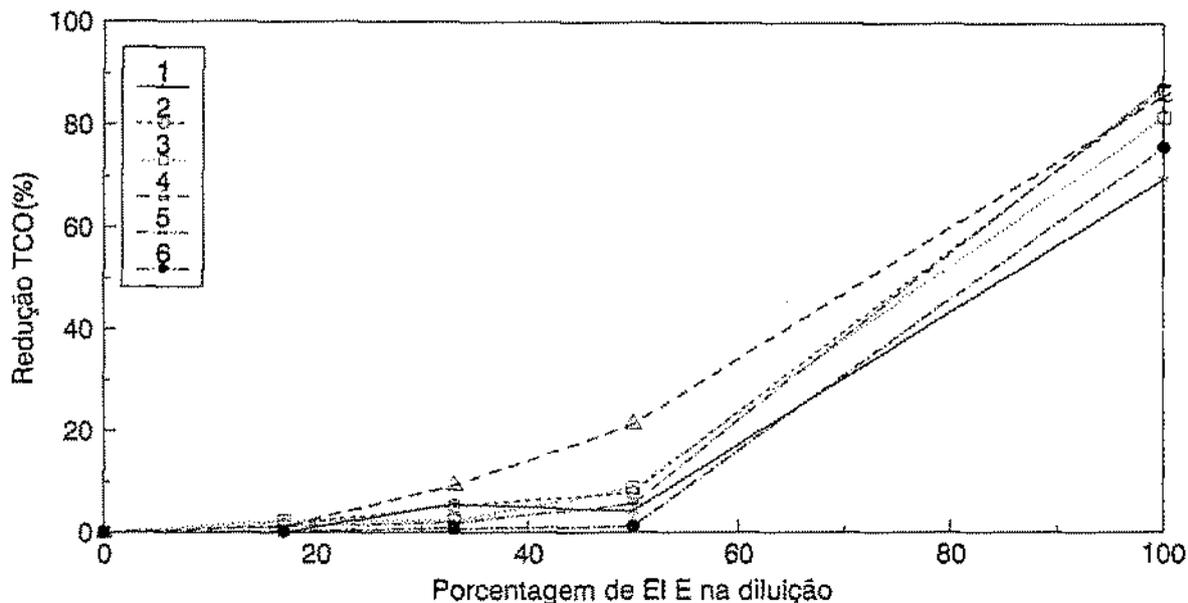


Figura 4.5 - Redução em porcentagem da TCO_{EI} calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial E.

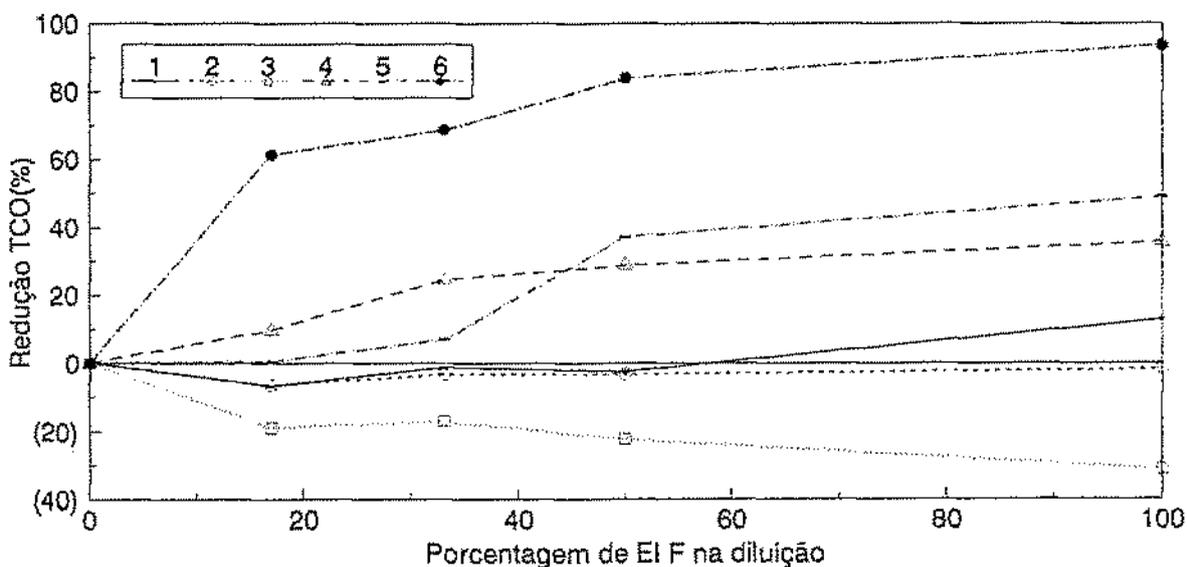


Figura 4.6 - Redução em porcentagem da TCO_{EI} calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial F.

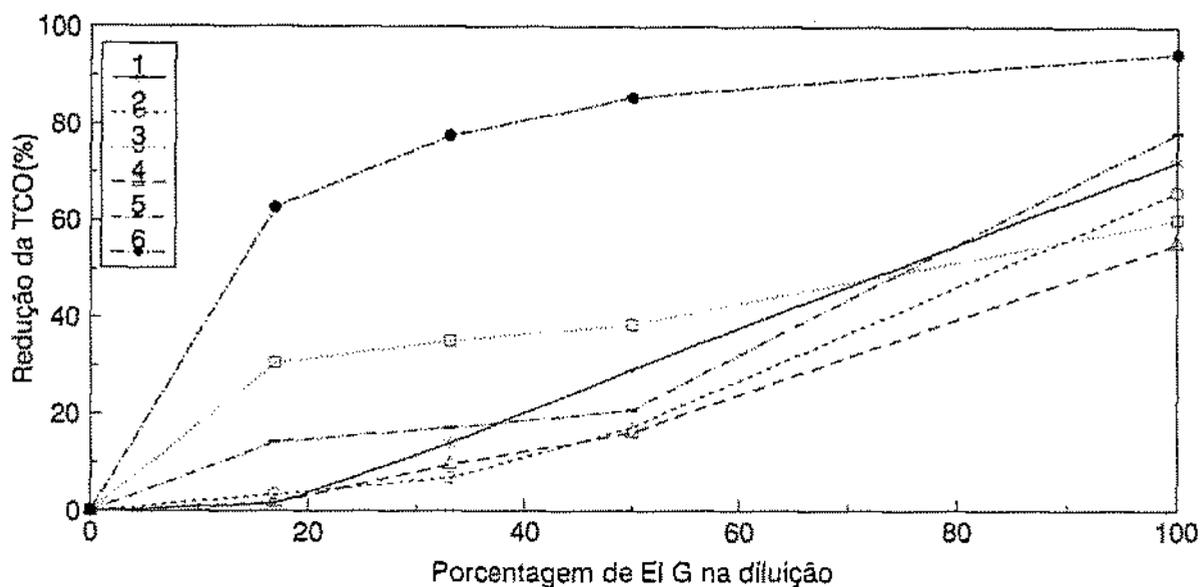


Figura 4.7 - Redução em porcentagem da TCO_{EI} calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial G.

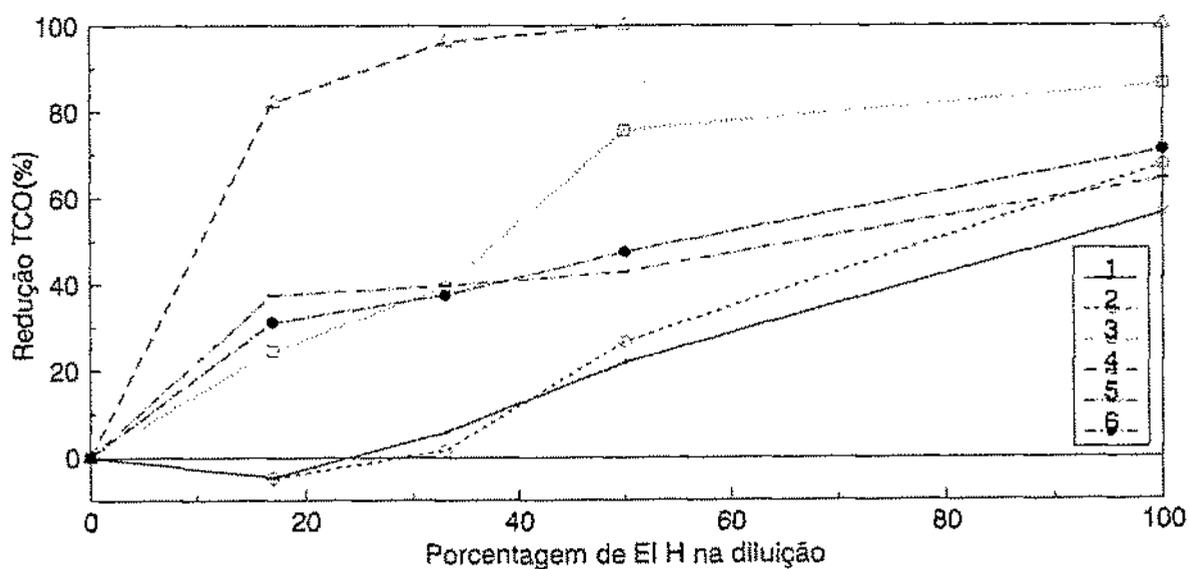


Figura 4.8 - Redução em porcentagem da TCO_{EI} calculada segundo a equação 3.1, para 17%, 33%, 50% e 100% do efluente industrial H.

