

Nº 370 REPIOISCA.

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO**

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM SISTEMAS DE TRATAMENTO DE
ESGOTOS SANITÁRIOS POR PROCESSO DE LODOS ATIVADOS E POR
UM REATOR COMPARTIMENTADO ANAERÓBIO**

SIMONE DAMASCENO

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO CAMPOS

DEDALUS - Acervo - EESC



31100052719

DISSERTAÇÃO apresentada à Escola de
Engenharia de São Carlos, Universidade de
São Paulo, para obtenção do Título de
Mestre em Hidráulica e Saneamento.



São Carlos

Janeiro de 1996

Class.	TESE EESC ✓
Cott.	J782
Tombo	T015/96
Sysno	744192

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC-USP

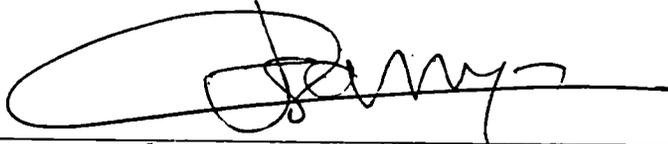
D155r Damasceno, Simone
Remoção de metais pesados em sistemas de
tratamento de esgotos sanitários por processo de
lodos ativados e por um reator compartimentado
anaeróbio / Simone Damasceno. -- São Carlos, 1996.
141p.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 1996.
Orientador: Prof. Dr. José Roberto Campos

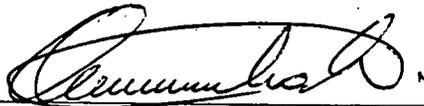
1. Metal pesado. 2. Remoção de metais em estações
de tratamento de esgotos sanitários. 3. Lodos de
estações de tratamento de esgotos sanitários. I.
Título

FOLHA DE APROVAÇÃO

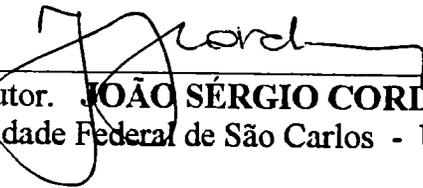
Dissertação defendida e aprovada em 08-01-1996
pela Comissão Julgadora:



Prof. Doutor **JOSÉ ROBERTO CAMPOS - (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



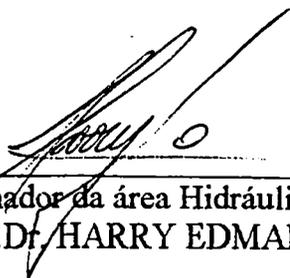
Prof. Doutor. **VALDIR SCHALCH**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Doutor. **JOÃO SÉRGIO CORDEIRO**
(Universidade Federal de São Carlos - UFSCar)



Prof. Dr. **MOUNIR KHALIL EL DEBS**
Vice-Presidente da Comissão de Pós-Graduação
em exercício



Coordenador da área Hidráulica e Saneamento
Prof.Dr. **HARRY EDMAR SCHULZ**

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. José Roberto Campos, amigo e orientador, pelo incentivo e atenção dispensados durante o desenvolvimento do trabalho e pela inestimável contribuição para minha formação profissional.

À FAPESP pela verba concedida para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao CNPq pela bolsa de estudos

Aos funcionários da SABESP-ETE BARUERI, em especial à Engenheira Carolina, à Vera e ao senhor Messias, pelo fornecimento de dados e coleta das amostras.

Aos funcionários da EMBRAPA-Fazenda Canchim Ana Rita de Araújo Nogueira e Gilberto Batista de Souza pela digestão das amostras para a determinação de metais.

Aos técnicos do laboratório de Saneamento Júlio César Trofino, Miguel Derige, Paulo Fragiacomio e Maria Aparecida Viúdes pela ajuda na realização das análises.

Aos amigos Roberto Oliveira e Edson Nour pela contribuição no desenvolvimento do trabalho.

Ao meu pai pela importante ajuda nas coletas de amostras.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Dedico este trabalho aos meus pais, João e Neide, que sempre me incentivaram muito; ao meu irmão Júlio César, a minha sobrinha Luíza, à Sílvia e ao Benê.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Metais Pesados	5
3.1.1. Introdução	5
3.1.2. Cádmio	8
3.1.3. Chumbo.....	11
3.1.4. Cobre.....	13
3.1.5. Cromo	16
3.1.6. Manganês	19
3.1.7. Níquel.....	19
3.1.8. Zinco	22
3.2. Metais nos sistemas de tratamento de esgotos	24
3.2.1. Remoção de metais na sedimentação primária	28
3.2.2. Remoção de metais no tratamento biológico	32

3.2.2.1. Mecanismos de remoção de metais no processo de lodos ativados	34
3.2.2.2. Fatores que afetam a remoção de metais no lodo ativado ..	37
3.3. Lodos de estações de tratamento de esgotos	42
3.3.1. Generalidades.....	42
3.3.2. Metais nos lodos de estações de tratamento de esgotos.....	50
4. METODOLOGIA	61
4.1. Introdução	61
4.2. Estação de tratamento de esgotos de Barueri (ETE BARUERI).....	62
4.2.1. Considerações gerais	62
4.2.2. Descrição das áreas de operação da ETE BARUERI.....	62
4.2.3. Coleta de amostras	65
4.3. Reator compartimentado anaeróbio.....	68
4.3.1. Considerações gerais	68
4.3.2. Coleta de amostras	68
4.4. Procedimento analítico.....	71
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
5.1. Remoção de metais nas unidades de tratamento da ETE BARUERI	77
5.1.1. Remoção de metais na sedimentação primária da ETE BARUERI	88
5.1.2. Remoção de metais no tratamento secundário da ETE BARUERI.....	90

5.2. Remoção de metais no Reator compartimentado anaeróbio	96
5.3. Metais nos lodos gerados na ETE BARUERI	106
5.3.1. Distribuição dos metais entre os lodos da ETE BARUERI.....	106
5.3.2. Resultados dos testes de lixiviação e solubilização	113
5.3.3. Difractometria de raio X.....	113
5.3.4. Metais pesados no digestor anaeróbio da ETE BARUERI..	114
5.4. Metais nos lodos gerados no Reator compartimentado anaeróbio.....	117
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	123
6.1. Conclusões	123
6.2. Sugestões.....	125
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126
ANEXOS	135

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1: Fluxograma simplificado dos passos para a aplicação de lodo de esgoto no solo, determinados pela EPA.....	60
FIGURA 4.1: Fluxograma simplificado da ETE BARUERI	66
FIGURA 4.2: Esquema geral da ETE BARUERI	67
FIGURA 4.3: Esquema da ETE BARUERI com seus pontos de coleta	65
FIGURA 4.4: Esquema (em corte) do Reator compartimentado anaeróbio	70
FIGURA 5.1: Concentração de cádmio no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	80
FIGURA 5.2: Remoção de cádmio nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI	80
FIGURA 5.3: Concentração de chumbo no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	81
FIGURA 5.4: Remoção de chumbo nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI	81
FIGURA 5.5: Concentração de cobre no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	81
FIGURA 5.6: Remoção de cobre nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI	82
FIGURA 5.7: Concentração de cromo no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	82
FIGURA 5.8: Remoção de cromo nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI	82
FIGURA 5.9: Concentração de ferro no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	83
FIGURA 5.10: Remoção de ferro nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI	83

FIGURA 5.11: Concentração de manganês no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	83
FIGURA 5.12: Remoção de manganês nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI	84
FIGURA 5.13: Concentração de níquel no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	84
FIGURA 5.14: Remoção de níquel nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI	84
FIGURA 5.15: Concentração de zinco no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	85
FIGURA 5.16: Remoção de zinco nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI	85
FIGURA 5.17: Concentração de sólidos suspensos totais no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	85
FIGURA 5.18: Remoção de sólidos suspensos totais nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	86
FIGURA 5.19: Remoção total média de metais pesados na ETE BARUERI.....	86
FIGURA 5.20: Concentração de chumbo no afluente, efluentes das câmaras 1, 2 e 3 e efluente final, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	98
FIGURA 5.21: Remoção de chumbo nas câmaras 1, 2, 3 e 4 e remoção total, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	99
FIGURA 5.22: Concentração de cobre no afluente, efluentes das câmaras 1, 2 e 3 e efluente final, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	99
FIGURA 5.23: Remoção de cobre nas câmaras 1, 2, 3 e 4 e remoção total, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	99
FIGURA 5.24: Concentração de cromo no afluente, efluentes das câmaras 1, 2 e 3 e efluente final, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	100

FIGURA 5.25: Remoção de cromo nas câmaras 1, 2, 3 e 4 e remoção total, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	100
FIGURA 5.26: Concentração de ferro no afluente, efluentes das câmaras 1, 2 e 3 e efluente final, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	100
FIGURA 5.27: Remoção de ferro nas câmaras 1, 2, 3 e 4 e remoção total, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	101
FIGURA 5.28: Concentração de manganês no afluente, efluentes das câmaras 1, 2 e 3 e efluente final, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	101
FIGURA 5.29: Remoção de manganês nas câmaras 1, 2, 3 e 4 e remoção total, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	101
FIGURA 5.30: Concentração de zinco no afluente, efluentes das câmaras 1, 2 e 3 e efluente final, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	102
FIGURA 5.31: Remoção de zinco nas câmaras 1, 2, 3 e 4 e remoção total, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	102
FIGURA 5.32: Remoção total média de metais pesados no Reator compartimentado anaeróbio	103
FIGURA 5.33: Concentração de metais nos lodos da ETE BARUERI, expressa em mg/kg de lodo sêco.....	107
FIGURA 5.34: Concentração de metais nos lodos da ETE BARUERI, expressa em mg/l	109
FIGURA 5.35: Carga diária de metais nos lodos primário e secundário da ETE BARUERI (kg/dia).....	111
FIGURA 5.36: Concentração de metais nos lodos do Reator compartimentado anaeróbio, expressa em mg/kg de lodo sêco	118
FIGURA 5.37: Concentração de metais nos lodos do Reator compartimentado anaeróbio, expressa em mg/l.....	121

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Classificação dos elementos químicos em função da toxicidade e disponibilidade.....	6
TABELA 3.2: Concentração de alguns elementos metálicos na crosta terrestre.....	7
TABELA 3.3: Concentração média e remoção dos metais durante estudo realizado por PETRASEK & KUGELMAN (1983).....	27
TABELA 3.4: Eficiências de remoção de metais na sedimentação primária em estações de tratamento (ER) e plantas piloto de tratamento (EP).....	31
TABELA 3.5: Eficiências de remoção de metais em estações de tratamento por lodos ativados aeróbio (ER), plantas piloto de tratamento por lodos ativados (EP) e unidades de lodos ativados em escala de laboratório.....	40
TABELA 3.6: Eficiências de remoção de metais na sedimentação primária, no lodo ativado e remoção total em estações de tratamento de esgotos (ER), plantas piloto de tratamento (EP) e unidades de laboratório (EL).....	41
TABELA 3.7: Composição típica de lodos de ETE, não tratados e digeridos.....	44
TABELA 3.8: Disposição de lodo municipal na Europa (10 ³ t resíduos secos/ano).....	49
TABELA 3.9: Concentração de metais em lodos de esgoto (mg/kg de resíduo seco).....	50
TABELA 3.10: Fator de transferência de metais pesados para várias culturas.....	51
TABELA 3.11: Concentrações permissíveis de metais no lodo de esgoto usado na agricultura, em países da Europa (mg/kg sólidos secos).....	53
TABELA 3.12: Concentração máxima de metal pesado no solo e taxa de aplicação anual, permitidas na África do Sul e Comunidade Européia.....	53

