

Tratamento de Efluentes Líquidos de uma Fábrica de Amônia - Uréia - Enxofre*

ROBERTO CARRILHO PADULA (**)
SÉRGIO PINTO AMABAL (***)

I. INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é mostrar a preocupação da Petrobrás, com o tratamento de efluentes, tanto nas novas unidades, como nas existentes.

Em particular, nesse projeto, que está sendo desenvolvido pelo Consórcio alemão, formado pelas firmas UHDE e LURGI, e, supervisionado pelo Serviço de Engenharia da Petrobrás, tem-se dado ênfase ao enquadramento dos efluentes aos padrões fixados pela Administração de Recursos Hídricos.

(*) Trabalho apresentado no 10.º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) Manaus, Janeiro de 1979.

(**) Eng.º Chefe do Setor de Controle de Poluição Industrial da Divisão de Engenharia de Segurança e do Meio Ambiente da Petrobrás.

(***) Eng.º Setor de Controle de Poluição Industrial da Divisão de Engenharia de Segurança e do Meio Ambiente da Petrobrás.

Na fixação dos parâmetros de lançamento dos despejos, pela ARH, foi levado em consideração a capacidade de auto-depuração da bacia do rio Iguazu naquela região e de maneira que não haja comprometimento de sua fauna e flora.

2. ASPECTOS DE LOCALIZAÇÃO DA FÁBRICA

A fábrica de amônia e uréia está sendo instalada ao lado da Refinaria de Araucária, no Km 16 da BR-476, Rodovia do Xisto, e da linha férrea da Rede Ferroviária Federal — variante Eng.º Bley-Pinhais.

A localização da fábrica em Araucária, ao lado da Repar, teve também uma componente de ordem macroeconômica, relacionada com os planos nacionais de suprimento de derivados de petróleo, consideradas as quantidades e qualidades de óleo bruto processadas pela Petrobrás.

Assim é que, embora seja tecnicamente indiferente utilizar-se nafta ou óleo residual da unidade de desasfaltização, como matéria-prima para a produção de amônia/uréia — correspondendo a cada uma dessas matérias-primas um processo de produção específico — estudos desenvolvidos pelos órgãos técnicos da Petrobrás conduziram à conclusão de que era mais conveniente projetar-se a unidade de Araucária para a utilização de óleo residual, pelo processo empregado na fábrica da Veba Chemie.

Essa solução de natureza técnica, teve o apoio das seguintes considerações adicionais:

a) As condições do mercado internacional de óleo combustível e nafta indicam que é preferível depender de importação de óleo combustível já que, sendo este um produto residual, é válido admitir, com tendência, que estará em maior disponibilidade e, conseqüentemente, a preços inferiores que a nafta.

b) Utilizando como matéria-prima o óleo residual da unidade de desasfaltização da Refinaria adjacente, a fábrica de amônia favorecerá a produção de médios, que constitui a fração crítica no mercado de derivados de petróleo da região de Paraná/Santa Catarina.

c) A necessidade de expansão do parque petroquímico do País recomenda que se assegure a disponibilidade da nafta para outros usos.

O recrutamento da mão-de-obra (384 pessoas) será feito em Curitiba, na Refinaria da Petrobrás e em unidade de fertilizantes já em operação.

As utilidades serão fornecidas pela Repar, por ligação direta com os sistemas da fábrica de uréia e amônia.

3. DADOS GERAIS DAS UNIDADES

3.1 Objetivos do projeto

Participando há mais de 15 anos da produção de fertilizantes nitrogenados no Brasil, inicialmente através da Fábrica de Fertilizantes de Cubatão e, mais recentemente, através da Nitrofértil em Camaçari, Bahia, e da Ultrafértil em Piaçaguera, São Paulo, vem a Petrobrás acompanhando com preocupação o aumento do déficit da oferta interna desses produtos em relação ao consumo nacional.

As limitadas reservas nacionais de gás natural, matéria-prima preferida para a produção de amônia, e a crescente escassez e encarecimento da nafta, matéria-prima alternativa, frustravam na origem a consideração de novos empreendimentos.

A viabilidade técnica e econômica da produção de amônia em grande escala a partir da gaseificação e oxidação parcial de frações residuais abriu recentemente novas perspectivas para o setor.