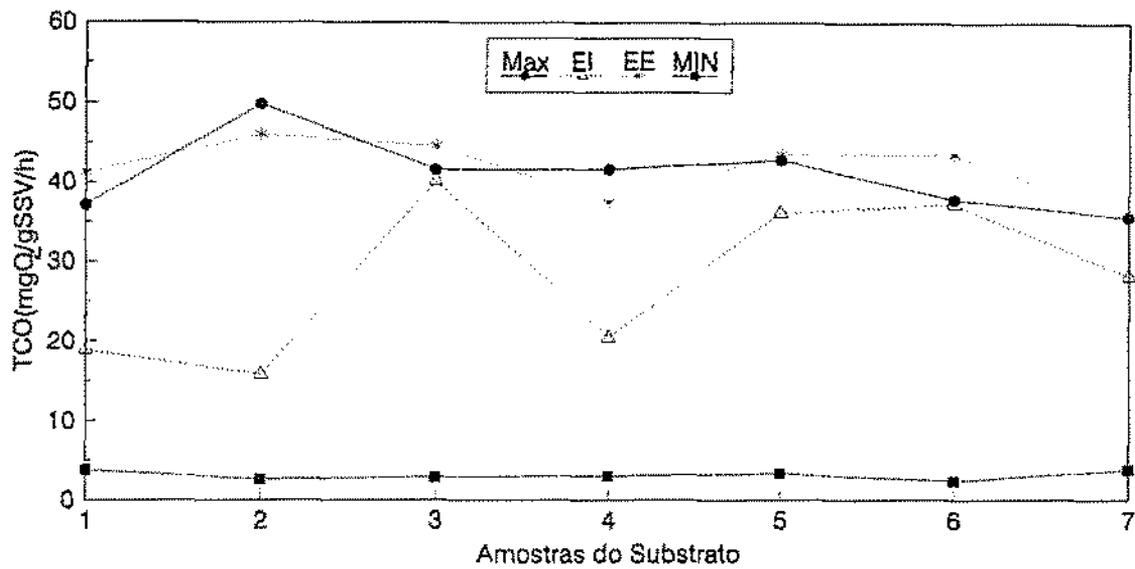


Figura 4.9 - Valores da $TCO_{M\acute{a}x}$, $TCO_{M\acute{i}n}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 17% do efluente industrial A e 17% de água destilada.

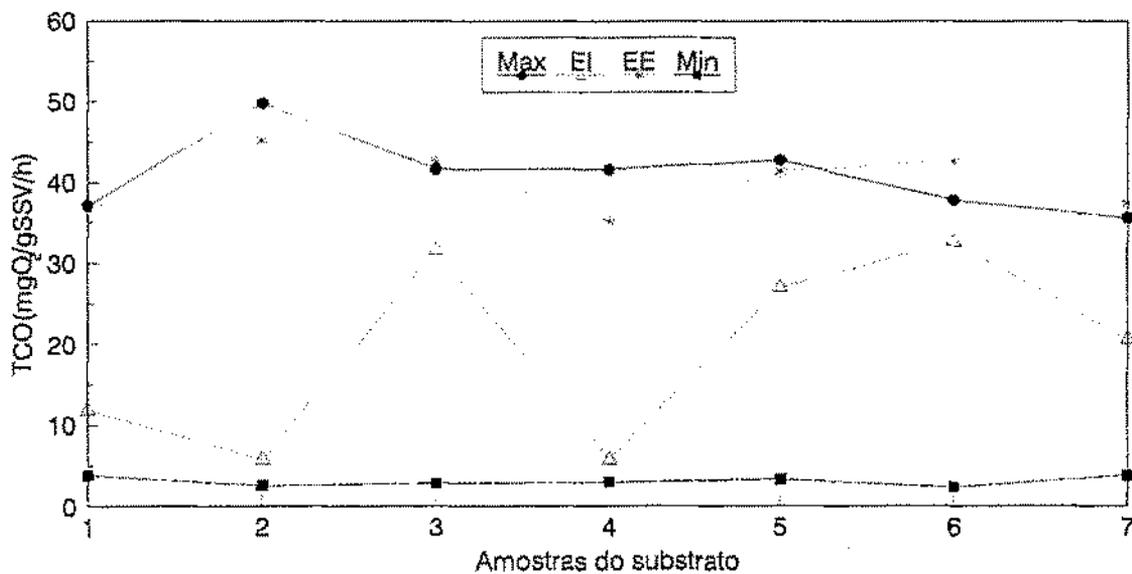


Figura 4.10 - Valores da $TCO_{M\acute{a}x}$, $TCO_{M\acute{i}n}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 33% do efluente industrial A e 33% de água destilada.

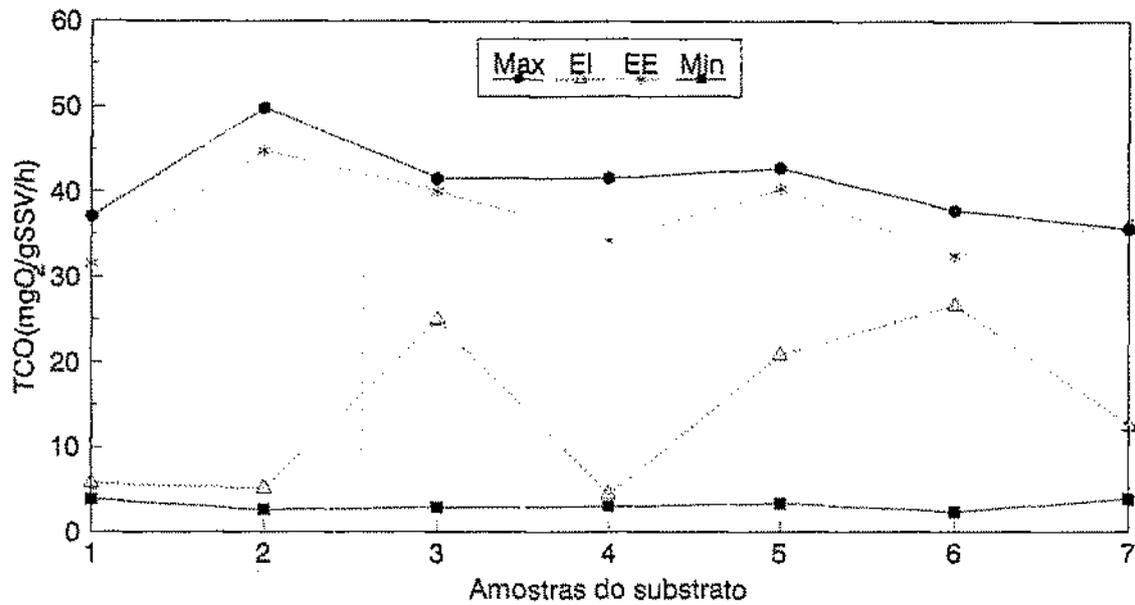


Figura 4.11 - Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 50% do efluente industrial A e 50% de água destilada.

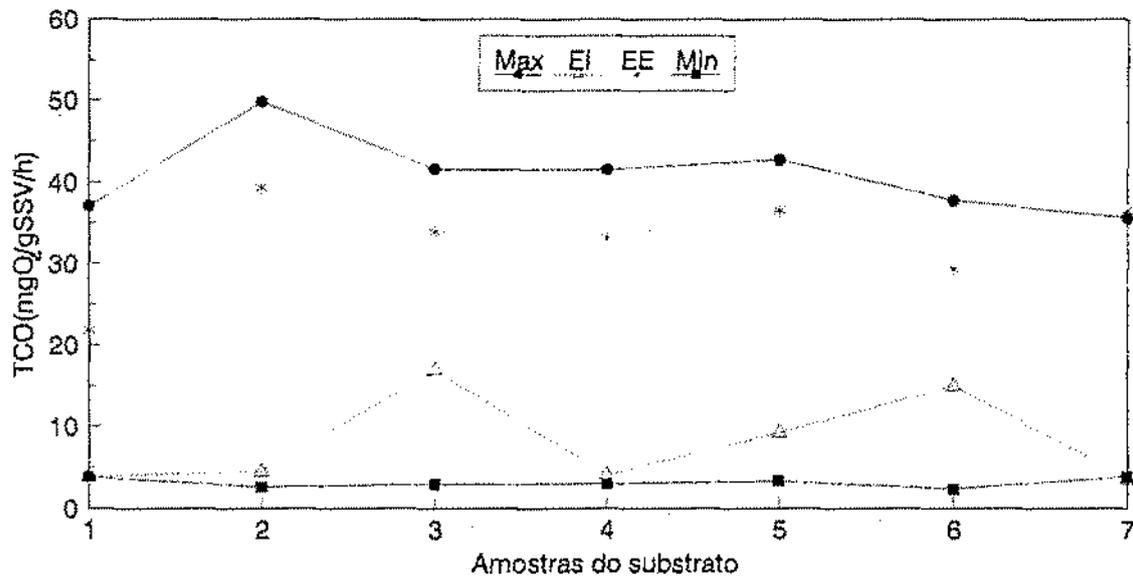


Figura 4.12 - Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 83% do efluente industrial A e 83% de água destilada.

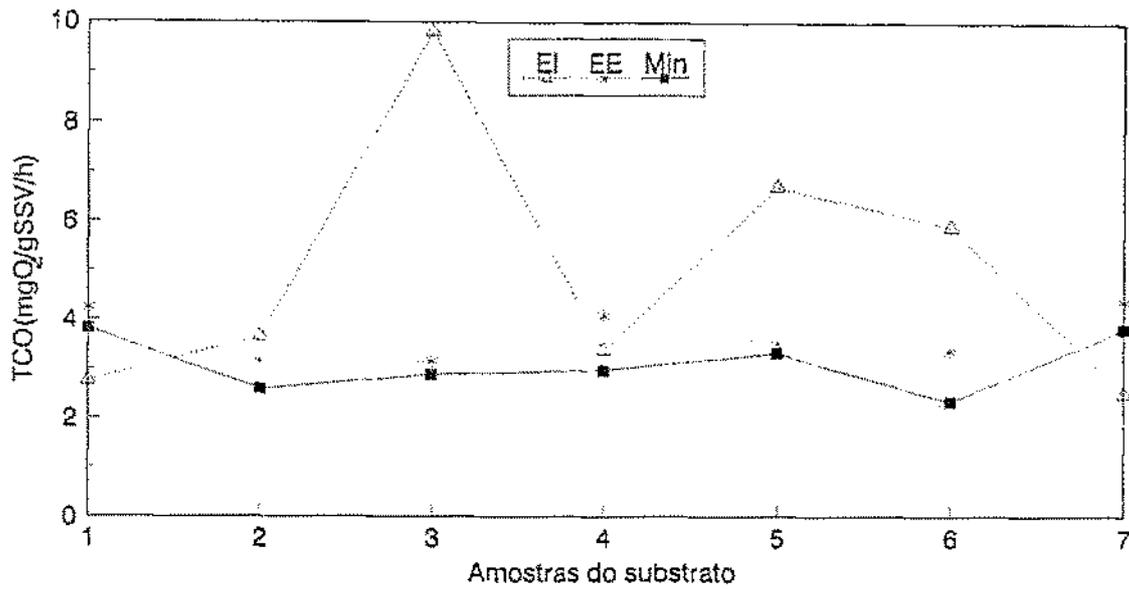


Figura 4.13 - Valores da $TCO_{M\acute{a}x}$, $TCO_{M\acute{i}n}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 100% do efluente industrial A e 100% de água destilada.