TABELA 3.13: Limites de concentração de metais no lodo de esgoto municipal adotados pela EPA, para aplicação no solo	57
TABELA 4.1: Descrição dos pontos de coleta de amostras na ETE BARUERI.....	67
TABELA 4.2: Descrição dos pontos de coleta de amostras no Reator compartimentado anaeróbio	70
TABELA 4.3: Parâmetros analisados, técnicas de preservação e métodos de análise das amostras da fase líquida	72
TABELA 4.4: Limites de detecção de metais no espectrofotômetro	75
TABELA 5.1: Resumo dos dados operacionais da ETE BARUERI.....	78
TABELA 5.2: Valores médios de alguns parâmetros determinados na ETE BARUERI.....	78
TABELA 5.3: Valores médios de concentração e remoção para cada metal e para os SST na ETE BARUERI.....	79
TABELA 5.4 : Concentração de metais pesados no efluente da ETE BARUERI e os padrões de emissão (mg/l)	95
TABELA 5.5: Valores médios de alguns parâmetros determinados no Reator compartimentado anaeróbio	97
TABELA 5.6: Valores médios de concentração e remoção para cada metal no Reator compartimentado anaeróbio	98
TABELA 5.7: Composição dos lodos gerados na ETE BARUERI	107
TABELA 5.8: Concentração de metais pesados nos lodos da ETE BARUERI (mg/l).....	108
TABELA 5.9: Carga diária de metais nos lodos primário e secundário da ETE BARUERI (kg/dia).....	110
TABELA 5.10: Concentração de metais pesados nas amostras dos testes de lixiviação e solubilização e os limites da NBR 10.004 (mg/l).....	113
TABELA 5.11: Composição dos lodos gerados no Reator compartimentado anaeróbio.....	117
TABELA 5.12: Concentração de metais pesados nos lodos do Reator compartimentado anaeróbio (mg/l)	120

TABELA A.1: Concentração e remoção de cádmio nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	136
TABELA A.2: Concentração e remoção de chumbo nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	136
TABELA A.3: Concentração e remoção de cobre nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	136
TABELA A.4: Concentração e remoção de cromo nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	137
TABELA A.5: Concentração e remoção de ferro nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	137
TABELA A.6: Concentração e remoção de manganês nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	137
TABELA A.7: Concentração e remoção de níquel nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	138
TABELA A.8: Concentração e remoção de zinco nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	138
TABELA A.9: Concentração e remoção de SST nas coletas realizadas na ETE BARUERI.....	138
TABELA A.10: Concentração e remoção de chumbo nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	139
TABELA A.11: Concentração e remoção de cobre nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	139
TABELA A.12: Concentração e remoção de cromo nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	139
TABELA A.13: Concentração e remoção de ferro nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	140
TABELA A.14: Concentração e remoção de manganês nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	140
TABELA A.15: Concentração e remoção de zinco nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio.....	140

TABELA A.16: Concentração e remoção de SST nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio	141
--	-----

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

θ_c : Tempo de retenção celular, T

θ_h : Tempo de detenção hidráulica, T

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

DQO: Demanda química de oxigênio, $M.L^{-3}$

EPA: Environmental Protection Agency

ETE BARUERI: Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri- São Paulo-Brasil

IVL: Índice volumétrico do lodo

k: Número de Mosey

N amoniacal: Nitrogênio amoniacal, $M.L^{-3}$

N total: Nitrogênio total Kjeldahl, $M.L^{-3}$

SABESP: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SST: Sólidos suspensos totais, $M.L^{-3}$

SSVML: Sólidos suspensos voláteis na mistura líquida do tanque de aeração, $M.L^{-3}$

ST: Sólidos totais, $M.L^{-3}$

RESUMO

No presente trabalho acompanhou-se os metais pesados no líquido e na fase sólida de sistemas de tratamento de esgotos sanitários, avaliando-se as eficiências de remoção de metais nas diversas unidades de tais sistemas. Os sistemas estudados foram a ETE BARUERI - São Paulo - Brasil que é um sistema aeróbio onde o esgoto é tratado pelo processo de lodos ativados e o Reator compartimentado anaeróbio, instalado no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos - USP.

Todas as amostras de líquido e de lodo coletadas foram analisadas, entre outros parâmetros, quanto aos teores dos metais pesados Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, além de outros demais parâmetros.

Os resultados indicaram que, na ETE BARUERI o tratamento primário remove em média 81 % dos metais pesados que entram na estação e que a carga de metais no lodo primário é de, aproximadamente, 2,5 vezes maior que a carga de metais no lodo secundário. A eficiência de remoção total na ETE BARUERI, para a maior parte dos metais foi elevada, sendo superior a 67 %. No Reator compartimentado anaeróbio observou-se elevada movimentação dos metais dentro das câmaras. Os lodos gerados na ETE BARUERI apresentaram concentrações de metais pesados muito maiores que as concentrações dos lodos do Reator compartimentado anaeróbio, demonstrando que esse reator recebe exclusivamente esgoto doméstico. As concentrações de metais nos lodos da ETE BARUERI e do Reator compartimentado anaeróbio foram comparadas com os padrões de metais para a disposição no solo, de alguns países da Europa e dos Estados Unidos, sendo, de acordo com os padrões americanos, classificados em lodos de boa qualidade para a aplicação no solo.

Portanto como o presente estudo avalia os metais pesados nos sistemas de tratamento de esgotos, este pretende fornecer subsídios a estudos posteriores mais específicos dentro da questão dos metais nos lodos de estações de tratamento de esgotos.

ABSTRACT

The aim of this study was to follow the heavy metals in the liquid and in the sludge of wastewater treatment plants, where the removal efficiencies were evaluated in the different units composing the systems. Two systems were studied: Wastewater Treatment Plant of Barueri-São Paulo-Brazil ("activated sludge"), and an Anaerobic Baffled Reactor, installed in the Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo-Brazil.

All samples of liquid and sludge were analysed, besides another parameters, for the heavy metals like Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn.

The results indicated that in the Wastewater Treatment Plant of Barueri the primary treatment removes about 81 % of heavy metals and the retained metal mass in the primary sludge is approximately 2,5 times greater than in secondary sludge. The total removal efficiency in the Wastewater Treatment Plant of Barueri for the most part of the metals was high, reaching more than 67 %. In the Anaerobic Baffled Reactor intense movement of metals was observed inside of the chambers. The sludges generated in the Wastewater Treatment Plant of Barueri showed heavy metal concentrations much higher than in the sludges of the Anaerobic Baffled Reactor. The metal concentrations in the sludges of both systems were compared with the standards of heavy metals for soil disposal in the United States and some countries of Europe. They are considered appropriate for soil disposal according to the american standards.

The present work intends to provide support to future specific studies on the role of heavy metals in the sludges of wastewater treatment plants.

1- INTRODUÇÃO

À medida em que foi havendo o crescimento das cidades e o desenvolvimento econômico e industrial, foram surgindo simultaneamente problemas ambientais relacionados ao tratamento e disposição, da soma cada vez maior, dos resíduos gerados.

Tais problemas, juntamente com a consciência de se proporcionar melhores condições de higiene e saúde à população desses grandes centros de desenvolvimento e de se melhorar as qualidades dos corpos d'água receptores dos resíduos, levaram ao desenvolvimento e à instalação de estações de tratamento de esgotos. Essas estações foram implantadas com o intuito de se obter a depuração das águas residuárias, gerando, então, um efluente tratado de menor potencial poluidor, que poderia ser disposto nos corpos d'água sem comprometer sua qualidade.

As águas residuárias podem conter concentrações de muitos poluentes, estando entre eles, principalmente, os metais pesados. A presença e a concentração desses poluentes estão em função dos usos que foram dados à água de abastecimento. De maneira geral os efluentes industriais são importantes contribuidores de poluentes para as águas residuárias.

Outras fontes também contribuem, significativamente, com poluentes para as águas residuárias, sendo denominadas muitas vezes de fontes difusas, pela dificuldade de se quantificar sua contribuição. Entre as principais fontes difusas pode-se citar as fontes domésticas, as fontes naturais, a deposição atmosférica e as enxurradas provenientes das áreas urbanas e rurais (ZABEL, 1993).

Com o avanço científico foram sendo descobertos os efeitos prejudiciais dos poluentes presentes nas águas residuárias ao ambiente e à saúde humana, fazendo assim com que fossem desenvolvidos padrões ambientais que determinam o nível de tratamento, de acordo com o tipo de poluente. De maneira geral tem-se observado que tais padrões, conforme novas pesquisas são desenvolvidas, estão se tornando normalmente cada vez mais rígidos quanto à qualidade do efluente final originado nas estações de tratamento de esgotos

O aumento das exigências dos padrões de qualidade para o efluente tem levado cada vez mais ao desenvolvimento de sistemas de tratamento que promovam a maior retenção dos poluentes na estação, fazendo assim com que o lodo, cada vez mais, possua maiores quantidades de poluentes, já que a maior parte do material removido no tratamento se acumula no lodo.

A presença de grandes quantidades de poluentes, principalmente, metais pesados torna a disposição de lodos gerados nos sistemas de tratamento de esgotos um sério problema, devido ao risco de se causar danos ao ambiente. Um exemplo real disso, à nível de Brasil, é o que vem ocorrendo na Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri (ETE BARUERI), pertencente à Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), onde são produzidas aproximadamente 120 toneladas de lodo por dia, o qual por possuir altas concentrações de poluentes, tornou-se um problema devido as dificuldades encontradas para a sua disposição.

Diversos métodos de disposição são disponíveis, sendo estes selecionados de acordo com as condições de cada local, estando as questões econômica e ambiental muito relacionadas (KORENTAJER, 1991).

A disposição de lodos de esgotos no solo, dependendo do local, é considerada saída interessante por ser economicamente mais viável e por proporcionar um uso benéfico do lodo já que este possui matéria orgânica que proporciona melhores condições físicas ao solo, além de fornecer nutrientes as culturas.

Normalmente o maior problema desse tipo de disposição é a presença de metais pesados que podem se acumular no solo sendo transferidos,

posteriormente, para as plantas e também para as águas subterrâneas (KORENTAJER, 1991).

Em face de todos esses problemas pertinentes aos metais pesados nos lodos, fica clara a necessidade do desenvolvimento de pesquisas que avaliem os metais pesados nos sistemas de tratamento de esgotos, nos lodos gerados em tais sistemas e também nos locais onde estes são dispostos.

Tais áreas de pesquisa permitem conhecer a distribuição dos metais nos sistemas de tratamento de esgotos, a quantidade do metal concentrada no lodo e no caso de se conhecer a forma química desses metais no lodo, pode-se fazer previsões sobre os possíveis impactos no ambiente por ocasião da disposição no solo, já que a forma química dá idéia da dispersão do metal no ambiente.

Dentro de todo esse contexto, o presente trabalho foi proposto com o intuito de se estudar os metais pesados em dois sistemas de tratamento de esgotos (aeróbio e anaeróbio), se caracterizando, portanto, como um trabalho de caráter básico na questão do estudo do lodo, pretendendo fornecer subsídios para futuras pesquisas que possam, à partir das informações obtidas neste trabalho, estudar outros aspectos mais específicos dentro da questão dos metais no lodo.

2- OBJETIVOS

- Avaliação da eficiência de remoção de metais pesados nas diversas unidades de um sistema de tratamento aeróbio ETE BARUERI - São Paulo e em um Reator Compartimentado Anaeróbio - São Carlos.
- Acompanhamento dos metais Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn no líquido e no lodo dos sistemas citados.
- Caracterização dos lodos gerados em tais sistemas pela determinação dos metais pesados já citados, pela realização de testes de lixiviação e solubilização, análises de Raio X e outros demais parâmetros.