A construção da Refinaria de Araucária, no Paraná, em uma das regiões de maior consumo de fertilizantes no Brasil, criou, com a oferta de frações residuais, a condição básica de viabilização do projeto aqui apresentado.

O projeto consiste de uma unidade para a produção de 12.000 t/dia de amônia, das quais 870 toneladas por dia serão convertidas em 1.500 t/dia de uréia e cerca de 330 t/dia vendidas a outros produtores de fertilizantes.

Serão também produzidas 58 t/dia de enxofre elementar resultante das recuperações em certas fases do processo.

O projeto adicionará cerca de 325.000 t/ano de nitrogênio à atual

EFEITOS SOBRE A CAPACIDADE DE PRODUÇÃO

Linhas de Produtos	Produção Programada	
Amônia	1.200 t/dia (*)	356.400 t/ano
Uréia	1.500 t/dia	445.500 t/ano
Enxofre (**)	58 t/dia	17.226 t/ano

(*) 870 t/dia para consumo cativo (produção de uréia) e 330 t/dia para mercado. Para o total anual, consideraram-se 297 dias de produção.

(**) O valor de enxofre produzido não é, neste trabalho, somado ao faturamento, porque se preferiu deduzi-lo do custo de produção da amônia.

capacidade de produção de fertilizantes do Brasil, que é de 270.000 t/ano.

Não há produção atual a registrar, já que este projeto se refere à implantação da primeira unidade de produção a ser operada pela Empresa.

3.2 Aspectos técnicos diversos

A fábrica de amônia e uréia de Araucária foi projetada e será construída e operada dentro dos mais atualizados padrões tecnológicos.

O "know-how" envolvido — tanto no que se refere ao projeto quanto aos controles da futura operação industrial — assegura a expectativa de um desempenho satisfatório, seja do ponto de vista técnico (qualidade de produto) seja do ponto de vista econômico (custos de produção competitivos).

Seguindo o procedimento normal da Petrobrás — que é o de utilizar o seu próprio pessoal para a implantação de suas refinarias — a Petrobrás Fertilizantes, com a assistência do Serviço de Engenharia da Petrobrás, assumirá toda a responsabilidade para a implantação do projeto.

A engenharia básica está sendo fornecida por duas firmas de engenharia consultiva, com experiência internacional, ambas da República Federal da Alemanha: Friedrich Uhde e Lurgi Mineraloltechnik.

A engenharia de detalhe está sendo fornecida por uma firma projetista brasileira, Natron — Consultoria Projetos S.A. A montagem está sendo contratada com firmas locais, fornecendo a Uhde e a Lurgi, o pessoal especializado para supervisão, durante as fases de engenharia, montagem e pré-operação, bem como a garantia do processo e da eficiência da unidade. Os trabalhos de engenharia começaram em janeiro de 76 e espera-se que o projeto tenha sua

produção comercial iniciada em julho de 80.

A experiência da Petrobrás, que já construiu diversas refinarias e unidades de fertilizantes no Brasil, e das firmas de engenharia, que possuem grande experiência no projeto, construção e operação em outras unidades similares facilita a execução do projeto.

4. PROCESSOS DE PRODUÇÃO

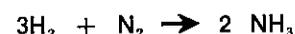
ASPECTOS GERAIS

A unidade de amônia tem sua tecnologia de processo baseada na oxidação parcial de resíduo pesado de petróleo, com alto teor de enxofre.

A unidade de uréia utilizará a tecnologia da Stamicarbon.

Ambos os processos serão utilizados pela primeira vez no Brasil, mas são de eficiência comprovada em outras unidades já em funcionamento em outros países.

A amônia será produzida pela reação catalítica do hidrogênio (H₂) e do nitrogênio (N₂) figurada a seguir:



O nitrogênio será obtido do ar, e o hidrogênio, de hidrocarbonetos contidos no resíduo asfáltico de petróleo proveniente da Refinaria de Araucária, com 6% de enxofre.

A oxidação parcial, isto é, a combustão do óleo (com uma deficiência de oxigênio e um excesso de vapor) converte-o em hidrogênio e monóxido de carbono, com pequena quantidade de sulfato de hidrogênio, hidrocarbonetos e carbono livre. O carbono sólido, é removido e reciclado para o óleo a ser utilizado como combustível. A corrente de gás resultante é então resfriada gerando vapor e, após, refrigerada com nitrogênio líquido.