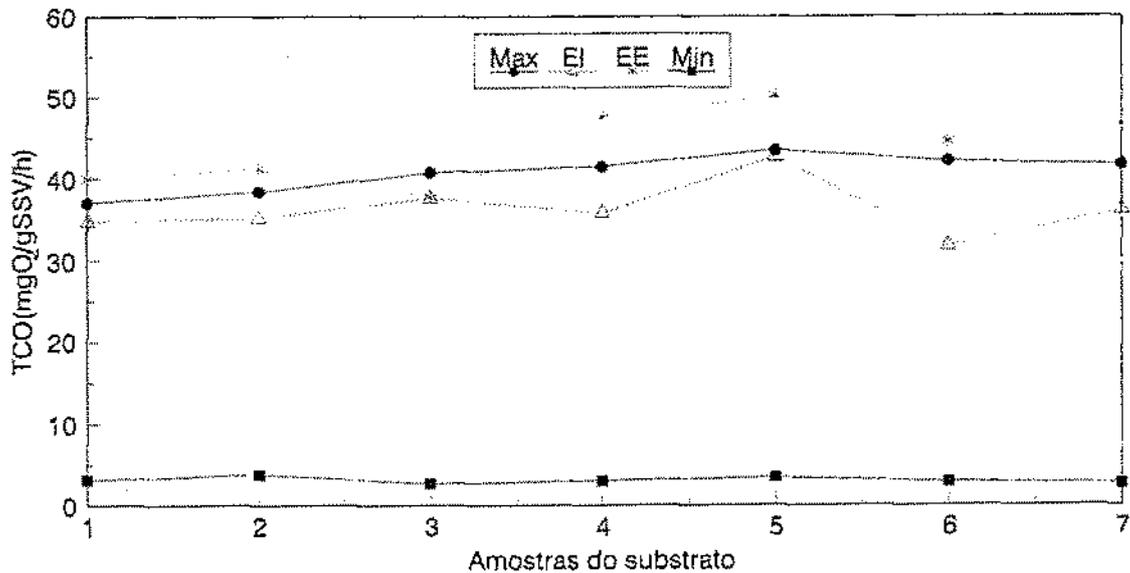


Figura 4.14 - Valores da $TCO_{M\acute{a}x}$, $TCO_{M\acute{i}n}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 17% do efluente industrial G e 17% de água destilada.

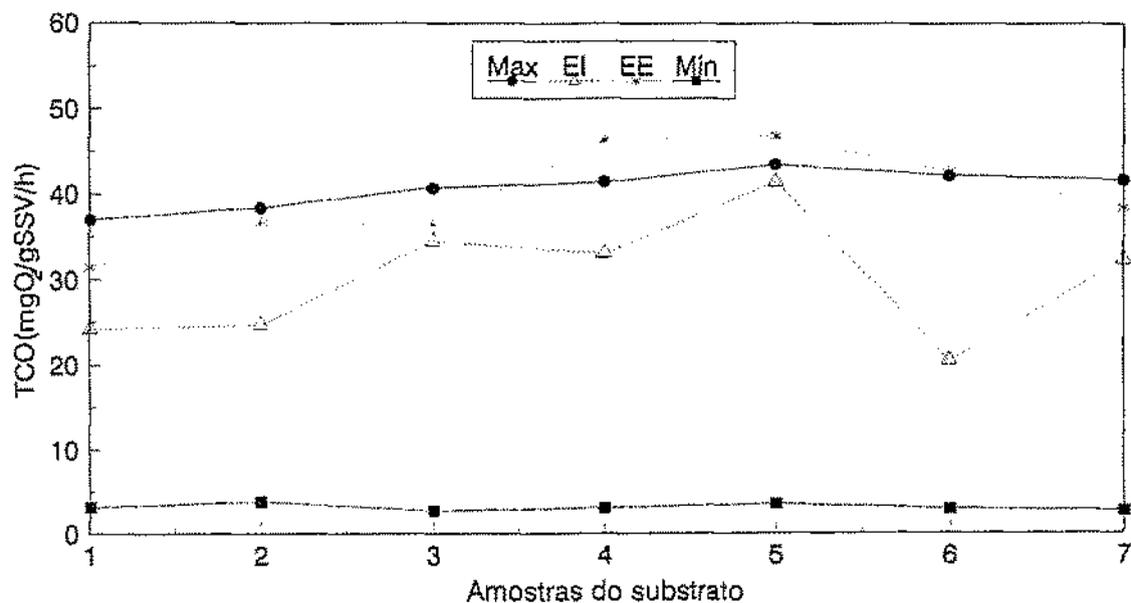


Figura 4.15- Valores da $TCO_{Máx}$, TCO_{Min} e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 33% do efluente industrial G e 33% de água destilada.

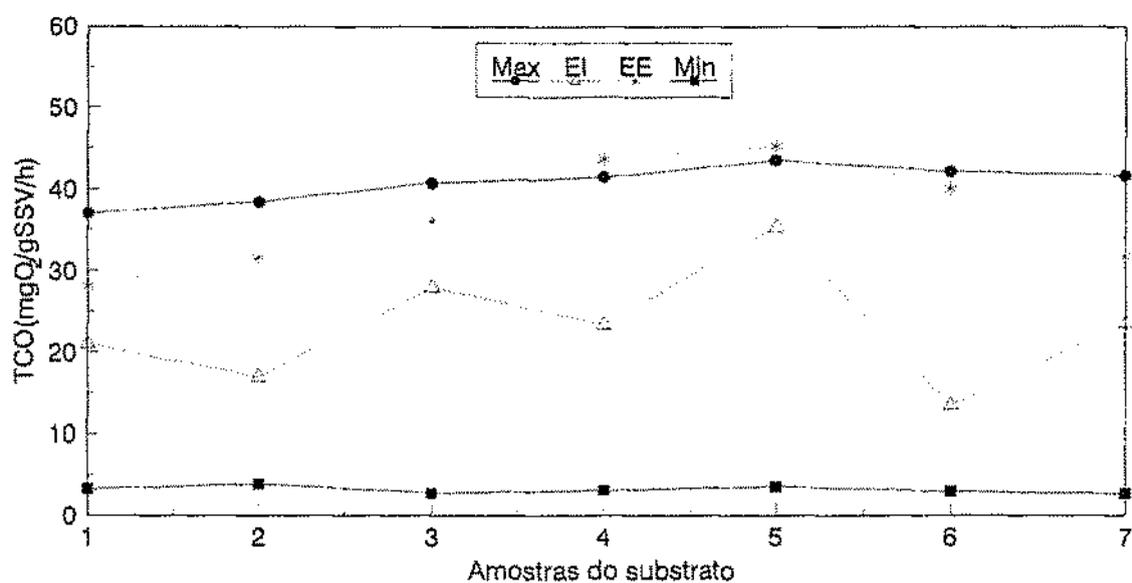


Figura 4.16 - Valores da $TCO_{Máx}$, TCO_{Min} e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 50% do efluente industrial G e 50% de água destilada.

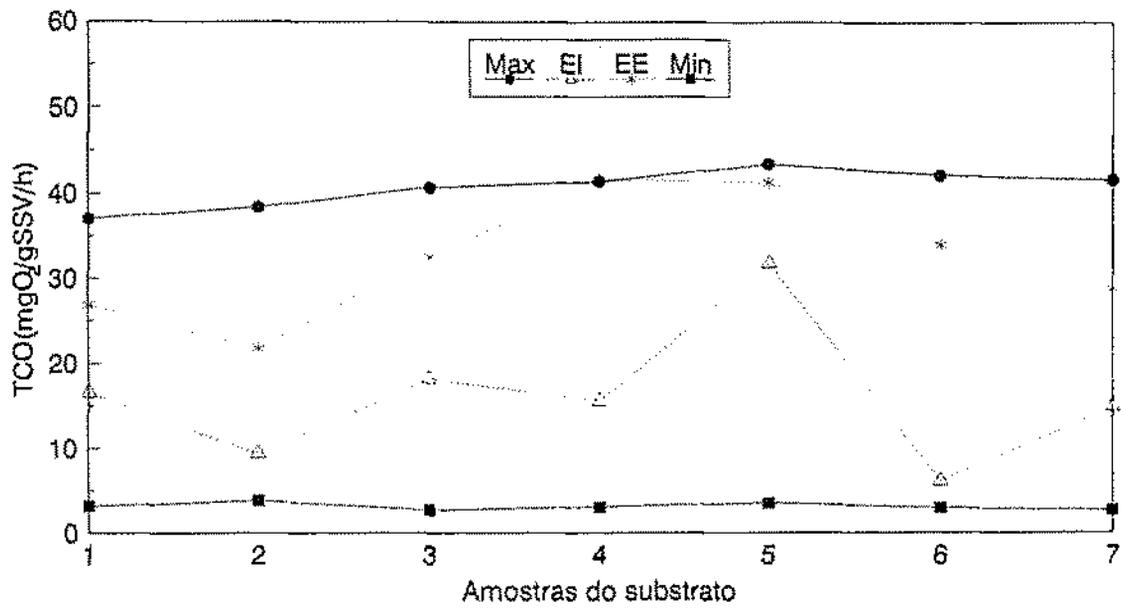


Figura 4.17 - Valores da $TCO_{Máx}$, TCO_{Min} e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 83% do efluente industrial G e 83% de água destilada.