Para se atingir tais objetivos, nos sistemas estudados, coletou-se amostras do esgoto bruto, do efluente de cada unidade, do efluente final do sistema e amostras dos lodos gerados no tratamento.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- METAIS PESADOS

3.1.1- Introdução

Metais são definidos como os elementos químicos que apresentam boa condução de eletricidade e cuja resistência elétrica é diretamente proporcional à temperatura absoluta (FORSTNER & WITTMANN, 1983). Em adição a esta característica de distinção, vários metais apresentam também outras propriedades físicas, comuns, tais como: boa condução de calor, alta densidade, maleabilidade e ductilidade. Diversos elementos não-metálicos apresentam uma ou mais dessas propriedades mas, no entanto, como o único caráter que define um elemento como metal é a condutividade elétrica, a qual decresce com o aumento da temperatura, tais elementos não são classificados como metais. Exemplos disso são os elementos boro, silício, germânio, arsênio e telúrio que, ao contrário, apresentam baixa condutividade elétrica, a qual aumenta com o aumento da temperatura. Como consequência tais elementos são chamados de metalóides (ou meio metais).

Com relação ao termo “metais pesados”, embora muito usado, não é facilmente definido, resultando em vários critérios de classificação. Uma das mais comuns definições é que os metais pesados constituem-se naqueles metais com

densidade igual ou superior a 5 g/cm^3 (MATTHEWS¹ apud LESTER, 1987). O grupo inclui os metais da série de transição e os grupos IIA, IIIB, IVB, VB e VIB. No entanto, o termo “metais pesados” é normalmente adotado para referir-se aos metais e metalóides, os quais estão associados com poluição e toxicidade, levando com isso muitas vezes a receber também a denominação de “metais tóxicos”, mas entretanto, incluindo alguns elementos que são biologicamente essenciais tais como o Co, Cu, Mn, Se e Zn e não somente os metais tóxicos (LESTER, 1987). Atualmente um termo que tem sido muito utilizado quando se refere aos metais pesados é o termo “metais traço” (ALLOWAY, 1990).

Em termos da potencialidade de poluição ambiental, os elementos químicos podem ser classificados de acordo com três critérios propostos por WOOD², apud FORSTNER & WITTMANN (1983): 1) não-crítico; 2) tóxico mas muito insolúvel ou muito raro; 3) muito tóxico e relativamente acessível. Tal classificação dos elementos químicos encontra-se apresentada na Tabela 3.1.

TABELA 3.1: Classificação dos elementos químicos em função da toxicidade e disponibilidade

Não-crítico			Tóxico mas muito insolúvel ou muito raro		Muito tóxico e relativamente acessível		
Na	C	F	Ti	Ga	Be	As	Au
K	P	Li	Hf	La	Co	Se	Hg
Mg	Fe	Rb	Zr	Os	Ni	Te	Tl
Ca	S	Sr	W	Rh	Cu	Pd	Pb
H	Cl	Al	Nb	Ir	Zn	Ag	Sb
O	Br	Si	Ta	Ru	Sn	Cd	Bi
N			Re	Ba		Pt	

Fonte: FORSTNER & WITTMANN (1983)

¹MATTHEWS, P.J. Control of metal application rates from sewage sludge utilization in agriculture. *Crit. rev. environ. control*, v.14, p.199, 1984 apud LESTER, J.N. *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes*. Flórida, CRC Press, 1987

²WOOD, J.M. Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science*, v.183, p.1049-1052, 1974 apud FORSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. *Metal pollution in the aquatic environment*. 2.ed. New York, Springer-verlag, 1983.

Quanto à abundância dos elementos químicos na crosta terrestre, uma classificação de alguns metais em função da concentração presente na crosta terrestre foi apresentada por STOCKER³, apud POVINELLI (1987). Na Tabela 3.2 encontra-se tal classificação com algumas modificações.

TABELA 3.2: Concentração de alguns elementos metálicos na crosta terrestre

Metais	Concentração (mg/kg)	Posição entre os elementos (concentração)
ABUNDANTES		
Alumínio	81.300	3
Ferro	50.000	4
Cálcio	36.300	5
Sódio	28.300	6
Potássio	25.900	7
Magnésio	20.900	8
Titânio	4.400	9
Manganês	1.000	12
TRAÇOS		
Bário	425	14
Vanádio	135	19
Crômio	100	21*
Níquel	75	24*
Zinco	70	25*
Cobre	39*	26
Chumbo	16*	36
Berílio	2,8	46
Urânio	2,7	48
Cádmio	0,2	67*
Prata	0,07	68
Ouro	0,004	71

* valores modificados pelo autor desta dissertação segundo informações obtidas em outros trabalhos
Fonte: POVINELLI (1987)

À seguir encontram-se descritas as principais características de alguns metais, tais como fontes, usos, ocorrência no ambiente e efeitos na saúde humana.

³STOCKER, H.S.; SEAGER, R. Metales tóxicos In: *Química Ambiental: contaminación del aire y del agua*. Barcelona, Blune, 1981 apud POVINELLI, J. *Ação dos metais pesados nos processos biológicos de tratamento de águas residuárias*. São Carlos, 1987. Tese (Livre Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

3.1.2- Cádmio

Fontes:

O cádmio (Cd) é o segundo elemento do grupo IIB da tabela periódica, encontrando-se ao lado do Zn e Hg nesse grupo. O estado estável do cádmio na natureza é Cd^{2+} . Segundo a WORLD HEALTH ORGANIZATION-WHO (1984), os minerais que contêm Cd são encontrados em partes específicas do mundo, mas no entanto, esse metal é uniformemente distribuído em pequenas somas na crosta terrestre. O principal mineral fonte de Cd é a greenockita. A concentração de Cd na crosta terrestre varia de 0,15 a 0,20 mg/kg, o que o coloca como o 67º metal em ordem de abundância, sendo obtido normalmente como sub-produto da extração de Zn.

Usos:

O uso de Cd na indústria tem sido significativo somente neste século, o que é diferente para o Pb, Cu e Hg que vêm sendo utilizados a séculos. Mais da metade do Cd utilizado na indústria foi produzido nos últimos 20 anos (ALLOWAY, 1990).

O cádmio é utilizado principalmente em indústrias de galvanoplastia, em que o metal é depositado sobre os objetos proporcionando-lhes brilho e resistência à corrosão, na fabricação de baterias, em tubos de televisão, lâmpadas fluorescentes, utilizado também como pigmento e estabilizador de plásticos polivinílicos (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

Cádmio no ambiente:

HIATT & JUFF⁴, apud WHO (1984), comentam que as águas não poluídas contêm menos do que 1µg/litro de Cd. No caso de contaminação das águas

⁴HIATT, V.; JUFF, J.E. The environmental impact of cadmium: an overview. *International journal of environmental studies*, v.7, p.277, 1975 apud WORLD HEALTH ORGANIZATION *Guidelines for drinking-water quality: health criteria and other supporting information*. Geneva, World Health Organization, v.2, 1984.

superficiais, esta normalmente se dá por descarga de resíduos industriais e lixiviação de áreas de aterro sanitário, ou de solos que recebem lodos de esgoto.

A solubilidade do Cd na água é influenciada pela natureza da fonte de Cd e pelo pH da água (WHO, 1984). Segundo FLORENCE (1982), em geral o Cd requer um pH significativamente alto para se adsorver a partículas orgânicas ou inorgânicas, maior do que o pH requerido para o Cu e Hg, por exemplo. MOORE & RAMAMOORTHY (1984) comentam que à partir do pH 9,0 o Cd apresenta tendência a se ligar com os grupos hidroxilas, formando espécies $\text{Cd}(\text{OH})^+$.

Nas águas naturais a maior parte do Cd se encontra na forma de Cd^{2+} , podendo aparecer também em outras formas, citadas por MOORE & RAMAMOORTHY(1984), tais como:

- a) associado a ligantes inorgânicos: o Cd pode se ligar aos ânions precipitantes sulfeto, fosfato, carbonato e cloreto, apresentando grande afinidade a este último.
- b) associado a ligantes orgânicos: o Cd forma complexos moderadamente estáveis com uma variedade de compostos orgânicos tais como os aminoácidos, polissacarídeos, substâncias húmicas, etc.

A contaminação dos solos por Cd, segundo HUTTON⁵, apud ALLOWAY (1990), se dá principalmente pela mineração, poluição atmosférica de indústrias metalúrgicas, disposição de resíduos contendo Cd, bem como a incineração de baterias, aplicação de lodos de esgoto no solo e queima de combustíveis fósseis. ALLOWAY (1990) comenta que antes mesmo do Cd ser usado comercialmente, a contaminação por este metal já vinha ocorrendo pelo fato de estar presente, como impureza, em diversos materiais. Um exemplo importante disso são os fertilizantes fosfatados, os quais contém variáveis concentrações de Cd, que se acumulam nos solos agrícolas aumentando muito o seu teor. A deposição de partículas da atmosfera de áreas urbanas/industriais, tem afetado os solos de muitos países industrializados .

⁵HUTTON, M. *Cadmium in the European Community*, MARC Rep. No.2, MARC, London, 1982 apud ALLOWAY, B.J. Cadmium. In: _____ ed. *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley, 1990. Cap.6, p.100-124.

No Brasil o teor de cádmio total nos solos se situa entre valores menores do que 0,1 a 0,4 mg/kg (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994).

Cádmio na saúde humana:

As principais vias de exposição ao Cd são os alimentos, a água para o consumo humano, ar, cigarros e exposição industrial. Os alimentos se constituem na maior via pela qual o Cd entra no corpo humano, no entanto, estando o tabaco considerado também, como uma importante fonte desse metal.

Segundo informações dadas pela COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES⁶, apud WHO (1984), como o Cd é volátil a elevadas temperaturas, uma porção do metal presente no tabaco será inalada na forma de CdO, pelo fumante e pelas pessoas que se encontram próximas a este, acumulando aproximadamente 50% dessa quantidade nos pulmões.

Têm sido demonstrado efeitos na saúde de trabalhadores industriais expostos intensivamente a fumaças de óxido de cádmio e poeiras contendo Cd. Ao lado do Hg, o Cd é considerado o metal mais tóxico para o ser humano.

Os efeitos de intoxicação aguda por cádmio são muito sérios, estando entre eles, principalmente a hipertensão, problemas nos rins, destruição dos tecidos dos testículos e destruição dos glóbulos vermelhos do sangue. A intoxicação por Cd pode causar a doença conhecida no Japão como "itai-itai", manifestada pela fratura dos ossos, que causa intensas dores, e disfunção renal. Os habitantes de Toyama, Japão, se mostraram afetados por "itai-itai". A fonte de poluição foi a água do rio, contaminada por operações de mineração. O Cd foi ingerido com a água utilizada para beber e com o arroz irrigado com essa água contaminada (MANAHAN, 1990).

Acredita-se que grande parte da ação fisiológica do Cd é devida a sua similaridade ao Zn. O Cd pode substituir o Zn em algumas enzimas, causando alterações e impedindo a atividade catalítica de tais enzimas (MANAHAN, 1990).

⁶COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. *Criteria (dose/effects relationships) for cadmium*. Oxford, Pergamon Press, 1978. apud WORLD HEALTH ORGANIZATION *Guidelines for drinking-water quality: health criteria and other supporting information*. Geneva, World Health Organization, v.2, 1984.

A Organização Mundial da Saúde recomenda que a ingestão máxima não deve ultrapassar a concentração de 400 a 500 $\mu\text{g}/\text{semana}$, o que é equivalente a, aproximadamente, 70 $\mu\text{g}/\text{dia}$. Pessoas que fumam podem acrescentar de 20 a 35 μg de Cd na sua ingestão diária (ALLOWAY, 1990).

3.1.3- Chumbo

Fontes:

O chumbo (Pb) pertence ao grupo IV da tabela periódica, juntamente com o C, Si, Ge e Sn. Apresenta dois estados de oxidação (Pb(II) e Pb(IV)) estáveis, mas a química ambiental do elemento é dominada pelo íon Pb^{2+} . O chumbo é um metal denso, de coloração azul-cinza, com ponto de fusão de 327°C e ponto de ebulição a 1744°C (DAVIES, 1990).