O processo Rectisol para a remoção de H₂S e CO₂ está baseado na

solubilidade seletiva desses gases em metanol. Como o CO₂ deve ser obtido em forma pura, para ser convertido em uréia, o H₂S é removido primeiro e o CO convertido em CO₂, sendo o processo repetido depois, para a remoção do CO₂. O sulfeto de hidrogênio (e outros compostos sulfurados) é removido pela absorção em metanol a 30°C e sob pressão.

A solução de H₂S e metanol é separada, através da despressurização e evaporação do H₂S, que é enviado para unidade de recuperação do enxofre.

O metanol é reciclado para ser reaproveitado na fase de absorção.

O passo seguinte do processo consiste em reaquecer a corrente de gás e converter o CO a CO₂ pela reação catalítica chamada de "Shift Conversion".

O hidrogênio e o CO₂ da seção de "Shift Conversion" são resfriados com nitrogênio líquido e absorvidos em metanol. O CO₂ é então removido do metanol pela despressurização e enviado para a unidade de uréia.

O metanol é reciclado para a absorção no estágio anterior.

A corrente remanescente de gás é constituída de hidrogênio impuro. As impurezas são removidas pela absorção em nitrogênio líquido. O gás nitrogênio é então combinado com o hidrogênio puro na relação molecular 2:1, comprimido a 250 atmosferas e, por conversão catalítica, transformado em NH₃, na fase final do processo. A amônia líquida é estocada em tanques.

O oxigênio para a oxidação parcial e o nitrogênio para as diversas fases do processo são obtidos pela destilação fracionada do ar atmosférico. O ar contém cerca de 21% do oxigênio, 78% de nitrogênio e 0,5% de argônio e ainda menores percentagens de outros gases.

A uréia é sintetizada a partir de NH₃ e CO₂, sob pressão e em dois estágios, de acordo com a seguinte reação:



A NH₃ e o CO₂ não convertidos são recuperados e reciclados para o processo. A uréia em solução aquosa, que é concentrada para remover toda a água, e em estado de fusão, é vertida em forma de gotas do alto de uma torre de granulação. Durante a queda, as gotas resfriam, solidificando-se e tomando a forma esférica ou de "grânulos", que são coletados na base da torre, resfriados e transferidos para os armazéns de estocagem. O produto é vendido a granel ou em sacos plásticos.

5. ORIGEM DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Os despejos da fábrica podem ser divididos em 4 classes:

- 1 — Águas pluviais limpas;
- 2 — Águas contaminadas;
- 3 — Águas de processo;
- 4 — Esgoto sanitário.

1 — Águas pluviais limpas são oriundas de áreas onde não existe possibilidade de contaminação por produtos (águas de chuva de telhados, ruas, etc.).

2 — Águas contaminadas são águas de chuva provenientes de locais onde haja possibilidade de carreamento de poluentes, águas de lavagem de pisos, etc.

3 — Águas de processo são oriundas de equipamentos em operação normal ou através de purgas eventuais.

4 — Esgoto sanitário proveniente de banheiros, restaurantes, etc.

As águas pluviais limpas serão reunidas e enviadas ao tratamento que motiva este trabalho.

Quanto ao esgoto sanitário, em princípio sofrerá tratamento biológico em conjunto com o esgoto industrial. Se porventura isto não for possível, será enviado a uma lagoa de oxidação.

As principais correntes, que compoem as águas a serem tratadas, são a seguir descritas:

15 m³/h, proveniente da unidade de peletização, contendo principalmente amônia;

50 m³/h, proveniente da unidade de obtenção da uréia, contendo uréia e amônia.

As outras correntes quer pelas características de eventualidade de ocorrência, quer pelo volume ou nível de contaminação não serão comentadas neste trabalho embora tenham sido consideradas no dimensionamento da planta de tratamento e carregem óleos e graxas, cianetos, ferro, álcool etílico, cloretos, sólidos em suspensão, etc.

6. CARACTERÍSTICAS PROVÁVEIS DOS EFLUENTES LÍQUIDOS

6.1 Dados característicos dos efluentes

A partir dos dados dos efluentes de cada unidade de per si, o efluente bruto global da fábrica, provavelmente, apresentará as seguintes características:

Vazão média = 140,0 m³/h.