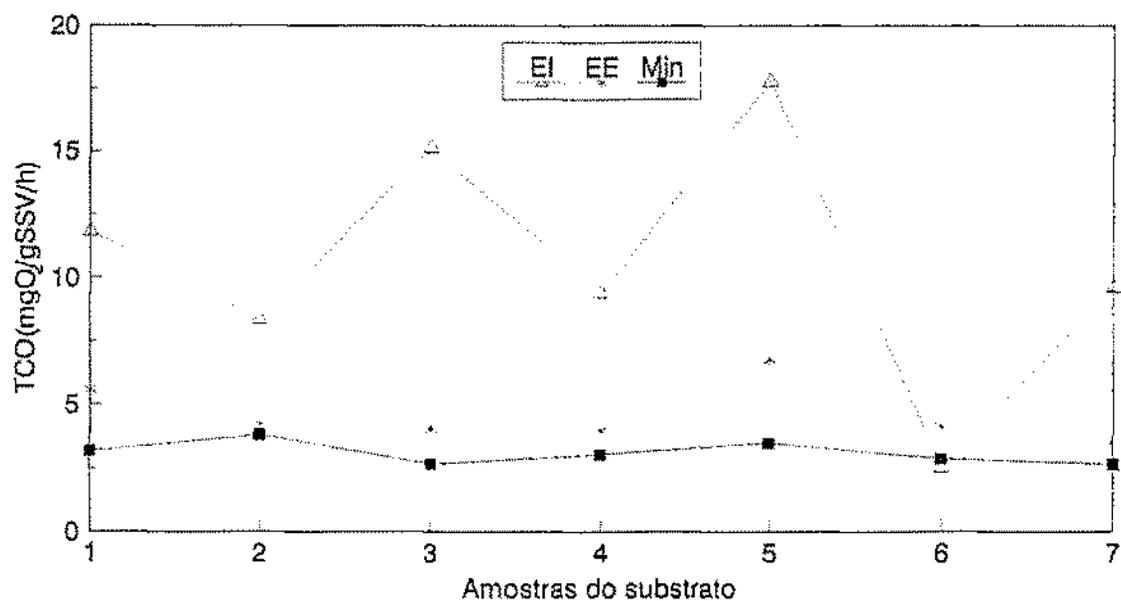


Figura 4.18 - Valores da $TCO_{Máx}$, TCO_{Min} e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 100% do efluente industrial G e 100% de água destilada.

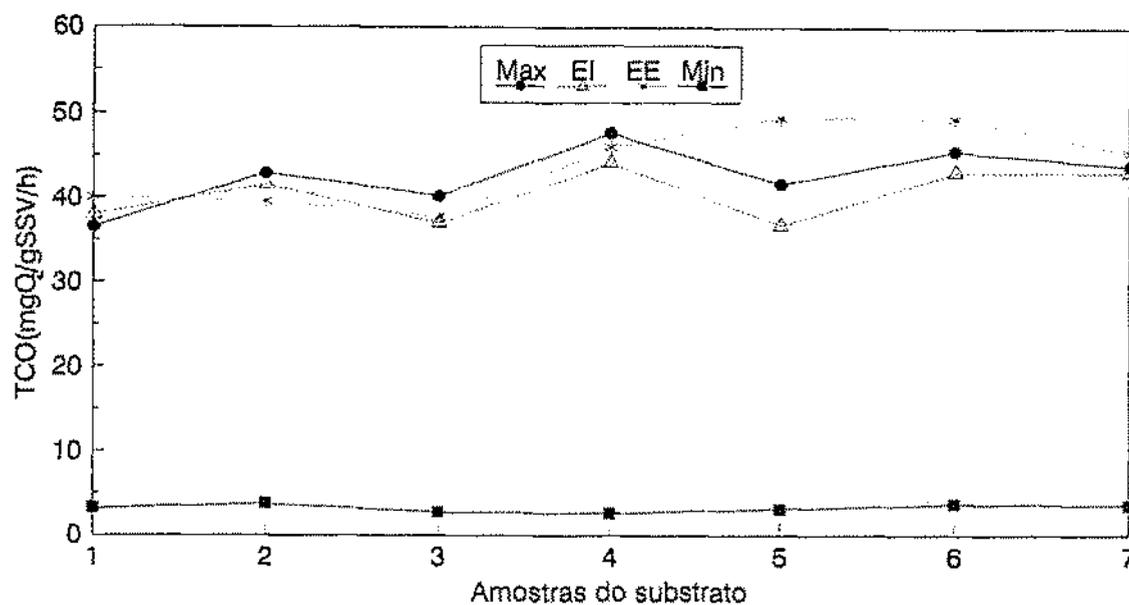


Figura 4.19 - Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 17% do efluente industrial H e 17% de água destilada.

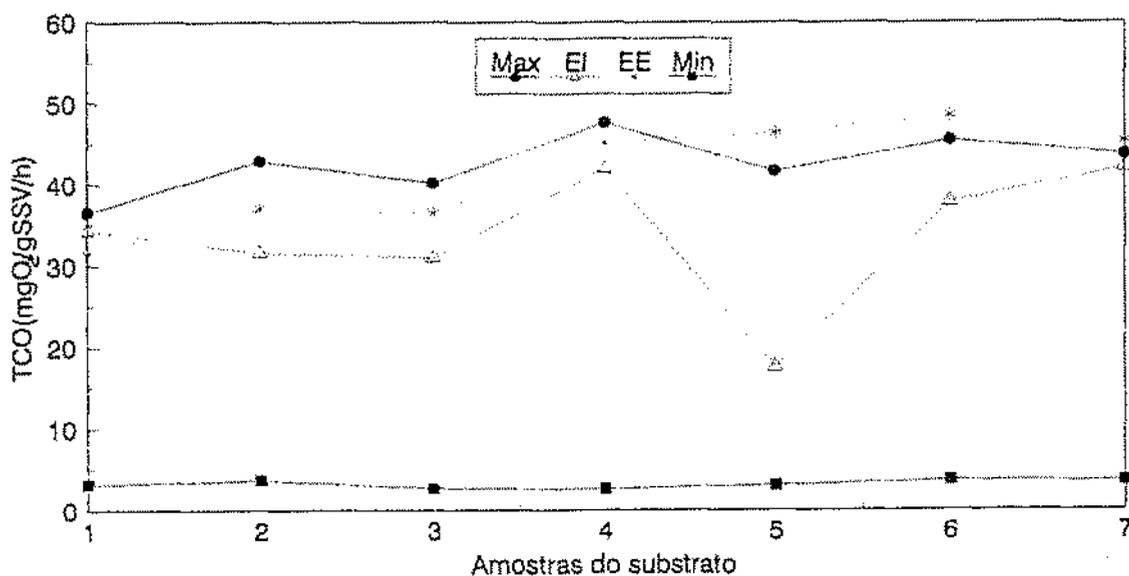


Figura 4.20 - Valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 33% do efluente industrial H e 33% de água destilada.

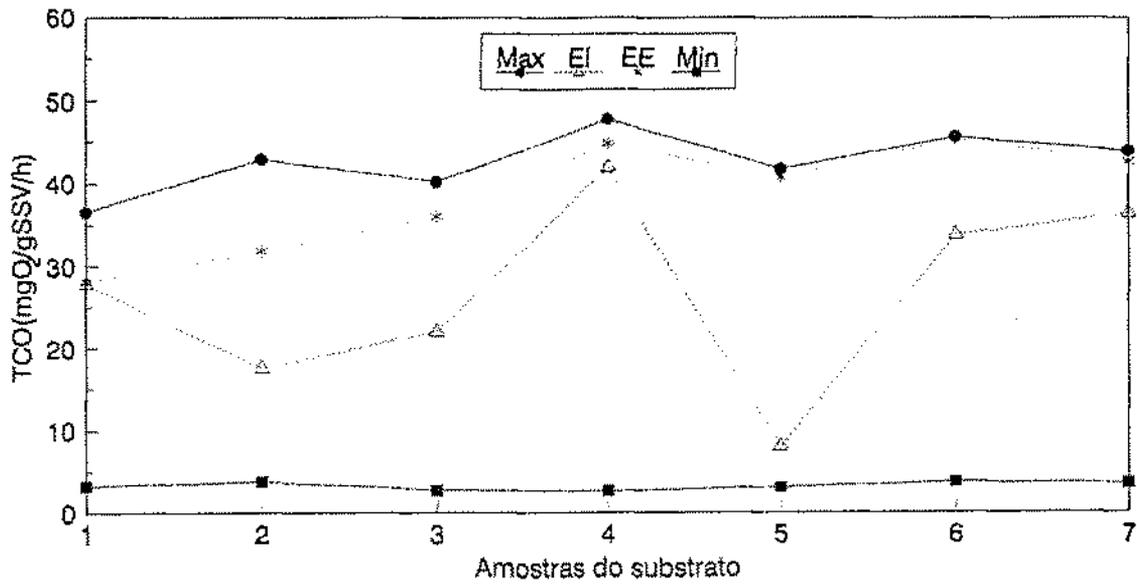


Figura 4.21 - Valores da $TCO_{Máx}$, TCO_{Min} e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 50% do efluente industrial H e 50% de água destilada.

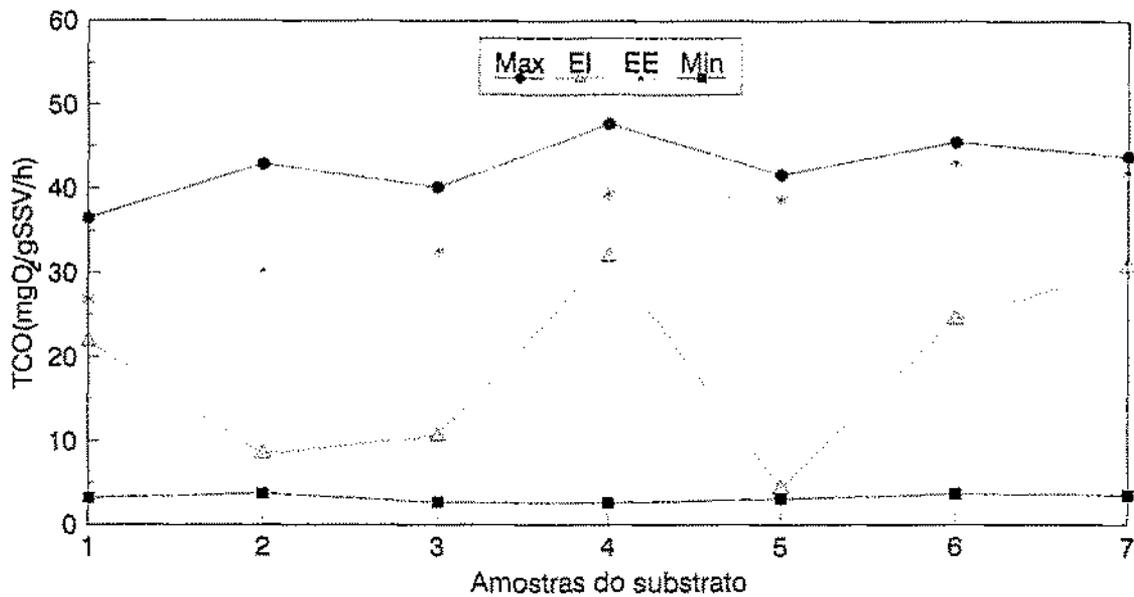


Figura 4.22 - Valores da $TCO_{Máx}$, TCO_{Min} e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 83% do efluente industrial H e 83% de água destilada.