De acordo com a GUIDELINES FOR CANADIAN DRINKING WATER QUALITY⁷, apud WHO (1984), o chumbo é um constituinte natural da crosta terrestre, com concentração média de 16 mg/kg. Está presente em inúmeros minerais, o que faz com que a maioria dos países possuam depósitos de Pb. O mineral fonte de Pb mais importante é o mineral galena (sulfeto de chumbo).

Usos:

O chumbo vem sendo utilizado pelo homem há muitos séculos, havendo relatos da sua utilização desde os tempos medievais.

O principal uso do Pb é na fabricação de baterias, sendo usado também na gasolina, em pigmentos, munição e soldas (WHO, 1984).

Chumbo no ambiente:

O teor médio de Pb em rios e lagos encontra-se na faixa de 1 a $10\mu\text{g}/\text{l}$. No entanto valores maiores tem sido registrados onde a contaminação tem ocorrido,

⁷GUIDELINES FOR CANADIAN DRINKING WATER QUALITY, 1978. Quebec, Ministry of Supply and Services, 1979 (supporting documentation) apud WORLD HEALTH ORGANIZATION *Guidelines for drinking-water: health criteria and other supporting information*. Geneva, World Health Organization, v.2, 1984.

principalmente, como resultado de atividades industriais. Mas, felizmente tais situações são relativamente raras (WHO, 1984).

O comportamento do Pb em águas naturais é uma combinação de precipitação e complexação aos ligantes orgânicos e inorgânicos, sendo o grau de mobilidade do Pb dependente do estado físico-químico dos complexos formados (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

- associação a ligantes inorgânicos e orgânicos: a hidrólise dos precipitados (fosfato de chumbo e sulfeto de chumbo) em valores de pH próximos a 6 solubiliza o Pb como $Pb(OH)^+$. O $Pb(OH)_2$ insolúvel não é formado até pH igual a 10. A pH igual a 6 os íons Pb^{2+} e $Pb(OH)^+$ estão presentes em concentrações aproximadamente iguais, já a pH igual a 8 predomina $Pb(OH)^+$. O chumbo forma quelatos moderadamente fortes com os ligantes orgânicos que contém S, N e O.

- associação a particulados: o chumbo mostra variáveis níveis de ligação (15 a 83%) aos sólidos suspensos. Na água para consumo humano a especiação físico-química do Pb indica que pouco ou nada desse metal é encontrado na forma de íon livre (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

Nos solos os teores de Pb aumentam como resultado de diversas atividades do homem, tais como mineração e fundição, uso de lodos de esgoto na agricultura e contaminação pela fumaça dos veículos (DAVIES, 1990).

Chumbo na saúde humana:

Segundo a WORLD HEALTH ORGANIZATION⁸, apud LESTER (1987), a ocorrência de Pb na água para consumo humano pode ser resultante da contaminação da fonte de água ou corrosão do sistema de distribuição, onde o Pb é usado. O chumbo não apresenta função fisiológica conhecida. A absorção de Pb no trato gastrointestinal é menor do que a absorção pela inalação, estando em função da idade e sendo afetada pelas diferentes espécies químicas de Pb e presença ou ausência de alimentos. Uma vez absorvido, o Pb entra na corrente sanguínea, onde

⁸WORLD HEALTH ORGANIZATION, Lead, *Environmental health criteria 3*, Geneva, World Health Organization, 1977 apud LESTER, J.N. *Heavy metals in wastewater and sludge treatment process*. Flórida, CRC Press, 1987.

aproximadamente 95% se liga aos eritrócitos, causando aumento da fragilidade e redução do tempo de vida das células.

Entre as principais vias de exposição ao Pb pode-se citar principalmente as seguintes (WHO, 1984):

- água para consumo humano: normalmente os níveis de Pb são baixos, próximos de 10 a 20 $\mu\text{g/l}$, embora níveis mais elevados já tenham sido determinados. Baseando-se num consumo de 2 litros de água por dia, a ingestão diária de Pb varia de 20 μg a 1mg ou mais.
- alimentos: a concentração de Pb nos alimentos é muito variada. A ingestão média para adultos é estimada em 200 $\mu\text{g/dia}$.
- ar: a concentração de Pb no ar varia muito entre as regiões industrializadas e não industrializadas. Considerando-se um volume diário inspirado de 15 a 22,8 m^3 , a uma concentração típica que é de 1 $\mu\text{g/m}^3$ e com uma retenção no sistema respiratório de 40%, a contribuição diária de Pb pelo ar é de aproximadamente 6 a 9 μg .
- cigarros: geralmente pequenas quantidades de Pb são encontradas no tabaco.

A toxicidade aguda causada pelo Pb provoca várias disfunções nos rins, no sistema reprodutivo, fígado, no cérebro e sistema nervoso central, resultando em doenças ou mortes. Já doses suaves de Pb podem causar anemia. A vítima pode ter dores de cabeça e dores musculares, sentindo-se facilmente cansada e irritada. Em crianças o chumbo mostrou causar retardamento mental (MANAHAN, 1990).

3.1.4- Cobre

Fontes:

O cobre (Cu) pertence ao grupo IB da tabela periódica, juntamente com a prata (Ag) e o ouro (Au). Apresenta coloração avermelhada, aceita polimento, é maleável, dúctil, é bom condutor de calor e eletricidade, sendo ultrapassado somente pelo zinco em termos de condução de eletricidade (BAKER, 1990). O cobre é um elemento essencial para plantas e animais, estando presente em diversas proteínas identificadas em sistemas biológicos, tais como a tirosinase, lacase e citocromo oxidase (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

Em termos de abundância na crosta terrestre, o cobre ocupa o 26º lugar, atrás do zinco, com uma concentração média de 55 mg/kg. Na natureza o Cu forma compostos com sulfetos, sulfatos, carbonatos e outros, em ambientes reduzidos ocorre também como cobre nativo (BAKER, 1990). Complexos de Cu de estados de oxidação (+1), (+2) e (+3) são conhecidos, mas no entanto o estado de oxidação (+2) é o mais comum (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984). Entre os minerais que contém Cu pode-se citar: calcita - Cu - contendo 100% de cobre; cuprita - Cu_2O - que contém 89% de Cu; bornita - Cu_5FeS_4 - contendo 63% de Cu; malaquita - $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ contendo 57% de Cu e azurita - $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ - contendo 55% de Cu (BAKER, 1990).

Segundo JACINTHO et al.⁹ apud MATTIAZZO-PREZOTTO (1994), no estado de São Paulo a variação do teor de Cu total nos solos situa-se entre 23 e 126 mg/kg.

Usos:

O cobre é muito utilizado em aparelhos eletrônicos, chapas, latão e outras ligas. As ligas de Cu-Ni, muito resistentes à corrosão, são utilizadas em moedas e projéteis para armas de fogo. Ligas contendo 24% de Cu e 76% de Hg são empregadas em odontologia. O cobre é usado também na fabricação de fertilizantes e fungicidas, utilizados na agricultura (LESTER, 1987).

Cobre no ambiente:

Em ambientes aquáticos o Cu pode existir dentro de três categorias: particulado, coloidal e solúvel.

- a fase dissolvida pode conter o Cu tanto na forma de íon livre como complexado aos ligantes orgânicos e inorgânicos.

⁹JACINTHO, A.O.; CATANI, R.A.; PIZZINATO, A. Determinação do teor total e do teor solúvel, em diversas soluções, do cobre do solo. *Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"*, Piracicaba, 26: 99-117, 1969 apud MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. *Comportamento de Cu, Cd, Cr, Ni e Zn adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH*. Piracicaba, 1994. 163p. Tese(Livre Docência) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

- ligação do Cu a ligantes inorgânicos e orgânicos: o cobre forma complexos com bases fortes tais como carbonato, sulfato, nitrato, cloreto e hidróxido. Ligantes neutros como amônia e piridina formam complexos fortes com o Cu. O cobre reage fortemente com o enxofre formando sulfetos insolúveis relativamente estáveis. Em águas naturais, os materiais húmicos ligam mais de 90% do Cu total presente.

- ligação do Cu a particulados: boa parte do Cu presente nos rios encontra-se ligado a particulados (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

Nos solos, a concentração de Cu varia muito em função do material de origem. No entanto, muitas fontes colaboram para que esse teor seja aumentado pelo fato de contribuírem com doses de Cu. Na agricultura, por exemplo, uma série de fertilizantes possuem concentrações variáveis de Cu em sua constituição. A atmosfera contribui com uma significativa porção de Cu para o solo através da chuva ou pela deposição seca, principalmente em locais próximos a indústrias que emitem fumos contendo Cu. A aplicação de lodos de esgoto nos solos, em certos casos pode aumentar substancialmente os níveis de Cu em tais solos (BAKER, 1990).

Cobre na saúde humana:

O cobre é um elemento essencial usado em processos de formação do sangue e utilização do ferro, com um requerimento humano diário de 0,03 mg/kg para adultos (LESTER, 1987). Segundo BAKER (1990), num adulto a quantidade de Cu é de 100 a 150 mg, as dietas normais contribuem com 1 a 5 mg de Cu por dia, sendo difícil administrar uma dieta com menos de 1 mg/dia. A principal entrada de Cu no organismo se dá através da dieta. O limite de concentração de Cu na água de abastecimento doméstico, recomendada pela Environmental Protection Agency (EPA) é de 1mg/l (LESTER, 1987).

Segundo SANDSTEAD¹⁰, apud LESTER (1987), o cobre é absorvido através do trato intestinal (40 a 70%), entretanto, como o zinco, a absorção varia com o tipo de entrada. Uma vez absorvido, o cobre é transportado pelo sangue e estocado

¹⁰SANDSTEAD, H.H. Nutrient interations with toxic elements. In: GOYER, R.A.; MEHLAM, M.A. *Toxicology of trace elements*. Vol.2. New York, John Wiley & Sons, p.241, 1977 apud LESTER, J.N. *Heavy metals in wastewater and sludge treatment process*. Flórida, CRC Press, 1987.

nos músculos, fígado e tecidos do cérebro. Em casos de toxicidade aguda, o Cu é encontrado no cérebro, fígado, estômago e urina. Alguns dos sintomas de toxicidade aguda são úlceras gástricas, necroses no fígado e problemas renais (LESTER, 1987).

3.1.5- Cromo

Fontes:

O cromo (Cr) é um elemento químico de transição do grupo VIB da tabela periódica. Em termos de quantidade é considerado o 21º metal mais abundante da crosta terrestre, com uma concentração média de 100 mg/kg. Possui coloração cinza brilhante, é resistente, facilmente polido, com ponto de fusão de 1860° C. É resistente ao ataque por oxidação, o que leva a sua utilização em ligas que são resistentes à corrosão. Ocorre no ambiente nos estados de oxidação (+3) e (+6), sendo o Cr^{3+} considerado o mais estável (McGRATH & SMITH, 1990).

Muitas rochas e solos contém pequenas quantidades de Cr. A principal fonte de Cr é o mineral cromitã, em que o metal encontra-se na forma trivalente. A composição de vários minérios fontes de Cr varia entre 42 e 56% de Cr_2O_3 , 10 e 20% de FeO, juntamente com somas variadas de MgO, Al_2O_3 e SiO_2 , sendo estes minérios reconhecidos em três grupos, de acordo com o seu uso (McGRATH & SMITH, 1990):

- a- minérios para uso metalúrgico: teor de Cr_2O_3 de 48% e relação Cr:Fe de 3:1;
- b- minérios para uso em indústrias de refratários: teor de Fe deve ser baixo e deve conter altos teores de Cr_2O_3 e Al_2O_3 ;
- c- minérios para as indústrias químicas: altos teores de Cr_2O_3 , mas baixos de SiO_2 e Al_2O_3 .