Concentração média de poluentes		
pH	=	6,5
S.S	=	124 mg/l
Uréia	=	38 "
NH ₃	=	43 "
Sólid. dis.	=	0,3 "
H ₂ S	=	0,1 "
HCN	=	0,6 "
CH ₃ OH	=	10 "
PO ₄ ⁻³	=	0,2 "
SO ₄ ⁻²	=	72 "
HCO ₃ ⁻	=	17 "
Cl ⁻	=	6 "
Mg+	=	9 "
Na+	=	9 "
Ca+ ²	=	12 "
Fe _{tot}	=	1,4 "
SiO ₂	=	34 "
Carvão ativado	=	270 "
Agente filtrante	=	90 "

6.2 Dados do corpo receptor

O corpo receptor dos despejos será o rio Barigui, afluente do rio Iguaçu.

O rio Barigui apresenta vazão média de 1.500 a 2.000 l/s e se junta ao rio Iguaçu, aproximadamente a 3 Km do futuro lançamento da fábrica.

Todos os dois rios são classificados como classe 3, pela Portaria GM n.º 0013, de 15-1-76, do Ministério de Estado do Interior.

Classe 3 — águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à preservação de peixes em geral e de outros elementos da fauna e da flora;
- c) à dessedentação de animais.

7. ALTERNATIVAS E SELEÇÃO DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO

7.1 Alternativas de tratamento

Face às características dos efluentes líquidos descritas no item anterior, observa-se que é necessário um pré-tratamento para remoção de sólidos em suspensão e alguns tóxicos presentes, seguido de tratamento para remoção de amônia e uréia, que são os principais poluentes.

Dentre os processos de remoção de nitrogênio existentes, destacamos:

- 1.1 — Eletrodialise;
- 1.2 — Troca iônica;
- 1.3 — Cloração;
- 1.4 — "Stripping" com ar.
- 1.5 — Nitrificação/Desnitrificação.

1.1 — Eletrodialise

A eletrodialise consiste num processo de separação por pares de membrana, para remoção de sólidos das soluções aquosas. Os nutrientes e outros sais dissolvidos são removidos da corrente afluenta e são concentrados numa corrente que deixa a célula de eletrodialise. Para remoção completa dos nutrientes, faz-se necessário tratar ou dispor esta corrente concentrada.

Desvantagens:

- Necessidade de condicionamento do afluenta à eletrodialise;
- Custo elevado de investimento e operação;
- Tratamento e disposição do concentrado obtido;
- Eficiência do tratamento muito sensível a variações na qualidade do afluenta.

1.2 — Troca iônica

É utilizado para remoção de nitrogênio em despejos com concentrações de N_{total} , da ordem de 500 mg/l.

O processo pode ser acoplado para completa recuperação de produtos que podem vir a estar sendo perdidos nos despejos.

A troca iônica pode ser feita em leitos do tipo fixo, misto e móvel.

O processo baseia-se numa troca reversível de íons, entre um líquido e sólido, não envolvendo nenhuma modificação na estrutura do sólido.

Desvantagens:

- Operação e controle sofisticados;
- Custo de investimento e operação elevados;
- Utilizado para concentrações da ordem de 500 ppm em N.

1.3 — Cloração ao "breakpoint"

Trata-se de oxidação controlada da amônia a nitrogênio gás.

Reações paralelas também ocorrem produzindo teores residuais de $NC1_3$ e NO_3 . Há também a formação de $HC1$, que diminui o pH do meio.

Os parâmetros de projeto mais importantes são: pH, temperatura e dosagem de cloro.

O processo se aplica bem a concentração totais do nitrogênio de até 20 mg/l.

Como inconvenientes, tem-se:

- Eliminação de interferentes que possam reagir com o cloro;
- Difícil controle da reação principal de oxidação da amônia a nitrogênio;
- Grande consumo de reagentes;
- Obtenção de subprodutos com relativo potencial poluidor.

1.4 — "Stripping" com ar

É uma operação de transferência de massa a pH elevado (acima de 10,5), na qual a concentração de NH_3 no despejo diminui, enquanto aumenta no ar que passa.