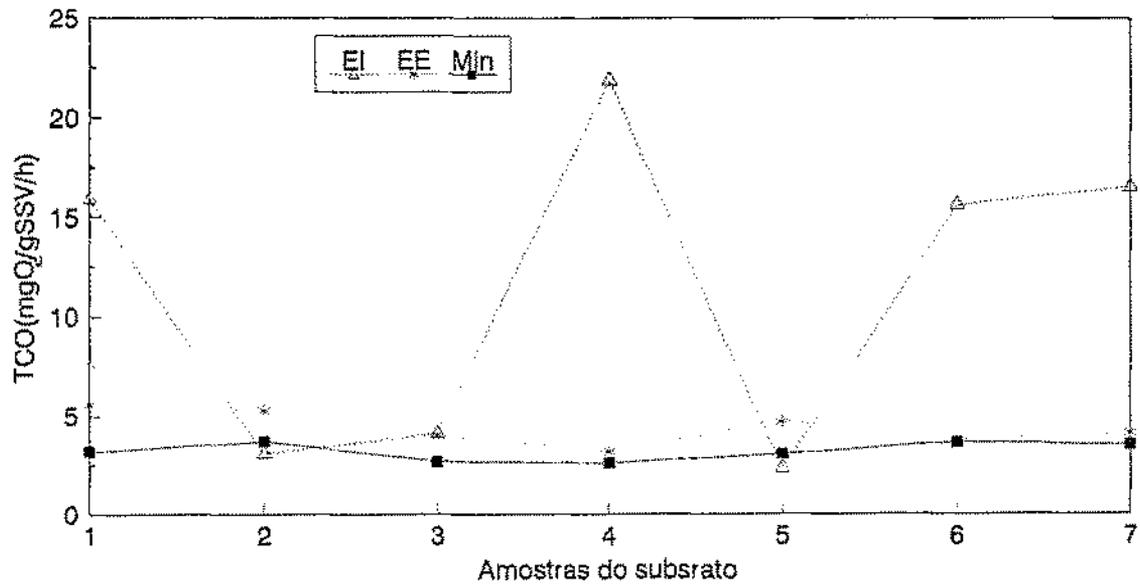


Figura 4.23 - Valores da $TCO_{M\acute{a}x}$, $TCO_{M\acute{i}n}$ e das TCO_{EI} e TCO_{EE} para a diluição do efluente equalizado respectivamente com 100% do efluente industrial H e 100% de água destilada.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. INTRODUÇÃO

O Sistema de Lodo Ativado da Estação Central de Tratamento da CETREL, recebe efluentes da indústria petroquímica de natureza orgânica e de composição complexa e variada. Esses efluentes contêm, já identificados, trinta e dois compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, classificados como poluentes prioritários. Por serem tóxicos e/ou recalcitrantes, esses compostos podem contribuir para a redução da atividade metabólica de microorganismos.

Na ECT da CETREL, os efluentes das diversas indústrias contribuintes são reunidos num tanque de equalização. Dessa forma, as concentrações de substâncias tóxicas são amortizadas antes de chegarem ao sistema de lodo ativado. No entanto, a capacidade de amortização, no tanque de equalização, é limitada, havendo, com alguma frequência, intoxicação do lodo. Como consequência, a eficiência da remoção de material orgânico no sistema de lodo ativado da CETREL diminui.

Embora controlando a composição tóxica dos efluentes industriais através de análises cromatográficas, a CETREL não dispõe de um meio eficaz para detectar a presença de cargas tóxicas, porque não se definiu uma relação direta entre a quantidade e qualidade desses poluentes e a toxicidade desses poluentes. As análises cromatográficas determinam, apenas, a concentração dos diversos poluentes prioritários, não estabelecendo o grau de inibição conferido à atividade do lodo.

Para se avaliar o efeito inibidor de um determinado composto sobre a atividade de microorganismos, dispõem-se de bioensaios e testes respirométricos. O bioensaio tem como objetivo detectar a ação tóxica de um determinado composto ou de uma mistura de compostos sobre um microorganismo-teste específico, o que o torna inviável para o lodo da CETREL, devido ao fato que nele se estabelece uma população complexa de microorganismos.

Neste trabalho, optou-se pelo teste respirométrico que mede a velocidade com que os microorganismos consomem oxigênio para oxidação da matéria orgânica qual seja, o teste da taxa de consumo de oxigênio - TCO.

Quando não há limitações quantitativas de um substrato ao qual o lodo está adaptado a TCO mede a atividade máxima dos microorganismos (considera-se aqui que o lodo se encontra num ambiente ao qual está também adaptado). Uma redução na taxa de consumo de oxigênio, numa mesma batelada de lodo, pode ser decorrente de um ou mais dos seguintes fatores:

- a) presença do substrato em quantidade e/ou qualidade (substrato recalcitrante ou de difícil biodegradação) inadequadas;
- b) presença de substâncias tóxicas e,
- c) modificações nas características físicas do meio.

Na metodologia desenvolvida nesta pesquisa, os efeitos dos fatores 'a' e 'c' sobre a atividade do lodo foram eliminados, podendo-se verificar, dessa forma, apenas o efeito inibidor da atividade do lodo devido a substâncias tóxicas. Nos itens que se seguem, discute-se primeiramente os vários métodos pesquisados na revisão

bibliográfica, bem como o método desenvolvido neste trabalho. Segue-se com uma discussão sobre os resultados obtidos durante o experimento e um procedimento para realização dos testes de toxicidade de efluentes industriais.

5.2. DISCUSSÃO DA METODOLOGIA

Vários métodos, descritos na bibliografia consultada, utilizam a TCO como parâmetro de avaliação da inibição da atividade do lodo. A avaliação desses métodos teve como referência as condições peculiares observadas, tanto com relação aos efluentes das indústrias contribuintes quanto com relação ao lodo da CETREL: o lodo da CETREL está adaptado à mistura dos cinquenta e cinco efluentes industriais e, devido as reações sinérgicas e/ou antagônicas entre os agentes inibidores, que podem ocorrer no próprio efluente industrial, as causas de inibição não podem ser bem definidas.

No método apresentado por Ros (descrito na página 23), determina-se a inibição da respiração endógena e exógena, produzida por uma substância específica, tendo-se como referências, respectivamente, a TCO endógena e exógena na ausência da substância teste. Para o caso da CETREL, dois aspectos tornam o método não aplicável: na determinação de ambas as TCO's (endógena e exógena), após a adição da substância teste, o tempo de aeração recomendado (60 min) no método, levaria à dessorção (stripping) da maioria dos compostos orgânicos voláteis e semi voláteis, presentes no efluente industrial testado. Além disso, observa-se que o método de Ros não leva em consideração a biodegradabilidade ou não da substância. No caso da CETREL, os efluentes industriais são, na verdade, substratos passíveis de biodegradação pelas

bactérias presentes no lodo. Assim, a determinação da inibição da TCO, segundo o método de Ros, levaria, no caso da CETREL, a valores falsos e não reproduzíveis.

As observações feitas para o método de Ros também se aplicam para os outros métodos, descritos no Capítulo 2 deste trabalho. Ainda com relação aos outros métodos, fazem-se as seguintes considerações:

a) o método de bateladas de lodo com alimentação contínua (Secção 2.3.3.2) apresenta sérias dificuldades na sua execução: o lodo tem que ser alimentado continuamente e o tempo necessário para a execução do teste é longo, 3 a 4 horas. No caso específico da CETREL onde, além de se ter um grande número de amostras para analisar, o tempo de obtenção de resposta do teste é fundamental, para que medidas corretivas possam ser tomadas em tempo hábil, este método é impraticável. Observa-se, no entanto, que o modo pode ser de grande interesse para estudos de aclimatação de lodo;

b) observa-se, quanto ao teste de inibição do consumo de glicose, que, embora sendo esse substrato de fácil biodegradação, no caso da CETREL ela inibe a atividade do lodo. Testes feitos com o lodo alimentado com glicose, mostraram um aumento da TCO de apenas 10% sobre o valor da TCO endógena.

Mediante essas considerações, especificamente neste trabalho, desenvolveu-se uma metodologia que, utilizando também como parâmetro a TCO, permite identificar de forma semi-quantitativa a presença de cargas tóxicas nos efluentes das indústrias contribuintes. A partir deste trabalho, a CETREL poderá desenvolver critérios ou padrões de qualidade, específicos para cargas tóxicas, estabelecendo limites aceitáveis de redução da atividade do lodo.

Conforme descrito no Capítulo 3 (Materiais e Métodos) a pesquisa se desenvolveu em duas etapas onde se verificou o efeito sobre a atividade do lodo de um determinado efluente industrial. Para tal, foram feitas diluições (misturas) sucessivas do efluente equalizado com o efluente industrial até se ter 100% do efluente industrial teste, embora, sabendo-se que o sistema de lodo ativado da CETREL não recebe esses efluentes numa proporção tão elevada. Na primeira etapa, avaliou-se o grau de inibição de oito efluentes industriais, que sempre apresentam, em sua composição, poluentes prioritários, mediante as determinações das $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e TCO_{EI} . Devido às diluições sucessivas e crescentes do efluente equalizado com o efluente industrial, a disponibilidade desse substrato (EE), ao qual o lodo está bem adaptado, fica cada vez menor, podendo levar a uma redução da atividade que não deve ser interpretada como inibição. Dessa forma, dos dados da Etapa 1, só é possível se afirmar que a redução da TCO é devida à inibição da atividade do lodo, ou seja, devido à presença de substâncias tóxicas, quando se compara o valor dessa TCO com a TCO endógena ou seja, a $TCO_{Mín}$.

Na Etapa 2, ao se fazer, além dos testes da Etapa 1, o teste da TCO_{EE} diluindo-se o efluente equalizado com água destilada nas mesmas proporções usadas para os efluentes industriais testados, corrigia-se o efeito da maior ou menor disponibilidade do efluente equalizado no substrato. Com o método desenvolvido na Etapa 2, dependendo dos valores para a $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$, TCO_{EE} e TCO_{EI} , pode-se afirmar, para todas as diluições, que:

- $TCO_{EI} > TCO_{Máx}$ o efluente industrial é de fácil biodegradação;
- $TCO_{EI} < TCO_{EE}$ o efluente industrial é tóxico, podendo ser de difícil biodegradação.