O cromo hexavalente também existe naturalmente, mas não frequentemente. Cromo em seu estado natural de ocorrência, apresenta-se numa forma altamente insolúvel, entretanto, fatores do tempo, oxidação e ação de bactérias podem convertê-lo em uma forma levemente solúvel (WHO, 1984).

Usos:

O primeiros usos do Cr foram na fabricação de pigmentos, em 1880, na França, Alemanha e Inglaterra. Posteriormente passou a ser utilizado como corante na indústria têxtil, na fabricação de material refratário e na indústria metalúrgica (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

Atualmente o Cr é usado na fabricação de ligas metálicas empregadas na indústria de transporte, construções e fabricação de maquinários, na fabricação de tijolos refratários utilizados em fornos industriais devido as suas propriedades refratárias, como seu alto ponto de fusão e moderada expansão térmica, utilizado também na indústria têxtil, fotográfica e de vidros (WHO, 1984).

Cromo no ambiente:

De acordo com o NATIONAL RESEARCH COUNCIL¹¹, apud WHO (1984), devido à baixa solubilidade do Cr, geralmente os níveis desse metal na água são baixos (9,7 µg/l), embora níveis maiores já tenham sido relatados como consequência do lançamento nos rios de resíduos contendo Cr.

O Cr³⁺ é o estado de oxidação mais estável e mais importante. Em condições de pH neutro é convertido em hidróxidos insolúveis. A valência da forma química em águas naturais é influenciada pela acidez da água (WHO, 1984).

Em relação aos teores de Cr nos solos, alguns fatores colaboram para o seu aumento, como por exemplo os materiais agrícolas como os fertilizantes fosfatados que contém Cr na sua constituição, deposição atmosférica resultante de emissões de indústrias metalúrgicas, combustão de carvão, produção de tijolos refratários e produção de aço, aplicação de lodos de esgoto no solo e disposição de cinzas contendo Cr (McGRATH & SMITH, 1990).

¹¹NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Chromium*. Washington, DC, National Academy of Sciences, 1974 apud WORLD HEALTH ORGANIZATION *Guidelines for drinking-water quality: health criteria and other supporting information*. Geneva, World Health Organization, v.2, 1984.

Cromo na saúde humana:

O cromo é um elemento essencial, que se mostra necessário para o metabolismo da glicose, lipídeo e para a utilização de aminoácidos em vários sistemas. Parece ser necessário também para a prevenção de diabete e arteroesclerose em humanos. Tal metal é absorvido através dos tratos gastrointestinal e respiratório, seu efeito tóxico depende de sua forma química, sendo o Cr^{3+} uma forma essencial do elemento para o ser humano, e o Cr^{6+} a forma tóxica (TOWILL et al.¹² apud WHO, 1984)

Entre as principais vias de exposição ao Cr pode-se citar as seguintes (WHO, 1984):

- água para consumo humano: contém normalmente concentrações muito baixas, próximas de 5 $\mu\text{g/l}$ ou menor. Considerando-se um consumo diário de água de 2 litros, a exposição ao Cr via água é de aproximadamente 10 $\mu\text{g/dia}$.
- alimentos: a concentração nos alimentos é muito variada. A contribuição média de uma dieta normal é de aproximadamente 100 a 300 $\mu\text{g/dia}$.
- ar: o ar apresenta normalmente uma concentração de 0,02 $\mu\text{g/m}^3$, embora em áreas densamente industrializadas essa concentração pode ser até 20 vezes maior. Considerando-se um volume inspirado diariamente de 22,8 m^3 e 50% de retenção nos alvéolos pulmonares, a quantidade depositada nos pulmões será próxima de 0,2 μg .
- cigarros: cada cigarro contém aproximadamente 1,4 μg de Cr, sendo uma pequena fração inalada.

A forma hexavalente do Cr é reconhecida como carcinogênica, causando câncer no trato digestivo e nos pulmões, podendo causar também dermatites e úlceras na pele e nas narinas (WHO, 1984). Segundo KAUFMAN et al.¹³, apud WHO (1984), níveis de Cr^{6+} de 10 mg/kg de peso corporal podem causar

¹²TOWILL, L.E. et al. *Reviews of the environmental effects of pollutants, III: Chromium*. Cincinnati, US Department of Commerce, National Technical Information Service, 1978 (PB-282-796) apud WORLD HEALTH ORGANIZATION *Guidelines for drinking-water quality: health criteria and other supporting information*. Geneva, World Health Organization, v.2, 1984.

¹³KAUFMAN, D.B. et al. Acute potassium dichromate poisoning in man. *American journal of diseases of children*, v.119, p.374, 1970 apud WORLD HEALTH ORGANIZATION *Guidelines for drinking-water quality: health criteria and other supporting information*. Geneva, World Health Organization, v.2, 1984.

necroses no fígado, nefrites e morte; a níveis inferiores podem ocorrer irritações na mucosa gastrointestinal.

3.1.6- Manganês

Fontes:

O manganês (Mn) é um elemento químico da família VIIB da tabela periódica. As mais altas concentrações de Mn são encontradas em rochas ígneas, tais como o basalto e o gabro. O manganês pode existir nos estados de oxidação Mn(II) a Mn(VII), dos quais os estados (II), (III) e (IV) ocorrem nos minerais em combinação com o oxigênio, carbonato e sílica (SMITH, 1990).

É considerado um elemento biologicamente essencial. Os problemas de poluição ambiental causados pelo Mn são relativamente insignificantes em comparação com os problemas associados aos demais metais pesados, sendo os efeitos biológicos tóxicos mais comuns encontrados em plantas expostas a doses naturais excessivas de manganês em solos sob algumas condições, particularmente inundação (SMITH, 1990).

Usos:

MATTHEWS¹, apud LESTER (1987), comenta que a maior parte do Mn é usada na produção de ligas, principalmente em combinação com alumínio e aço, sendo os compostos deste metal usados também em formulações de pinturas, baterias, vidros, óleos, desinfetantes e alguns aditivos de petróleo.

3.1.7- Níquel

Fontes:

O níquel (Ni) apresenta-se como um elemento de transição do grupo VIII da tabela periódica. Possui coloração branco-prateada, aceita polimento, é maleável e bom condutor de calor e eletricidade (McGRATH & SMITH, 1990). Pode

atingir níveis de oxidação de (-1) a (+4), sendo o estado (+2) o mais comum (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

O níquel é o 24^o metal em abundância na crosta terrestre, sendo aproximadamente duas vezes mais abundante que o cobre, e sua concentração média é de 75 mg/kg. As mais importantes fontes de Ni são os minérios na forma de sulfeto de níquel (McGRATH & SMITH, 1990). O processamento de minerais, assim como a produção e o uso do Ni tem causado contaminação ambiental por este metal.

Usos:

O níquel vem sendo utilizado pelo homem há muitos séculos, havendo relatos sobre o uso de Ni em ligas metálicas desde o ano 3500ac. Em moedas, o uso de ligas de Ni é relatado desde o ano 327ac (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

O principal uso de Ni é na produção de ligas. Outros usos importantes são na indústria de galvanoplastia, fabricação de baterias juntamente com o Cd (baterias Ni-Cd), componentes eletrônicos, produtos de petróleo, pigmentos e como catalisadores para a hidrogenação de gorduras (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

Níquel no ambiente:

De acordo com a COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES¹⁴, apud WHO (1984), muitos sais de Ni são solúveis em água, facilitando assim a contaminação da água por esse metal. Problemas significantes de contaminação com Ni estão associados com a descarga de efluentes industriais contendo altos níveis desse metal, para os rios. Normalmente os níveis de Ni nas águas superficiais variam entre 5 a 20µg/l, embora níveis elevados, próximos de 1mg/l já tenham sido reportados.

Nas águas naturais o Ni se apresenta na forma Ni²⁺, formando complexos estáveis com ligantes orgânicos e inorgânicos. Os complexos inorgânicos

¹⁴COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. *Trace metals: exposure and health effects*. Oxford, Pergamon Press, 1979 apud WORLD HEALTH ORGANIZATION *Guidelines for drinking-water quality: health criteria and other supporting information*. Geneva, World Health Organization, v.2, 1984.

incluem os haletos, sulfatos, fosfatos, carbonatos e carbonilas. Os ligantes orgânicos com oxigênio, nitrogênio e especialmente enxofre formam fortes complexos com o Ni. Os ácidos húmicos e fúlvicos formam complexos moderadamente fortes com o Ni. Razões de ácido fúlvico:níquel maiores que 2 favorecem a formação de complexos níquel-ácido fúlvico solúveis e a razões menores o Ni tende a formar complexos insolúveis entre pH 8 e 9 (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

As concentrações de Ni nos solos do mundo são muito variáveis, sendo dependente principalmente do material de origem. Entre as fontes que contribuem para a elevação do nível de Ni nos solos estão os materiais agrícolas como os fertilizantes fosfatados que possuem uma pequena porção de Ni, a deposição atmosférica resultante da queima de combustíveis e óleos, combustão de carvão, fundição, mineração e aplicação de lodos de esgoto no solo (McGRATH & SMITH, 1990).

Níquel na saúde humana:

Muitas são as fontes que proporcionam a exposição do homem ao Ni, entre elas pode-se citar as seguintes (WHO, 1984):

- água para consumo humano: normalmente apresenta concentração de 2 a 5 µg/l, embora níveis elevados já tenham sido determinados. Assumindo um consumo diário de água de 2 litros, a ingestão diária para um homem adulto é de 10 a 20 µg/dia.
- alimentos: o níquel encontra-se presente em muitos alimentos mas em níveis abaixo de 1mg/kg. Uma dieta típica deve contribuir para 400 µg/dia.
- ar: normalmente no ar os níveis são menores que 0,5 µg/m³.
- exposição industrial: em algumas indústrias já foram reportados níveis maiores que 400g/m³, no entanto os níveis de exposição nas indústrias são frequentemente bem menores.
- cigarros: ao redor de 10 a 20% do Ni presente nos cigarros (normalmente 3 µg/cigarro) pode ser inalado, na forma principalmente de carbonila que é volátil. Uma ingestão típica para um fumante que consome 20 cigarros por dia é de 40 a 80 µg/semana.

O níquel, relativamente, não é um metal tóxico e as concentrações a que, normalmente, o homem encontra-se exposto são aceitáveis. Há poucas evidências de acumulação de Ni nos tecidos do organismo, sendo excretado pelas fezes, suor e urina. As concentrações tóxicas de Ni podem causar muitos efeitos, entre eles, o aumento da interação competitiva com cinco elementos essenciais, Ca, Co, Cu, Fe e Zn, provocar efeitos mutagênicos pela ligação do Ni aos ácidos nucleicos, indução de câncer nasal, pulmonar e na laringe, indução ao aparecimento de tumores malignos nos rins e, também, apresenta efeito teratogênico (MOORE & RAMMOORTHY, 1984)

3.1.8- Zinco

Fontes:

O zinco (Zn) é um elemento químico do grupo IIB da tabela periódica, juntamente com o cádmio (Cd) e o mercúrio (Hg). Não exibe valência múltipla. Apresenta coloração branco-azulada, é duro e quebradiço à temperatura ambiente, porém maleável entre 100 e 150^oC. É considerado o 25^o elemento mais abundante na crosta terrestre, com teor médio de 70 mg/kg (KIEKENS, 1990). Ocorre em vários minerais e em diferentes formas, como: ZnS, ZnCO₃, Zn₂SiO₄, ZnO e outros. Os minerais de importância comercial são principalmente os que estão na forma de carbonato e sulfeto (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

O zinco metálico pode ser obtido por aquecimento de seus minerais, com entradas de ar para formar os óxidos correspondentes e posterior redução do óxido com carvão ou carbono com subsequente destilação do metal (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994).