O dimensionamento da torre de "stripping" depende da temperatura, do pH, da vazão de D.L., da concentração de NH_3 no despejo e do grau de remoção desejado.

Como inconvenientes deste processo, tem-se:

- Grande consumo de reagentes para manter o pH acima de 10,5;
- Formação de caminhos preferenciais no enchimento da torre, diminuindo a eficiência de remoção;
- Sensibilidade a diferenças de temperatura do afluenta;
- Transferência de um poluente como o NH_3 para o ar atmosférico, em concentrações que podem causar problemas de odor no ambiente da fábrica.

1.5 — Nitrificação/Desnitrificação

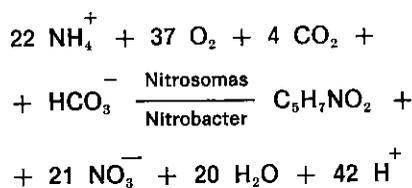
Nitrificação

O processo de nitrificação se baseia na oxidação da amônia a nitrato.

Inicialmente a amônia é oxidada a nitrito por bactérias do gênero Nitrosomas, que são estritamente aeróbicas.

O segundo passo, é a conversão do nitrito a nitrato, realizado por bactérias do gênero Nitrobacter, que utilizam nitrito como fonte de energia.

Reação principal:

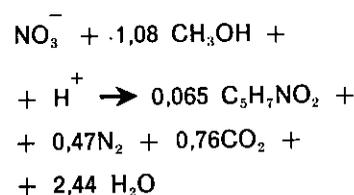


Desnitrificação

A desnitrificação é um processo desenvolvido sob condições anaeróbicas, onde bactérias facultativas como Pseudomonas, Achromobacter e Bacillus reduzem o nitrato a nitrogênio molecular. Também ocorre em 2 estágios de nitrato para nitrito, de

nitrito para nitrogênio. Para que ocorra a reação é necessária uma fonte de carbono orgânico, geralmente metanol.

Reação principal:



Desvantagens:

- Grande consumo de metanol;
- Sensibilidade a carga de choques de substâncias tóxicas.

7.2 Escolha do processo de tratamento

Reunindo as águas contaminadas e de processo teremos uma concentração relativamente baixa de amônia e uréia, bem como de matéria orgânica e substâncias tóxicas.

Julgamos ser o processo de nitrificação/desnitrificação, antecedido de um pré-tratamento, o mais indicado, pois se adapta bem a estes níveis de concentração de poluentes a serem tratados.

A disponibilidade de metanol, que vai ser produzido em pequena escala na própria fábrica, nos proporcionará uma economia em termos de custos de operação.

O custo e a flexibilidade do tratamento biológico, que pode ser modular, também foram fatores importantes na seleção.