Com relação à precisão do teste, observa-se que na Etapa 1, em 48 testes da TCO endógena (TCO_{Min}) a média apresentada é de $3,29 \text{ mgO}_2 \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, com um desvio padrão de $0,89 \text{ mgO}_2 \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, enquanto que na Etapa 2, o valor médio da TCO endógena apresentado é de $3,13 \text{ mgO}_2 \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ com um desvio padrão de $0,45 \text{ mgO}_2 \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Esses desvios padrão representam, respectivamente, 27% e 14% do valor médio. Embora se trate da TCO endógena específica, ou seja, da TCO por grama de sólidos voláteis, a fração ativa do lodo nesse sólido pode modificar, segundo a idade de lodo do sistema, influenciando a atividade do lodo. A fração ativa no lodo varia de 40 a 60% dos sólidos suspensos voláteis (Araújo e van Haandel, 1993). De uma maneira global, esses valores não parecem tão elevados comparando-os àqueles indicados para o teste respirométrico da DBO. No caso do teste da DBO, segundo APHA (1992), onde foram usados padrões primários (glicose com ácido glutâmico) com uma DBO teórica de 300 mg/L , obteve-se uma média de 198 mg/L com um desvio de $30,5 \text{ mg/L}$ (aproximadamente 15%) observa-se, com relação a TCO exógena que, em contraste, os valores altos nos desvios padrão dos resultados da TCO_{Max} (Tabelas 4.10 e 4.19) refletem as variações na composição do substrato utilizado.

Embora não tendo sido um dos objetivos do presente trabalho, observou-se que um critério interessante de se avaliar a 'saúde' do lodo de forma rotineira poderia ser usando-se a razão TCO_{Max} / TCO_{Min} . Esse critério considera dois aspectos importantes para execução de um teste de forma rotineira: simplicidade e precisão. O teste da TCO embora sendo de fácil execução, demanda algum tempo para se obter o resultado final, já que depende da obtenção do valor da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) presentes no lodo. Ao se adotar a razão TCO_{Max} / TCO_{Min} , como parâmetro de avaliação da atividade de lodo, não sendo necessário determinar a concentração de SSV

do lodo. Por outro lado, os desvios ou oscilações nos valores da TCO_{Min} , seriam dessa forma corrigidos.

5.3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.3.1. Caracterização Físico-Química dos Efluentes Industriais

Os efluentes industriais estudados apresentam, muitas vezes, variações bastante significativas nos valores dos parâmetros analisados (DQO, SST e pH). A determinação de SST foi realizada apenas para a caracterização dos efluentes utilizados como substrato, na bibliografia consultada não se observou nenhuma referência quanto a sua interferência na atividade biológica. Entretanto, como valores extremos do pH podem inibir a atividade do lodo e variações acentuadas da DQO podem representar uma maior ou menor disponibilidade de substrato, refletindo, dessa maneira, no valor da TCO, esses parâmetros serão discutidos a seguir:

•pH

Embora não esperado, já que segundo as normas da CETREL (NEL 01, 1992) para recebimento de efluentes líquidos, o pH desses efluentes deve estar entre 6 e 9, algumas amostras apresentaram valores de pH extremamente altos ou extremamente baixos. Observa-se que variações acentuadas do pH nos efluentes industriais contribuintes poderiam inibir a atividade do lodo, caso não houvesse a bacia de equalização e a alta capacidade de tamponação nesta bacia, já que o pH do efluente equalizado sempre esteve entre 7 e 8.

•DQO

Os valores da DQO das amostras têm importância tanto de ordem qualitativa quanto quantitativa. As variações acentuadas nos valores da DQO, poderiam levar a uma redução no valor da TCO pela menor disponibilidade de substrato, o que não era desejado. Para se observar o efeito inibidor devido apenas a qualidade do substrato (substrato tóxico e/ou recalcitrante), considerou-se dois pontos: (a) um volume do substrato (120 mL) suficiente para garantir quantitativamente a sua disponibilidade ao lodo e (b) a presença do efluente equalizado, cujos valores da DQO não apresentam variações acentuadas, em todas as diluições. Na Etapa 2, o efeito das diluições sucessivas na atividade do lodo foi corrigido com a determinação da TCO do efluente equalizado diluído com água (TCO_{EE}), nas mesmas proporções das diluições com o efluente industrial (TCO_{EI}).

5.3.2. Análises Cromatográficas

Os resultados das análises cromatográficas são relativos aos efluentes industriais A, G e H, onde foram identificados e quantificados, respectivamente 14, 13 e 9 compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, classificados como poluentes prioritários. Da bibliografia consultada, apenas 4 desses compostos identificados têm o seu limite de concentração inibidora ao lodo ativado estabelecido. Observa-se que, para todos os quatro compostos, as concentrações são bem inferiores àquelas estabelecidas como limite, ou seja àquelas a partir das quais se observa a inibição da atividade do lodo. É interessante observar que o composto 1,2 diclorobenzeno está presente em altas

concentrações em todas as amostras dos efluentes industriais testados na Etapa 2. De uma maneira geral, pode-se afirmar que, da forma como foi conduzido o trabalho, quando se usou como substrato efluentes industriais de composição complexa, é difícil se não impossível correlacionar a presença desses poluentes com a redução da atividade do lodo.

5.3.3. Determinações da DBO

Na segunda etapa, procurou-se quantificar a matéria orgânica biodegradável nos efluentes industriais testados, utilizando-se o teste da DBO. Os resultados dos testes mostraram que:

- a) em várias alíquotas tomadas das amostras o teste de DBO não pôde se realizar: não se detectava depleção de oxigênio dissolvido (OD) ou essa depleção era insignificante;
- b) quando se detectava essa depleção, permitindo o cálculo da DBO, o seu valor numérico apresentava grandes variações: quanto maior a alíquota do efluente industrial testado menor o valor determinado para DBO.

Embora tendo ficado claro ter ocorrido inibição do lodo durante o teste da DBO, esse teste não pode ser aplicado, por não oferecer um ponto de referência para se quantificar o grau de inibição, ou ainda, para o objetivo inicial de determinar a biodegradabilidade dos efluentes industriais, apresentando resultados não reproduzíveis.

5.3.4. Determinações das TCO's

Etapa 1

Os valores da $TCO_{Máx}$, $TCO_{Mín}$ e TCO_{EI} , determinados na Etapa 1, permitiram identificar os efluentes industriais A, G e H como os que levam a uma maior redução na atividade do lodo da CETREL. No caso dos efluentes A e H, quando se tinha 50% e 100% desses efluentes no substrato (ver Tabela 4.9 para amostra 4) o efeito inibidor era de tal ordem que a atividade dos microorganismos cessava antes do teste ser concluído (o que podia ser verificado pela não variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o teste). Já com relação aos demais efluentes B, C, D, E e F, observa-se que, para algumas diluições empregadas, houve aumento da atividade do lodo, registrado por um valor da TCO_{EI} maior que $TCO_{Máx}$, podendo significar, neste caso, que a mistura do efluente equalizado e efluente industrial produzia um substrato de mais fácil assimilação durante o teste.

Etapa 2

A primeira discussão que se faz dos resultados obtidos nessa etapa, é com relação aos valores determinados nos testes da $TCO_{Mín}$ e da TCO_{EE} quando se tinha apenas água destilada. Observa-se que, embora se tratando da determinação da TCO endógena de um mesmo lodo, esses resultados apresentam entre si diferenças. Essas diferenças podem ser atribuídas às condições sob as quais os testes eram realizados: (a) a concentração de sólidos suspensos voláteis do lodo era determinada numa amostra tomada da batelada de lodo a ser usada e, embora tendo-se usado para o teste da $TCO_{Mín}$ e TCO_{EE} , lodo proveniente de uma mesma batelada, poderia ter havido diferença na

composição devido a tomada imperfeita de aliquotas; (b) no teste da TCO_{Min} , o volume de lodo tomado era de 240 mL, enquanto que no TCO_{EE} , tomava-se 120 mL de lodo, completando o volume para 240 mL com água destilada, modificando dessa maneira as características físicas e químicas do meio e além disso, viu-se que um desvio médio de até 29% da média foi encontrado quando se determinava a TCO endógena através da TCO_{Min} .

Os resultados da Etapa 2 mostram que, quantitativamente, o efluente equalizado não é um fator limitante para a atividade do lodo. Mesmo para as determinações das TCO's do efluente equalizado diluído com 17%, 33% e até 50% de água os valores encontrados não diferem muito daqueles determinados para a $TCO_{Máx}$.

A comparação dos resultados da TCO_{EI} com aqueles da TCO_{EE} (de amostras e diluições correspondentes) permite classificar os efluentes industriais A, G e H como inibidores, já que para todas as diluições (não considerando a de 100%) a TCO_{EI} foi menor que a TCO_{EE} . Dos três efluentes analisados, apenas o efluente industrial G não apresentou também (todos apresentaram redução na atividade exógena) uma redução na atividade endógena ($TCO_{EI} < TCO_{Min}$), podendo significar, com isso, ser menos inibidor que os demais. Se considerada apenas a diluição 50%, nenhum dos três efluentes apresentou a $TCO_{EI} < TCO_{Min}$ e, portanto, não seriam considerados como fortemente inibidores conforme a classificação proposta no procedimento abaixo descrito.

A seguir apresenta-se um procedimento para o caso específico da CETREL, que permite determinar o grau de inibição da atividade do lodo por efluentes industriais. Neste procedimento, utiliza-se a diluição de 50% pelas seguintes razões: (a) medições de volumes iguais (no caso 60 mL de efluente equalizado e 60 de efluente industrial) são

menos passíveis de erros; (b) praticamente, para essa diluição não há limitação da atividade do lodo devido a disponibilidade de efluente equalizado.

Procedimento

- a) caracterizar o efluente industrial teste quanto ao pH e a DQO;
- b) tomar um volume suficiente do lodo escolhido para a realização dos testes, determinar a sua concentração quanto a sólidos voláteis e aerar pelo tempo necessário para que todo substrato disponível seja utilizado;
- c) determinar a TCO endógena, ou seja, a $TCO_{Mín.}$, tomando-se 120 mL do lodo aerado completando-se esse volume para 240 mL com água destilada;
- d) determinar a $TCO_{Máx.}$, adicionando-se 120 mL do efluente equalizado a 120 mL do lodo aerado;
- e) com 120 mL do lodo aerado, determinar a TCO_{Ei} , ou seja, a TCO do efluente industrial, adicionando-se ao lodo uma mistura formada por 60 mL do efluente equalizado e 60 mL do efluente industrial. Se necessário corrigir o pH da mistura para o pH ao qual o lodo está aclimatado, no caso de se desejar verificar o efeito inibidor apenas devido aos poluentes prioritários e,
- f) da mesma forma determinar a TCO_{Ee} , ou seja, a TCO do efluente equalizado diluído meio a meio com água destilada.