Usos:

O zinco é intensamente utilizado na indústria devido as suas propriedades químicas e metalúrgicas. O maior uso de Zn é na galvanização de produtos de Fe, proporcionando uma cobertura resistente à corrosão. É utilizado em baterias, fertilizantes, luzes, televisores e aros de rodas. Compostos de Zn são usados

também em pinturas, plásticos, borrachas, em alguns cosméticos e produtos farmacêuticos. (LESTER, 1987).

MATTIAZZO-PREZOTTO (1994) comenta que em termos de utilização industrial o Zn ocupa o 4º lugar, estando atrás do Fe, Al e Cu.

Zinco no ambiente:

Nas águas naturais o Zn pode apresentar-se sob as seguintes formas (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984):

- associado a ligantes inorgânicos: o zinco começa a hidrolisar-se a pH entre 7 e 7,5, formando $Zn(OH)_2$ relativamente estável em pH superior a 8. A pH próximo a 6,7, o zinco apresenta-se como Zn^{2+} sendo disponível para a adsorção aos colóides minerais suspensos e complexação com a matéria orgânica.
- associado a ligantes orgânicos: a estabilidade dos complexos zinco-orgânico é aumentada pela presença de N e S no ligante.
- associado a particulados: o zinco mostra um comportamento variável na ligação a particulados, dependendo das características físico-químicas do sistema aquático.

As concentrações de Zn em alguns solos tem demonstrado um aumento gradual. Juntamente com o Cu, Ni e Cr, o zinco se mostra fitotóxico quando a elevadas concentrações. As principais fontes poluidoras de Zn nos solos são as atividades de mineração, uso agrícola de lodos de esgoto e materiais compostados, e o uso de agroquímicos, tais como fertilizantes e pesticidas que contém Zn (KIEKENS, 1990).

Zinco na saúde humana:

O zinco é um elemento essencial, com uma média diária necessária de 10 a 20mg. A maior parte do Zn que entra no organismo está relacionada à dieta, sendo a colaboração da água de abastecimento geralmente muito baixa. É absorvido no duodeno (20 a 30%), estando essa proporção em função da quantidade de proteína e cálcio na dieta e da idade do organismo. O zinco tem uma função na síntese e metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos e na divisão mitótica das células (LESTER, 1987).

Esse metal tende a ser menos tóxico do que outros metais pesados, e a diferença entre os níveis essencial e tóxico é grande. Sintomas de toxicidade por Zn são vômitos, desidratação, dores de estômago, náusea, desmaios e descoordenação dos músculos.

Segundo STONARD & WEBB¹⁵, apud LESTER (1987), o Zn mostra uma relação fortemente positiva sobre o Cd, a hipertensão induzida pelo Cd pode ser reduzida pelo Zn. Em estudos com animais, a toxicidade do Cd mostrou-se menor a uma razão Cd/Zn de 1:4 do que 1:1.

3.2- METAIS NOS SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS

Nos anos mais recentes tem sido grande o interesse nos metais pesados com relação à sua química, efeitos biológicos, destino no ambiente e seu controle. Este interesse foi desenvolvido como resultado do conhecimento dos efeitos à saúde e impacto ambiental causados pelos metais associados com os lançamentos de águas residuárias industriais e domésticas. Os metais pesados presentes nas águas residuárias são originados de uma série de atividades industriais, comerciais, domésticas e das águas de enxurrada. São preocupantes principalmente em áreas densamente habitadas e industrializadas, onde o reuso da água muitas vezes é praticado.

Descargas de metais diretamente das indústrias tem sido controladas através de padrões de emissão que determinam a qualidade exigida para o lançamento. Tais medidas reduzem as quantidades de metais descarregadas pelas indústrias na rede de esgoto municipal, porém não eliminam e também não possuem efeitos sobre as contribuições das fontes doméstica, enxurrada (urbana e rural) ou deposição atmosférica. Portanto é inevitável que os metais sempre estejam presentes nas águas residuárias.

A contaminação do esgoto com metais pesados pode, potencialmente, causar os seguintes problemas (LESTER, 1983a):

- a- efeitos tóxicos no processo de tratamento biológico;
- b- descarga de efluente final contendo excessivas concentrações de metais pesados;
- c- dificuldades no tratamento e disposição de lodos

¹⁵STONARD, M.D.; WEBB, M. Influence of dietary cadmium on the distribution of the essential metals copper, zinc and iron on the tissues of the rat. *Chem. Biol. Interact.*, v.15, p.349, 1976 apud LESTER, J.N. *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes*. Flórida, CRC Press, 1987.

Em países industrializados onde o recurso água é limitado, em certas épocas do ano e em certas regiões, o efluente de esgoto pode contribuir com uma parte substancial do fluxo dos rios.

A remoção dos metais presentes nas águas residuárias, nas estações de tratamento de esgotos, é muito importante pois impede que as concentrações presentes no efluente da estação estrapolem as concentrações permitidas nos padrões de emissão e causem impactos nos corpos receptores.

Em um sistema convencional de tratamento de esgotos a remoção de metais pesados ocorre durante dois estágios, inicialmente na sedimentação primária e posteriormente no processo de tratamento biológico (OLIVER & COSGROVE, 1974). A remoção dos metais pesados na sedimentação primária é muito importante por duas razões principais: a) reduz a carga de metal na etapa do tratamento biológico, reduzindo portanto a possibilidade de queda na eficiência devida à toxicidade por metais pesados; b) contribui para a eficiência de remoção total no tratamento, reduzindo a contaminação por metais, das águas superficiais, que recebem os efluentes das estações de tratamento (KEMPTON et al., 1987a).

Muitos trabalhos tem demonstrado a remoção de metais em sistemas de tratamento de esgotos e também os fatores que afetam essa remoção (OLIVER & COSGROVE, 1974; KEMPTON, 1979; LESTER et al., 1979; STOVELAND et al., 1979; PETRASEK & KUGELMAN, 1983; PATTERSON & KODULULA, 1984; KEMPTON et al., 1987a; KEMPTON et al., 1987b; STEPHENSON & LESTER, 1987a; STEPHENSON & LESTER, 1987b).

LESTER et al.(1979) realizaram um balanço dos metais Pb, Cd e Cu ao longo das unidades de uma estação de tratamento de esgotos por lodos ativados. Amostras do esgoto bruto, lodo primário, esgoto sedimentado, lodo secundário e efluente final constituíram-se de amostras compostas durante período de 24 horas, com amostras parciais coletadas em intervalos de 30 minutos. Os tempos de detenção hidráulica no decantador primário, tanque de aeração e decantador secundário foram de 11,6 h, 4 h e 8,7 h respectivamente, resultando num tempo de detenção total de 24,3 h.

Os resultados em porcentagens de remoção de Pb, Cd e Cu demonstraram não haver diferenças evidentes no comportamento desses metais. Aproximadamente 70% de cada metal foram removidos durante a sedimentação primária, 60 a 70% do metal remanescente no esgoto sedimentado foram removidos pelo processo de lodos ativados, porém com alguma variação. A faixa de remoção total dos metais no sistema variou de 75% ou mais, estando geralmente próxima dos 90%. Nesse trabalho os autores compararam as porcentagens de remoção com outras

obtidas em estudos anteriores e concluíram que, em geral, a remoção total dos metais Pb, Cd e Cu nos sistemas de tratamento de esgotos é de aproximadamente 90% ou mais.

STOVELAND et al. (1979), continuando o mesmo tipo de estudo, realizaram um balanço dos metais Cr, Ni e Zn ao longo das unidades de uma estação de tratamento de esgotos por lodos ativados, utilizando a mesma estação e seguindo a mesma metodologia de coleta de amostras utilizada por LESTER et al. (1979). Os resultados mostraram que o comportamento dos metais Cr e Zn não foram diferentes, entretanto o Cr apresentou uma menor porcentagem de remoção. Aproximadamente 50% do Cr e 75% do Zn foram removidos durante a sedimentação primária. No processo dos lodos ativados foram removidos 33% e 78% do Cr e Zn presentes no esgoto sedimentado. A remoção média total foi de 67% para o Cr e 94% para o Zn.

O comportamento do Ni foi diferente daquele apresentado pelo Cr e Zn, exibindo pequena afinidade para os sólidos do lodo primário. Somente 23% em média foram removidos durante o tratamento primário, já a remoção no lodo ativado do metal presente no esgoto sedimentado foi em média de 70%, resultando numa remoção total de 74%, comparável as remoções do Cr e Zn.

Os autores, comparando os resultados com os de outros trabalhos anteriores, observaram que as eficiências de remoção para o metal Cr foram próximas, no entanto para os metais Zn e Ni as eficiências de remoção no seu trabalho foram maiores, sugerindo assim que um fator crítico que influencia as formas dos metais, e nesse trabalho em particular, o balanço de metais na estação é a matriz química do esgoto.

OLIVER & COSGROVE (1974), observaram que as concentrações de metais no esgoto afluente a estação de tratamento de esgotos variam muito em função do tempo. Variações de 8 a 10 vezes nas concentrações de alguns metais foram computadas e mostraram não afetar as eficiências de remoção de metais na estação, as quais foram consistentes durante um longo período de estudo. Com isso os autores puderam entender porque as remoções de metais em algumas estações de tratamento de esgotos sanitários e de esgotos sanitários-industriais eram normalmente próximas.

PETRASEK & KUGELMAN (1983), determinaram a remoção e a distribuição dos metais pesados em uma planta piloto de tratamento por lodos ativados, que recebia o esgoto da cidade de Cincinnati, Ohio (EUA). O tempo de detenção hidráulica nos decantadores primário e secundário foi de 3,2 h em cada um e no tanque de aeração foi de 7,5 h. Amostras do esgoto bruto, efluente primário, efluente secundário e também amostras do tanque de aeração e do lodo secundário foram coletadas de 6 em 6 horas durante 24 horas e amostras do lodo primário foram coletadas de 8 em 8 horas. As amostras foram analisadas quanto as concentrações dos

seguintes elementos químicos: Ag, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn. Observando-se os dados da Tabela 3.3 pode-se visualizar a remoção dos metais ao longo da estação de tratamento estudada.

TABELA 3.3: Concentração média e remoção dos metais durante estudo realizado por PETRASEK & KUGELMAN(1983)

Parâmetro	Afluente mg/l	efluente primário mg/l	remoção no decantador primário %	efluente lodo ativado mg/l	remoção no lodo ativado %	remoção total %
Ag ^a	8,0	9,0	0	<5,0	44	38
As ^a	20,6	16,0	16	16,7	0	19
Ca	86,0	81,0	6	81,0	0	6
Cd ^a	20,9	17,0	19	7,9	54	62
Cr	0,63	0,51	19	0,34	33	46
Cu	0,80	0,57	29	0,16	72	80
Fe	4,29	2,44	43	1,01	59	77
Hg ^a	<2,0	<2,0	0	<2,0	0	0
Mg	17,6	18,0	0	17,9	1	0
Mn	0,65	0,55	15	0,4	27	39
Ni	0,45	0,27	40	0,18	33	60
Pb	0,88	0,58	34	0,11	81	88
Zn	1,24	1,28	0	0,46	64	63

^a µg/l.

Os dados referentes ao cálcio e o Mg (Tabela 3.3) mostraram que ambos são refratários ao tratamento biológico, ocorrendo uma remoção insignificante pelo tratamento convencional.

Neste estudo, normalmente o lodo primário apresentou concentrações de metais menores do que o lodo secundário em bases de mg/kg. O lodo primário continha de 10 a 15% dos metais que entraram na estação e o lodo secundário 30%. A remoção média dos 13 elementos estudados na estação foi de 42%.