8. CONCEPÇÃO INICIAL BÁSICA DO SISTEMA DE TRATAMENTO

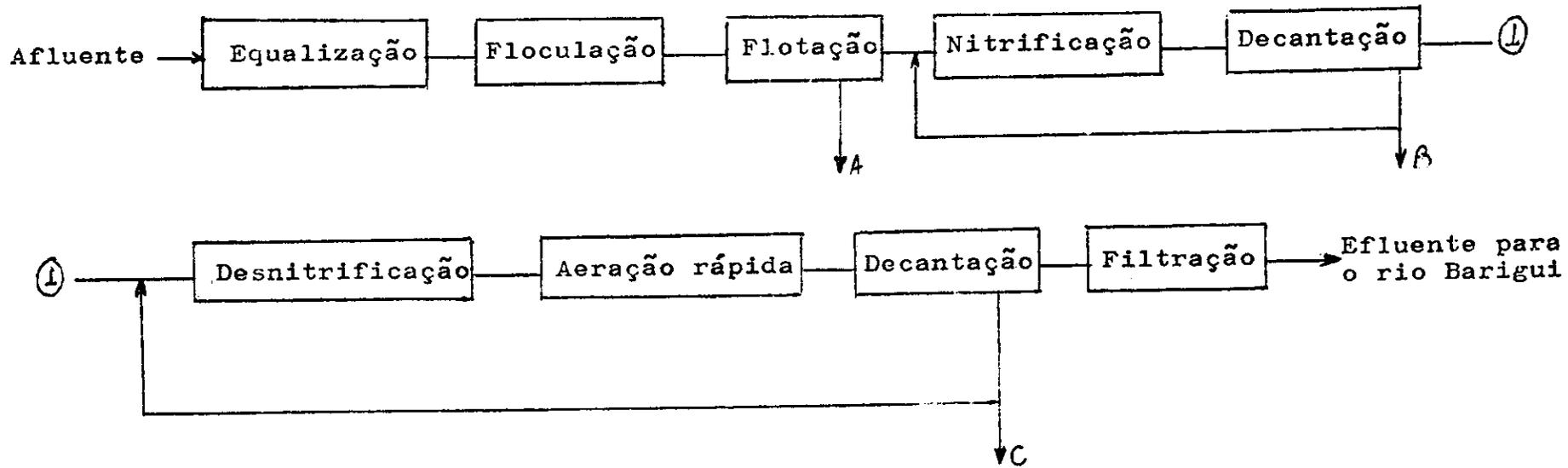
8.1 Tratamento proposto

O projeto básico do sistema de tratamento de efluentes, está em fase de elaboração pelo Consórcio Uhde-Lurgi.

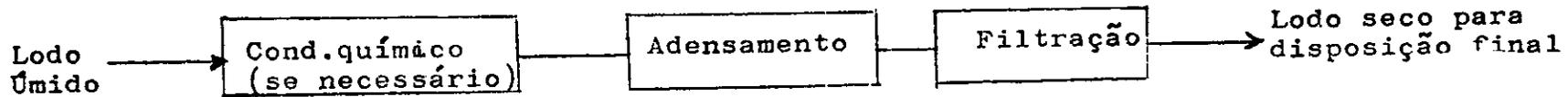
A opção de tratamento que, de início, nos parece mais viável, para o enquadramento dos efluentes dentro dos limites, é a seguinte: (ver fluxograma)

- equalização;
- floculação;
- flotação;
- nitrificação;
- decantação com retorno de lodo para o tanque de nitrificação;
- desnitrificação;
- aeração rápida;
- decantação com retorno de lodo para o tanque de desnitrificação;
- filtração;
- condicionamento, adensamento, filtração e disposição final do lodo.

FLUXOGRAMA BÁSICO DO SISTEMA DE TRATAMENTO



TRATAMENTO DE LODOS



8.2 Descrição do processo

1. Efluentes líquidos

As águas residuárias serão acumuladas e equalizadas de modo a se obter um afluente homogêneo à etapa de tratamento físico-químico.

Será feita a floculação dos despejos com o auxílio de coagulantes, como por exemplo, o cloreto férrico e a cal. Os flocos formados serão flotados em um flotor-clarificador a ar dissolvido no reciclo, aumentando a eficiência de remoção de sólidos e óleos e graxas.

A espuma e o lodo de fundo serão continuamente removidos.

Após esta etapa, o efluente será encaminhado ao tratamento biológico.

Optou-se por nitrificação e desnitrificação em reatores separados, por julgar-se esse procedimento mais seguro em termos operacionais.

Da mesma maneira serão utilizados dois decantadores, após cada reator de modo a garantir a não mistura dos lodos, aeróbico e anaeróbico, a serem reciclados.

A literatura consultada, cita uma eficiência global acima de 90% em termos de remoção de nitrogênio.

A eficiência de remoção de DQO é de cerca de 85%.

Após a desnitrificação, o efluente sofrerá uma aeração rápida, com intuito de liberar o nitrogênio formado para a atmosfera e melhorar as condições de decantabilidade do lodo.

Para uma melhor garantia na remoção de sólidos, será feita uma filtração em filtros de areia.

A água de contralavagem dos filtros retornará ao início do tratamento.

2. Tratamento de lodos

A concepção inicial preconizada é juntar-se as três correntes A, B, C e promover um condicionamento químico adicional, com cal e cloreto férrico, se necessário, visto que o lodo da flotação conterà esses produtos ou seus hidróxidos. Após será feito adensamento para retirada de uma parte da umidade. O lodo adensado será então encaminhado, em princípio, a filtros-press.

A disposição final do lodo desidratado será em aterro sanitário construído de forma a não haver comprometimento da qualidade do solo, das águas e do ar nas vizinhanças.