Com os resultados dos testes pode-se classificar o efluente industrial como:

fortemente inibidor

$$TCO_{Min} > TCO_{EI}$$

inibidor

$$TCO_{Min} < TCO_{EI} < TCO_{EE}$$

não inibidor

$$TCO_{EI} > TCO_{EE}$$

de fácil assimilação

$$TCO_{EI} > TCO_{Máx}$$

6. CONCLUSÕES

1. A taxa de consumo de oxigênio (TCO) é um parâmetro adequado para avaliar a atividade do lodo e os efeitos da qualidade e quantidade do substrato sobre essa atividade.

2. A metodologia desenvolvida neste trabalho, usando-se o teste da TCO como parâmetro, mostrou ser adequada para uma avaliação semi quantitativa do grau de inibição conferido por efluentes industriais à atividade do lodo.

3. A determinação da TCO sem limitações quantitativas de substrato, usando-se: o efluente equalizado da CETREL ($TCO_{Máx}$); o efluente equalizado 50% diluído com água destilada (TCO_{EE}) e o efluente equalizado 50% diluído com o efluente industrial teste (TCO_{EI}) e ainda a determinação da TCO devido a respiração endógena (TCO_{Min}), permitem classificar os efluentes industriais contribuintes da CETREL como:

fortemente inibidor	$TCO_{EI} < TCO_{Min}$
inibidor	$TCO_{Min} < TCO_{EI} < TCO_{EE}$
não inibidor	$TCO_{EI} > TCO_{EE}$
de fácil assimilação	$TCO_{EI} > TCO_{Máx}$

4. A reunião de todos os efluentes industriais contribuintes num tanque de equalização antes de sua entrada no sistema biológico de tratamento da CETREL, reduz sobremaneira o efeito inibidor de determinados efluentes industriais.

5. O teste da DBO não é um parâmetro adequado para quantificar a matéria orgânica presente em efluentes industriais, recebidos pela CETREL, que exercem inibição na atividade do lodo, devendo ser substituído por um outro parâmetro não suscetível a presença de substâncias inibidoras.

6. Um parâmetro de determinação simples para análises de rotina da atividade do lodo de sistemas de lodo ativado é a razão $TCO_{Máx} / TCO_{Mín}$, ambas em $mg.L^{-1}.h^{-1}$

APÊNDICE A

DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ABSORÇÃO

A.1. Introdução

A absorção de oxigênio da atmosfera, pelo licor misto, durante o teste da TCO, pode interferir na taxa de variação da concentração de OD observada, principalmente no caso de se ter uma TCO baixa.

A taxa de absorção de oxigênio atmosférico depende de (a) o tamanho da interface líquido-ar (esta interface pode ser reduzida, colocando-se uma camada de material flutuante sobre a superfície livre), (b) a concentração de OD (a taxa de absorção é proporcional ao déficit de OD na fase líquida) e (c) a intensidade de mistura: quanto mais intensa for a mistura maior será a absorção.

O efeito de absorção pode ser estimado, a partir da variação da concentração de OD em uma amostra de água desoxigenada que não apresenta consumo de oxigênio. O valor da TCO deve ser corrigido devidamente se a absorção for significativa.

A.2. Procedimento

Para se garantir as mesmas condições dos testes realizados nesta pesquisa, fez-se o teste de absorção num erlenmeyer de 250 mL, com água desoxigenada, tendo-se uma área de exposição de aproximadamente 12 cm^2 . A seguir descreve-se os passos dados para realização do teste:

- nas condições de temperatura e pressão (nível do mar) do teste, a concentração de saturação de OD era de $6,93 \text{ mg.L}^{-1}$;
- adicionou-se 2 mg de cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$), resultando numa solução equivalente a $8,05 \text{ mg.L}^{-1}$, mantendo-se a solução sob agitação;
- após mais ou menos 30 minutos, adicionou-se 29 mg de sulfito de sódio (Na_2SO_3), concentração equivalente a 117 mg.L^{-1} , continuando-se a agitar;
- sob agitação, submergiu-se o eletrodo de oxigênio, tendo-se um registrador acoplado ao medidor de OD;
- após 1:24' (uma hora e vinte e quatro minutos) com o valor da concentração atual de OD (C_t) aproximadamente igual a 94% da concentração de saturação (C_s), interrompeu-se o teste;
- com os dados registrados, determinou-se, a intervalos de tempo regulares, o aumento da concentração de OD, ou seja C_t .

A Tabela A.1 mostra os resultados do teste, colunas "A" e "B" e os cálculos feitos para determinação da constante de absorção, K_{ABS} , colunas "C", "D" e "E". As variações observadas nos valores da constante K_{ABS} (erro relativo de 2,4%) são, provavelmente, devido as pequenas variações no valor da constante de saturação (pequenas oscilações na temperatura). O valor médio de K_{ABS} determinado foi de 0,03 por minuto. Considerando-se a área de transferência de 12 cm^2 , calcula-se o valor de K_{ABS} por unidade de área como igual a $0,003 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

As Figuras A.1 e A.2 mostram, também, os resultados do teste de determinação da constante K_{ABS} . Na Figura A.1, tem-se a variação da concentração de OD com o tempo e na Figura A.2 a determinação de K_{ABS} como a declividade da reta obtida, quando se plota o logaritmo neperiano da razão $(C_s - C_o)/(C_s - C_t)$.

Tabela A.1 -Determinação da constante de absorção (k_{abs}), num erlenmeyer de 250 mL com uma superfície de transferência de 12 cm², a uma temperatura de 26 °C.

$C_s = 6.93$ mg/L
 $C_o = 0.65$ mg/L
 $C_s - C_o = 6.28$ mg/L

(A) = t	(B) = Ct	(C) = $C_s - C_o / C_s - C_t$	(D) = ln(C)	(E) = (D)/(A)
0.00	0.65	1.00	0.00	
6.00	1.80	1.22	0.20	0.034
12.00	2.70	1.48	0.40	0.033
18.00	3.40	1.78	0.58	0.032
24.00	3.95	2.11	0.75	0.031
30.00	4.45	2.53	0.93	0.031
36.00	4.90	3.09	1.13	0.031
42.00	5.30	3.85	1.35	0.032
48.00	5.60	4.72	1.55	0.032
54.00	5.85	5.81	1.76	0.033
60.00	6.00	6.75	1.91	0.032
66.00	6.20	8.60	2.15	0.033
72.00	6.30	9.97	2.30	0.032
78.00	6.40	11.85	2.47	0.032
84.00	6.50	14.60	2.68	0.032

$k_{abs} = 0.03$ por min
 $k_{abs} \cdot a = 0.003$ por min por cm²
 $k_{abs} = 1.92$ por hora
 Erro Relat. = 2.4%

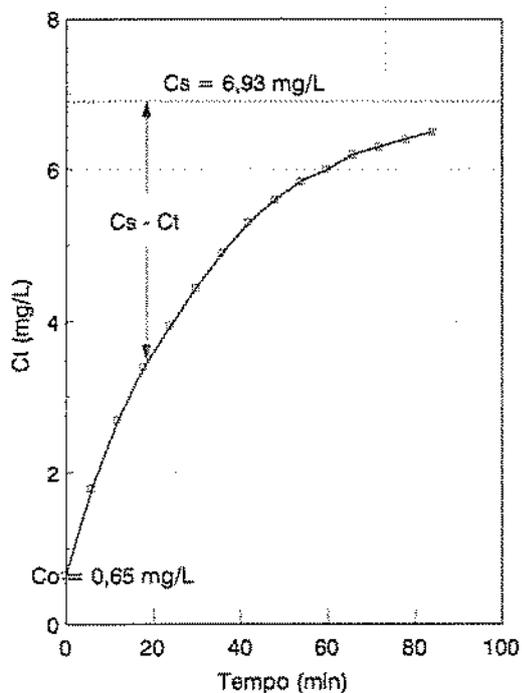


Figura A.1 - Curva da variação de oxigênio, durante a aeração de uma água desoxigenada. (Dados plotados a partir de $C_o = 0,65$ mg/L.

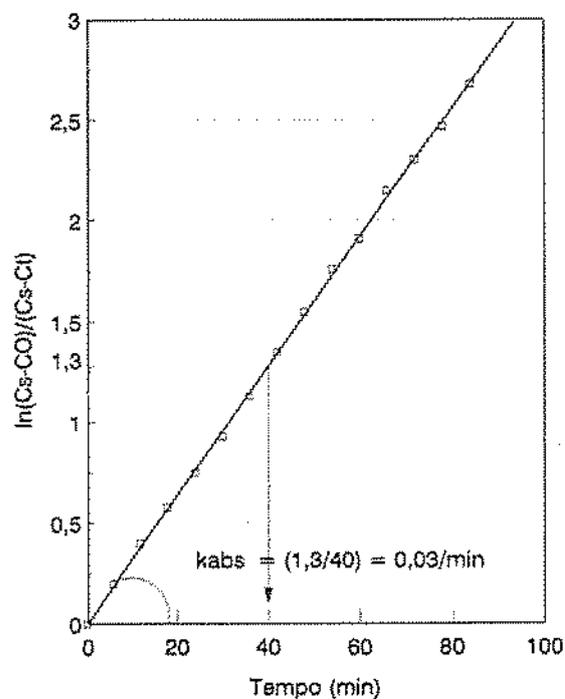


Figura A.2 - Determinação gráfica da constante K_{abs} , a partir dos dados fornecidos da Fig. A.1.

APÊNDICE B

DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE RELAXAÇÃO

B.1. Introdução

Quando se transfere um eletrodo de oxigênio repentinamente de um determinado ambiente (por exemplo água saturada com oxigênio) para um outro ambiente (por exemplo água desoxigenada), observa-se que o medidor de OD não se adapta imediatamente ao novo ambiente. É necessário um período de adaptação relativamente longo até que o valor indicado de OD venha refletir a concentração de OD do meio no qual o eletrodo está imerso. O tempo necessário para que o medidor indique o valor real da concentração de OD é denominado de tempo de relaxação.