Quanto à remoção de metais dissolvidos, OLIVER & COSGROVE (1974) observaram que uma menor remoção de metais dissolvidos ocorreu no decantador primário. A maior parte da redução do dissolvido se deu no tanque de aeração pela adsorção nos flocos biológicos.

3.2.1- Remoção de metais na sedimentação primária

A sedimentação primária do esgoto bruto é empregada para remover a maior parte dos sólidos sedimentáveis. A remoção de metais durante a sedimentação primária é um processo físico, dependente da sedimentação do metal precipitado ou da associação de metais com material particulado sedimentável. Durante este processo a remoção do metal solúvel é mínima, resultando num aumento da proporção de metal dissolvido em relação ao metal total no efluente primário, quando comparado com o esgoto bruto (OLIVER & COSGROVE, 1974).

Os principais determinantes da remoção de metais durante a sedimentação primária são a eficiência de remoção de sólidos suspensos e a espécie química do metal (solúvel ou insolúvel). Segundo LESTER (1983), esses dois determinantes da remoção de metais na sedimentação primária são influenciados por alguns fatores, tais como:

Fatores que afetam a remoção de sólidos suspensos:

- a- projeto, taxa de aplicação superficial de sólidos
- b- fluxo
- c- concentração de sólidos suspensos no afluente.

Fatores que afetam a espécie química do metal:

- a- concentração de metal afluente
- b- DQO afluente
- c- dureza, alcalinidade e pH da água.

LESTER(1983), comparando vários dados de remoção de metais na sedimentação primária, observou que em muitos trabalhos a remoção da maior parte dos metais esteve acima de 50%, já em outros trabalhos, eficiências de remoção relativamente baixas foram reportadas.

LESTER et al(1979) e STOVELAND et al(1979), obtiveram remoções acima de 70% para os metais Cd, Cr, Cu, Pb e Zn na sedimentação primária. Para o Ni a remoção média foi de 23%.

Na sedimentação primária, KEMPTON et al.(1987a) observaram as seguintes eficiências de remoção de metais: Ag : 41% de remoção, Bi: 14% de remoção, Cd: 23%, Co: 23%, Cr: 20%, Cu: 39%, Mn: 26%, Mo: 10%, Ni: 25%, Pb: 42%, Tl: 35% e Zn: 38%.

PATTERSON & KODULULA (1984) em seu trabalho em estações de tratamento de esgotos constituídas por processo de lodos ativados, em escala de laboratório, obtiveram os seguintes dados de remoção de metais na sedimentação

primária: Al: 27% de remoção, Cd: 20% de remoção, Cr: 30%, Cu: 20%, Fe: 31%, Pb: 30%, Ni: 46% e Zn: 18%.

Os dados de remoção na sedimentação primária, apresentados por LESTER et al.(1979), STOVELAND et al. (1979), PATTERSON & KODULULA (1984) e KEMPTON et al. (1987a) mostram que a sedimentação primária foi mais eficiente na remoção de metais pesados do que o tratamento secundário feito pelo processo de lodos ativados. Tais resultados diferem dos apresentados por PETRASEK & KUGELMAN (1983) e CHEN et al (1974), em que a remoção na sedimentação primária foi menor do que a remoção atingida no tratamento secundário por lodos ativados, para todos os metais estudados.

LESTER (1983), utilizando os dados obtidos por LESTER et al.(1979) e STOVELAND et al.(1979) na mesma estação de tratamento de esgotos, observou as variações nas eficiências de remoção dos metais Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn, durante a sedimentação primária, nas quatro coletas realizadas. Dentro da estação a variação na concentração afluente entre as quatro coletas apresentou-se na seguinte ordem: Cu > Pb > Cr > Cd > Zn > Ni, enquanto a variação na porcentagem de remoção na sedimentação primária, entre as quatro coletas, seguiu a seguinte sequência: Ni > Cu > Cr > Cd > Pb > Zn.

O zinco exibiu a maior remoção média, a menor variação na remoção e uma das menores variações na concentração afluente, em contra partida o Ni apresentou a menor remoção média e a maior variação na remoção. Já o Pb tem a segunda maior remoção, a segunda menor variação na porcentagem de remoção e a segunda maior variação na concentração afluente. Tais dados sugerem, que neste estudo, em que não houve diferenças no projeto, na carga hidráulica e a remoção de sólidos suspensos esteve bem uniforme, que as espécies químicas dos metais foram variáveis e de considerável importância na determinação da remoção de metal em cada ocasião.

Os efeitos da concentração de sólidos suspensos e da DQO solúvel na solubilidade dos metais Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Tl e Zn foram observados em amostras de esgoto bruto e demonstraram que os metais Ag, Cd, Cr, Cu e Tl apresentaram ser influenciados pela concentração de sólidos suspensos, um aumento na concentração de sólidos suspensos correspondeu a um decréscimo na concentração de metal solúvel. Em relação à DQO solúvel os metais não se mostraram marcadamente afetados, com exceção do Cu, em que aumento na DQO solúvel foi acompanhado por aumento na concentração de Cu solúvel. Tais dados sugerem que os ligantes orgânicos solúveis devam ter uma menor importância na

determinação da proporção de metais na forma solúvel no esgoto bruto (KEMPTON et al., 1987a).

Aumentos na remoção de metais durante a sedimentação primária foram observados com aumentos na concentração de sólidos no esgoto afluente e diminuições da carga hidráulica, sugerindo com isso que os parâmetros operacionais podem afetar significativamente a remoção de metais na sedimentação primária (KEMPTON et al., 1987a; KEMPTON et al., 1987b).

KEMPTON et al. (1987b) compararam as remoções dos metais Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Tl e Zn com as remoções de sólidos suspensos totais, fixos e voláteis e DQO total e solúvel na sedimentação primária através de correlações entre as remoções de metais e remoções de sólidos suspensos e DQO. Os resultados indicaram que as frações de sólidos suspensos foram o fator mais importante no controle da remoção de metais. Somente quatro metais se correlacionaram significativamente com a remoção da DQO total (Ag, Mn, Mo e Tl). Nenhuma correlação foi encontrada entre a remoção de metais e a remoção de DQO solúvel. Bismuto, Cd, Cr e Ni não foram correlacionados significativamente com quaisquer dos parâmetros observados. Prata e Mn se correlacionaram com todas as frações de sólidos (totais, fixos e voláteis). Com os resultados os autores concluíram que os metais poderiam ser divididos em dois principais grupos. Prata, Co e Mo foram fortemente associados com as frações de sólidos suspensos voláteis, sugerindo que a presença desses metais na fase sólida poderia ser principalmente devido à complexação ou adsorção por materiais orgânicos; o segundo grupo de metais constituído pelo Cu, Pb, Mn e Zn a remoção foi significativamente afetada pelos sólidos suspensos fixos podendo ser um indicativo da sua existência na fração insolúvel inorgânica do esgoto bruto.

A remoção de metais pela adsorção nos sólidos e a remoção por precipitação livre de sólidos foram avaliadas e demonstraram que para os metais Ag, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni e Tl a adsorção controlou a maior porcentagem de remoção. Para os metais Bi e Pb a remoção mostrou-se inicialmente mais influenciada pela precipitação, para os metais Zn e Mo a remoção mostrou-se influenciada por ambos os fatores. Portanto a formação de precipitados foi significativa somente no caso do Pb, Zn e Bi (KEMPTON et al., 1987a).

Em termos da distribuição do tamanho das partículas no esgoto, há uma predominância das partículas menores. Como os metais mostram ter grande afinidade com os sólidos, KEMPTON et al. (1987b) observaram que as partículas menores, normalmente entre 0,2 e 20µm de diâmetro, apresentaram-se com a maior

parte dos metais presentes no esgoto, menos de 10% dos metais se encontravam nas frações entre 64 e 125 μ m.

Durante estudo da distribuição dos metais pesados nos vários tamanhos de partículas no efluente primário, CHEN et al(1974) observaram que a maior parte do Cd, Cr, Cu, Fe, Hg e Zn encontrava-se associada com particulados, enquanto Ni, Pb e Mn estavam predominantemente na forma solúvel. Aproximadamente 50% dos metais ligados a particulados estavam associados com partículas menores do que 8 μ m de diâmetro, indicando que a remoção ótima da maior parte dos metais pode ser dependente da eficiência de sedimentação de partículas menores, enquanto os dados de Ni, Pb e Mn podem indicar que a otimização da remoção dos sólidos suspensos deveria ter um menor efeito sobre a remoção desses metais.

Na sedimentação primária, KEMPTON et al.(1987b) observaram que as partículas maiores foram mais removidas do que as partículas menores. Em condições ótimas de concentração de sólidos suspensos no afluente e carga hidráulica, partículas maiores do que 250 μ m apresentaram uma porcentagem de remoção de aproximadamente 100%.

A associação desigual dos metais com diferentes frações particuladas é um dos grandes fatores que controlam sua remoção, já que a remoção de diferentes tamanhos de partículas não é igual. Portanto, através do controle da composição do afluente e operação a uma vazão ótima, este tamanho crítico para a sedimentação pode ser minimizado, produzindo um efluente com qualidades desejáveis (KEMPTON et al., 1987b).

A Tabela 3.4 apresenta dados de remoção de metais na sedimentação primária, contidos em alguns dos trabalhos citados neste texto.

TABELA 3.4: Eficiências de remoção de metais na sedimentação primária em estações de tratamento (ER) e plantas piloto de tratamento (EP).

Referência	Fonte da amostra	Metal	Afluente do decantador primário mg/l	Variações na eficiência de remoção no decantador primário %	Eficiência de remoção média no decantador primário %
1	ER		0,003 a 0,02		60
2	ER	Cd	0,004 a 0,008	60 a 83	72
4	EP		0,021		19
5	EP		0,003 a 0,65		20
1	ER	Cr	0,01 a 1,64		55
3	ER		0,05 a 0,08		73
4	EP		0,63		19
5	EP		0,018 a 1,7		30

Tabela 3.4: Continuação

Referência	Fonte da amostra	Metal	Afluente do decantador primário mg/l	Variações na eficiência de remoção no decantador primário %	Eficiência de remoção média no decantador primário %
1	ER		0,06 a 0,98		33
2	ER	Cu	0,032 a 0,219	69 a 95	70
4	EP		0,80		29
5	EP		0,011 a 2,90		20
1	ER	Fe	0,5 a 3,9		49
4	EP		4,29		43
5	EP		0,2 a 7,0		31
1	ER	Mn	0,04 a 0,16		33
4	EP		0,65		15
1	ER	Ni	< 0,03 a 1,89	0 a 40	15
3	ER		0,03 a 0,05		23
4	EP		0,45		40
5	EP		0,022 a 8,5		46
1	ER	Pb	0,04 a 1,16	66 a 82	66
2	ER		0,081 a 0,250		73
4	EP		0,88		34
5	EP		0 a 1,069		30
1	ER	Zn	0,23 a 25,99	68 a 79	54
3	ER		1,2 a 2,3		74
4	EP		1,24		0
5	EP		0,1 a 5,0		18

1. OLIVER & COSGROVE (1974)

2. LESTER et al. (1979)

3. STOVELAND et al. (1979)

4. PETRASEK & KUGELMAN (1983)

5. PATTERSON & KODULULA (1984)

3.2.2- Remoção de metais no tratamento biológico

A remoção de metais durante o tratamento biológico vem sendo estudada, no entanto a maioria dos resultados apresentados se referem ao processo de tratamento biológico por lodos ativados, em escala de laboratório, escala piloto e, em menor número, escala real (LESTER, 1983).