3. Observações finais

Algumas modificações poderão ocorrer durante a fase de projeto básico, ora em andamento, ou mesmo

Carga poluidora		Concentração
pH	=	entre 5 e 9
S.S	=	(2780 — 4170) g/h 20 — 30 mg/l
Uréia	=	[834 — 1400] " 6 — 10 "
NH ₃	=	695 " 5 "
NO ₃ ⁻	=	2800 " 20 "
NO ₂ ⁻	=	700 " 5 "
Sól. dis.	=	42 " 0,3 "
H ₂ S	=	14 " 0,1 "
HCN	=	280 " 2 "
CH ₃ OH	=	1390 " 10 "
PO ₄ ⁻³	=	28 " 0,2 "
SO ₄ ⁻²	=	10000 " 71 "
HCO ₃ ⁻	=	2360 " 17 "
Cl ⁻	=	880 " 6 "
Mg ⁺²	=	1250 " 9 "
Na ⁺	=	1250 " 9 "
Ca ⁺²	=	1670 " 12 "
Fe _{tot}	=	420 " 3 "
SiO ₂	=	4730 " 34 "
Zn	=	700 " 5 "
Cr _{tot}	=	70 " 0,5 "

durante o detalhamento, em consequência de informações adicionais que continuamos a receber.

Após os trabalhos de pré-operação e partida da estação de tratamento de efluentes, será feito acompanhamento operacional com vistas a redução de insumos e obtenção de dados que não só demonstrem a satisfação de itens contratuais, como também nos forneçam condições de, no futuro, extrapolar dados para outras unidades.

9. RESULTADOS ESPERADOS

No momento como já mencionado, estamos partindo para o projeto básico de tratamento. Desta forma ainda não temos idéia da real qualidade do efluente da fábrica, podendo-se afirmar apenas que os tratamentos constantes da concepção inicial básica têm condições de atender com referida folga aos valores fixados pela ARH, para lançamento de carga poluidora.

Cabe observar, que em nosso país, esta é a primeira fábrica a utilizar o resíduo asfáltico para produção de amônia e uréia. Conseqüentemente não temos dados próprios de efluentes e somos obrigados a utilizar parâmetros de fábricas estrangeiras, que provavelmente não corresponderão "in totum" aos que serão obtidos na operação da fábrica de Araucária.

No quadro acima, são apresentados os valores fixados para lançamento de carga poluidora pela futura fábrica, no rio Barigui. Apresentaremos também as concentrações de lançamento permissíveis, tomando-se por base a vazão de 140 m³/h.

10. CONCLUSÕES

A Petrobrás, implantando essa nova unidade no Estado do Paraná, aumentará a oferta de fertilizantes nitrogenados ao mercado nacional e por outro lado enquadrando os efluentes da fábrica nas especificações governamentais, a Empresa não contribuirá para uma maior degradação da bacia do rio Iguauçu.

Há que se ressaltar que a remoção de nutrientes em efluentes industriais, é uma iniciativa pioneira no Brasil e que assim sendo terá na sua implantação todos os ônus inerentes a esse pioneirismo.

11. BIBLIOGRAFIA

- 1 — Relatório sobre Programa de Investimentos da Petrobrás Fertilizantes S/A — PETROFÉRTIL — Junho de 1976.
- 2 — Environmental Engineers' Handbook. Vol. I — Water Pollution — Béla G. Liptak — 1974.
- 3 — Advanced Wastewater Treatment — Russell L. Culp/Gordon L. Culp — 1971.
- 4 — Eutrophication Causes, Consequences, Correctives. Proceeding of a Symposium — National Academy of Sciences — 1969.
- 5 — Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Removal in Staged Nitrification — Denitrification Treatment. Estudo EPA-670/2-75-052 — Junho de 1975. National Environmental Research Center — U.S. Environmental Protection Agency.
- 6 — Single Stage Nitrification — Denitrification — Estudo EPA-670/2-75-051 — Junho de 1975. National Environmental Research Center. U.S. Environmental Protection Agency.
- 7 — Ammonia — Nitrogen Removal By Breakpoint Chlorination. Estudo EPA-670/2-73-058 — Setembro de 1973. Office of Research and Development — U.S. Environmental Protection Agency.