B.2. Procedimento

O procedimento usado para a determinação da constante de relaxação, k_r , do medidor de oxigênio YSI, usado na fase experimental, foi o seguinte:

- preparou-se um erlenmeyer com 240 mL de água desoxigenada, conforme descrito no Apêndice A;

- com o medidor já calibrado e conectado a um labógrafo (registrador), registrou-se a concentração de OD no ar ($OD_{mo} = 7,3 \text{ mg.L}^{-1}$), transferindo-se o eletrodo imediatamente para o erlenmeyer;
- quando a concentração de OD, fornecida pelo medidor, aproximou-se ao seu valor zero ($OD_m = 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$), interrompeu-se o teste;
- da curva traçada pelo labógrafo, obtiveram-se os valores de $OD_m * t$, calculando-se o valor da constante k_T a partir da equação:

$$(OD_m - OD)/(OD_{mo} - OD) = \exp(-k_T t) \text{ ou,}$$

$$k_T = \ln[(OD_m - OD)/(OD_{mo} - OD)] / t$$

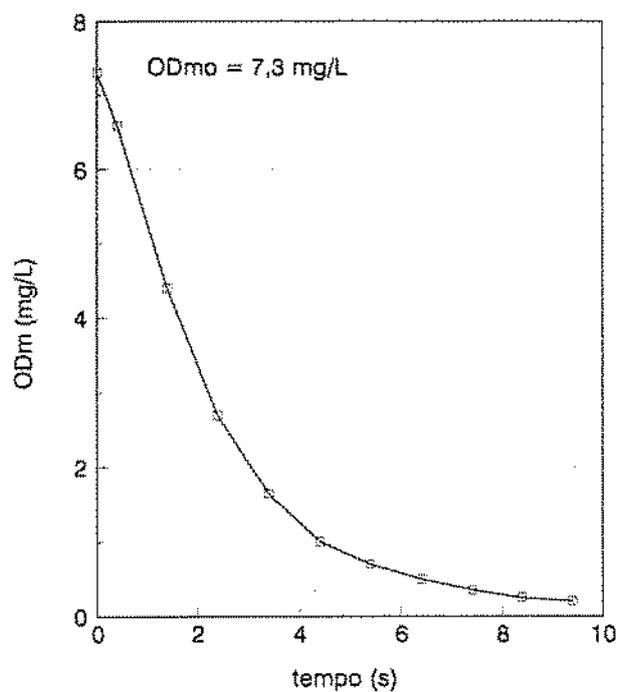
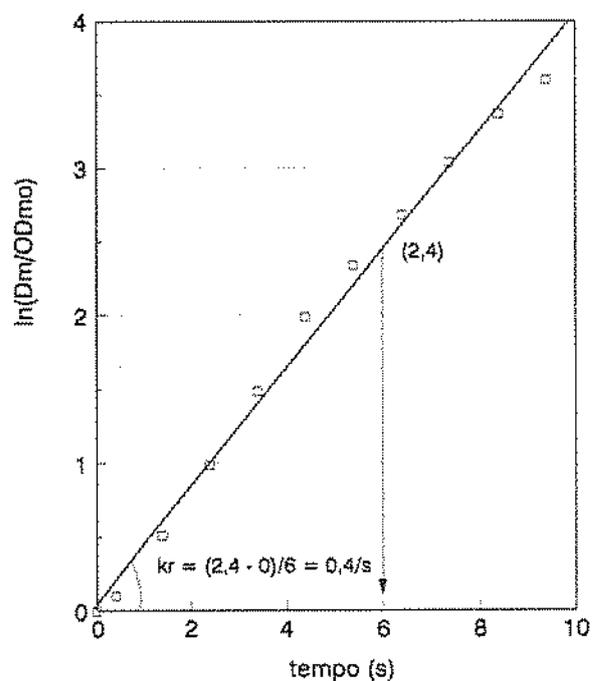
A Tabela B.1 apresenta os valores registrados de OD_m , os valores calculados de k_T e a média desses valores $k_T(\text{médio}) = -0,40.\text{s}^{-1}$ ou 1.440 hr^{-1} , indicando uma resposta muito rápida do medidor. O valor de k_T pode também ser determinado graficamente, como mostram as Figuras B.1 e B.2. A Figura B.1 apresenta a variação da leitura do medidor com o tempo. A Figura B.2 mostra a determinação gráfica do valor de k_T médio.

Usando-se o medidor YSI modelo 57, não haverá necessidade de se fazer correções nos valores da TCO devido ao efeito de relaxação. Contudo, recomenda-se esse teste como meio de verificar se a membrana do eletrodo (no ato da troca ou após um longo período de uso) está ainda em boas condições de funcionamento. Neste caso, se forem necessários mais que 5 s ($k_T < -0,4/\text{s}$) para reduzir a diferença entre o valor da concentração indicado no medidor e o valor real para menos de 1 mg/L, a membrana do eletrodo deverá ser substituída.

Tabela B.1 - Determinação da constante de relaxação k_r do medidor de OD YSI modelo 57.

(A) = t	(B) = ODm	(C) = ODm/ODmo	(D) = ln(C)	$k_r = (D)/(A)$
0.00	7.30	1.00	0.00	
0.40	6.60	0.90	-0.10	-0.252
1.40	4.40	0.60	-0.51	-0.362
2.40	2.70	0.37	-0.99	-0.414
3.40	1.65	0.23	-1.49	-0.437
4.40	1.00	0.14	-1.99	-0.452
5.40	0.70	0.10	-2.34	-0.434
6.40	0.50	0.07	-2.68	-0.419
7.40	0.35	0.05	-3.04	-0.410
8.40	0.25	0.03	-3.37	-0.402
9.40	0.20	0.03	-3.60	-0.383

$OD_{mo} = 7.3 \text{ mg/L}$
 $k_r \text{ (médio)} = -0.40 \text{ /s}$

Figura B.1 - Variação da concentração de OD com o tempo num teste para determinação do valor de K_r .Figura B.2 - Determinação gráfica da constante K_r , a partir dos dados da Fig. 12.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONY, R. M., BREIMHURST, L. H. (1981) Determining maximum influent concentrations of pollutants for treatment plants. Journal WPCF, v. 53, n. 10, p. 1457-1468, october.

APHA (1992) Standard Methods for Examination of Waters and Wastewaters. 18th Edition. Washington: American Public Health Association.

CETREL S.A. (1992) Normas para Recebimento de Efluentes Líquidos - NEL 01. Salvador: CETREL S. A. - Empresa de Proteção Ambiental, agosto. 8 p.

DIAS, M. C., CATUNDA, P. F. C., VAN HAANDEL, A. C. (1983) O sistema de lodo ativado I - o estado estacionário. In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Camburiú.

ECKENFELDER, W. W. Jr, GRAU, Petr. (1992) Activated Sludge Process Design and Control: Theory and Praticce. Water Quality Management Library. Lancaster: Technomic Publishing Company, INC., v. 1. 267 p.

HALDANE, J. B. S. Enzimes, M. I. T. (1965) Press Cambridge, Massachusetts, *apud* WATKIN A. T., ECKENFELDER, W. W.Jr. (1989) A technique to

determine unsteady- state inhibition kinetics in the activated sludge process.
Wat. Sci. Tech., vol 21, p. 593-602.

INTERNATIONAL ORGANIZATION STANDARDIZATION - ISO 8192.

(1986) Water Quality - Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge. First Edition.

KEITH, L. H., TELLIARD, W. A. (1979) Priority pollutants. I- a perspective view. Environmental Science & Technology, v. 13, n. 4, p. 416-423, april.

LARSON, R.J., SCHAEFFER S. L. (1982) A rapid method for determining the toxicity of chemicals to activated sludge. Water Research, v. 16, p. 675.

LIDE, D. R. (1990) Handbook of Chemistry and Physics. 71ST Edition.

MARAIS, G. v. R., EKAMA G. A. (1976) The activated sludge process part I: steady state behaviour. Water S. A., v.2, n. 4, p. 163-200.

MERCK. (1990-1991) Reactivos - Diagnóstica - Productos Químicos. República Federal da Alemanha: E. Merck Darmstadt. 1600 p.

METCALF & EDDY, INC. (1991) Wastewater Engineering Treatment, Disposal, Reuse. 3rd. New York: McGraw-Hill. 1334 p.

- MORRISON, R. T., BOYD, R. N. (1990) Química Orgânica; traduzido por M. Alves da Silva. 9 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gul Benkian. 1639 p.
- PHILBROOK, D. M., GRADY, C. P. (1985) Evaluation of biodegradation kinetics for priority pollutants. In PROC. 40TH INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, Purdue University.
- ROBERTSON, J. H. (1980) Water pollution control. Chemical Engineering, p.102-119, june 30.
- ROS, M. (1993) Respirometry of Activated Sludge. Lancaster: Technomic Publishing Company, INC. 149 p.
- SAWYER, C. N., McCARTY, P. (1978) Chemistry for Enviromental Engineering. Third Edition. Singapore: McGraw-Hill Internatinal Editions. 532 p.
- TABAK, H. H. *et al.* (1981) Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds. Journal WPCF, v. 53, n. 10, p. 1503-1518, october.
- UMBREIT, W.W., STAUFFER, B. (1964) Manometric Techniques, Minnesota: Burgess Publishing Co. p. 15

- U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA (1995) Organic Chemical Fate Prediction in Activated Sludge Treatment Processes. Cincinnati - OH, august. p. 166-220.
- U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. (1976) Quality Criteria for Water. EPA 440/ 9-76-023. july.
- VAN HAANDEL, A. C. (1993) O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado em Regiões de Clima Quente. Campina Grande: UFPB, julho 1993.
- VAN HAANDEL, A. C. e ARAÚJO, L. S. (1993) Influência da composição de lodo ativado sobre sua estabilização anaeróbia. In: 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Natal. Anais ... Natal: ABES, Trabalhos Técnicos, p. 513-523.
- VAN HAANDEL, A. C., LETTINGA, Gatzke. (1994) Tratamento Anaeróbio de Esgotos - Um Manual para Regiões de Clima Quente.
- VERSCHUEREN, Karel. (1983) Handbook of Environmental Data Organic Chemicals. New York: Van Nostrand Reinhold Company. 1309 p.
- WATKIN, A. T., ECKENFELDER, W. W. Jr. (1989) A technique to determine unsteady-state inhibition kinetics in the activated sludge process. Water Science Technology, v. 21, p. 593-602.