Um sistema de lodo ativado pode ser dividido em duas partes essenciais: um reator biológico e um separador de fases. No reator, grandes populações de microrganismos crescem sob condições aeróbias, oxidando os compostos orgânicos solúveis e suspensos presentes na água residuária e

convertendo-os em dióxido de carbono, água e material celular. As bactérias e outros microrganismos formam agregados ou flocos, num processo chamado floculação. A mistura líquida passa então para o separador de fases ou tanque de sedimentação. Parte dos flocos separados durante a sedimentação são retornados para o reator, e o sobrenadante (efluente final) é descarregado para o curso d'água receptor. Qualquer substância absorvida ou adsorvida pelos flocos é removida da água residuária que passa através da estação de tratamento de esgotos. Portanto uma combinação de floculação e sedimentação é o mecanismo pelo qual é atingida a remoção de metais no processo de lodos ativados. Fatores que afetam as propriedades de floculação e sedimentação da mistura líquida, como por exemplo, fator de carga, intensidade da mistura e índice volumétrico do lodo, também afetarão sua capacidade de remover metais (LESTER, 1983).

A remoção de metais no processo de lodo ativado se dá por mecanismos semelhantes aos da sedimentação primária, remoção de metais na forma insolúvel ou adsorvidos a partículas, e também por adsorção dos metais solúveis aos flocos do lodo ativado (LESTER, 1983).

CHENG et al.(1975) investigaram a habilidade dos sólidos da mistura líquida do lodo ativado em remover espécies de metais solúveis das águas residuárias. Amostras da mistura líquida foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, usualmente 5, 10, 30, 60, 120 e 240 minutos, e centrifugadas. Os metais Pb,Cu, Cd e Ni foram determinados no sobrenadante e nos sólidos suspensos.

Comparando-se os dados de metais nos sólidos e no sobrenadante das amostras retiradas nos tempos determinados, os autores observaram que o lodo ativado tem a capacidade de remover e acumular íons metálicos da solução em duas fases. Uma fase rápida inicial, de 3 a 10 minutos, seguida por uma fase lenta de remoção que pode durar muitas horas. A remoção atingida na segunda fase foi relativamente insignificante em comparação à remoção da primeira. NELSON et al.(1981) realizaram um trabalho muito parecido, em que observaram a remoção de metais pelos flocos biológicos em condições de pH de 6,8 a 7,2, obtendo resultados que concordam com os resultados de CHENG et al. (1975). A adsorção dos metais nos flocos bacterianos foi muito rápida e quase total dentro da primeira hora de contato. Nesse trabalho a segunda fase não foi claramente observada.

Outros experimentos foram também realizados por CHENG et al.(1975) para comparar as eficiências de remoção de metal pelo lodo ativo e lodo não-ativo. O lodo não-ativo foi obtido esterilizando-se o lodo por 10 minutos a 121°C em autoclave. Os resultados demonstraram comparável remoção de metal pelos lodos. A concentração de metal removida do sobrenadante pelo lodo ativo foi

um pouco maior do que a concentração removida pelo lodo não-ativo. A remoção de metal foi dependente do tempo para o lodo ativo e independente do tempo para o lodo não-ativo. O lodo não-ativo não mostrou a segunda fase, ou a fase de remoção lenta.

NELSON et al.(1981) também observaram que as remoções de metais por bactérias vivas e mortas (autoclavadas a 120°C, por 15 minutos) foram muito próximas. Nesse trabalho, em particular, como os resultados obtidos nas amostras com bactérias mortas não se reproduziram muito bem, não foi possível obter informações evidentes sobre o aumento ou o decréscimo na remoção de metais pelas bactérias vivas ou mortas. Outro fato que influenciou nessa observação foi a questão da toxicidade dos metais. Como não foram realizados testes de toxicidade, pode ser que as concentrações de metais adicionadas nas amostras tenham sido altas, ao ponto de inativar as bactérias tidas como ativas ou vivas.

3.2.2.1- Mecanismos de remoção de metais no processo de lodos ativados

BROWN & LESTER (1979), comentam que a remoção dos metais no processo de lodos ativados pode ser dada por quatro mecanismos:

Volatilização dos metais para a atmosfera:

Um grande número de metais é capaz de sofrer uma biotransformação, em particular a biometilação. Biometilação tem sido proposto como um mecanismo de desintoxicação tomado por microrganismos sujeitos a excessivas concentrações de determinados metais. No entanto é improvável que a volatilização contribua para uma remoção significativa de metais durante o processo de lodos ativados. Os argumentos à seguir fundamentam essa afirmação (LESTER, 1983):

a- balanços de massa de metais podem ser realizados entre os lodos e os efluentes produzidos;

b- a maioria dos processos de biometilação ocorre em condições anaeróbias;

c- estudos "batch" em laboratório, utilizando altas concentrações de metais, tem demonstrado a biometilação como um processo de menor intensidade na remoção.

Acumulação de metal solúvel pelas células bacterianas:

Metais podem ser acumulados pelas células bacterianas, através da adsorção nas paredes da célula ou acumulação no citoplasma (BROWN & LESTER, 1979).

No estudo realizado por CHENG et al (1975), as remoções de metais atingidas pelo lodo ativo e lodo não-ativo mostraram-se muito próximas, sugerindo que a remoção efetuada pela acumulação de metais nas células bacterianas tem menor importância.

Ligação do metal solúvel aos polímeros extracelulares:

O polímeros extracelulares produzidos pelas bactérias podem apresentar-se na forma de um limo solto, o qual pode aumentar a viscosidade do meio, ou na forma de cápsulas e microcápsulas, as quais se aderem na parede das células (WILKINSON¹⁶ apud BROWN & LESTER, 1979).

Em culturas puras de bactérias, a maior parte dos polímeros extracelulares produzidos é constituída por polissacarídeos ou monossacarídeos, já no lodo ativado, os polímeros extracelulares produzidos são polissacarídeos, ácidos nucleicos e proteínas (BROWN & LESTER, 1979).

Muitos dos polímeros extracelulares produzidos possuem grupos carregados negativamente, os quais dão à superfície dos flocos cargas negativas. A quantidade de polímeros extracelulares de bactérias no lodo ativado é controlada pela concentração de vários nutrientes, pelo tempo de retenção do lodo e pela oxidação dos polímeros por outras espécies de bactérias presentes. Quando os metais estão adsorvidos ao polímeros extracelulares, a oxidação do polímero pode resultar na acumulação de metal no interior das células ou na liberação de metal ao meio (BROWN & LESTER, 1979).

A remoção de metais solúveis por polímeros extracelulares, no lodo ativado, tem se mostrado um mecanismo importante. RUDD et al.(1984) e STEPHENSON et al.(1987) demonstraram que os polímeros extracelulares tem grande afinidade com os metais solúveis.

Retenção do metal insolúvel pela matriz do lodo ativado:

CHENG et al.(1975), propõem que a altas concentrações de metais, quando grandes proporções estão presentes como precipitados, estes podem estar fisicamente ligados com a matriz biológica. Dentro disso alguns estudos foram desenvolvidos para avaliar o efeito da precipitação na remoção de metais.

STEPHENSON et al.(1987) avaliaram a influência da presença ou ausência dos flocos biológicos da mistura líquida do lodo ativado no fracionamento

¹⁶ WILKINSON, J.F. The extracellular polysaccharides of bacteria. *Bact. Rev.*, v.22, p.46-73, 1958 apud BROWN, M.J.; LESTER, J.N. Metal removal in activated sludge: the role of bacterial extracellular polymers. *Water Research*, v.13, p.817-837, 1979.

dos metais Cd, Cu e Ni nas formas solúvel, insolúvel não-sedimentável e insolúvel sedimentável, a quatro idades de lodo diferentes. Observaram que a idade do lodo teve insignificante efeito no fracionamento dos metais na mistura líquida livre de sólidos. Na ausência de sólidos a maior parte dos metais Cu e Cd se encontravam na forma insolúvel não-sedimentável e o Ni na forma solúvel, já na presença dos sólidos os metais apresentaram-se principalmente na forma insolúvel sedimentável, aumentando essa proporção com o aumento da idade do lodo (concentração de sólidos). Tais resultados demonstraram que a remoção dos metais nas formas insolúvel e solúvel se deram por interações com os sólidos biológicos sedimentáveis, indicando que a sedimentação direta do metal insolúvel foi um mecanismo de remoção insignificante para os três metais estudados.

Em outro estudo, dentro da mesma linha, STEPHENSON & LESTER (1987b) interessados em estudar a importância dos mecanismos de remoção de metais pesados no processo dos lodos ativados realizaram estudo com o objetivo de diferenciar entre os dois mecanismos de remoção de metais que atuam nesse processo, ou seja, diferenciar entre a remoção de metais precipitados que sedimentam-se independentemente dos flocos biológicos e metais precipitados que interagem com os flocos para posteriormente sedimentarem-se juntos. Os metais avaliados nesse trabalho foram Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Tl e Zn.

As amostras foram retiradas do tanque de aeração de uma estação piloto de lodos ativados com idades de lodo de 3; 6; 9 e 12 dias, sendo o experimento repetido 5 vezes para cada idade de lodo. Cada amostra retirada do tanque de aeração foi filtrada e portanto dividida em duas, uma original e outra filtrada, com o intuito de se avaliar o efeito da presença ou ausência dos flocos biológicos na remoção dos metais pesados. Nas amostras filtradas e não filtradas determinou-se a concentração de metal total, solúvel, insolúvel não-sedimentável e insolúvel sedimentável. A concentração de metal solúvel foi determinada filtrando-se a amostra, a concentração de metal insolúvel não-sedimentável foi determinada deixando-se a amostra em repouso por três horas e analisando-se o sobrenadante, tal resultado menos a concentração de metal solúvel resulta na concentração de metal insolúvel não-sedimentável, e a concentração de metal insolúvel sedimentável foi encontrada pela diferença entre a concentração total e a soma das concentrações de metal solúvel e insolúvel não-sedimentável.

Os resultados demonstraram que na presença de biomassa (amostras não filtradas) a maioria dos metais apresentavam-se na forma insolúvel sedimentável, já na ausência da biomassa a maior parte dos metais encontravam-se na forma insolúvel não-sedimentável e uma porção quase insignificante encontrava-se na

forma de insolúvel sedimentável. Em geral a proporção sedimentável de todos os metais foram similares para as idades de lodo de 6; 9 e 12 dias e mínima para a idade de 3 dias. A fase solúvel foi baixa em ambos os ensaios, sendo um pouco mais aparente na ausência de biomassa. Com esse estudo os autores concluíram que o maior mecanismo de remoção dos metais no processo de lodos ativados é a interação dos metais precipitados com os sólidos biológicos sedimentáveis e não a sedimentação direta de tais precipitados.

3.2.2.2- Fatores que afetam a remoção de metais no lodo ativado

A remoção de metais no processo de lodos ativados tem demonstrado ser afetada por diversos fatores (BROWN & LESTER, 1979). Tais fatores podem ser divididos em parâmetros operacionais, fatores físicos e químicos ou fatores biológicos. Os parâmetros operacionais os quais tem mostrado afetar a remoção de metais são índice volumétrico do lodo, idade do lodo, remoção de sólidos suspensos, concentração de sólidos na mistura líquida, concentração de oxigênio dissolvido e tempo de sedimentação. Os fatores físicos e químicos que afetam a remoção são temperatura, pH, concentração do metal, solubilidade do metal, valência do metal, concentração de agentes complexantes e tamanho das partículas. O principal fator biológico é a concentração de polímeros extracelulares das bactérias (STOVELAND & LESTER, 1980; LESTER, 1983a).

Parâmetros operacionais:

Os parâmetros operacionais afetam a remoção de metal por influenciarem na remoção de sólidos suspensos ou na afinidade do metal para a fase líquida.

STOVELAND & LESTER (1980), avaliando os efeitos de diferentes idades de lodo (1,5; 3; 6 e 12 dias) na remoção dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, no processo de lodos ativados, observaram que o efeito sobre a remoção variou de acordo com o metal. As remoções de Cd e Cr demonstraram ser independentes da idade do lodo. Para os metais Cu e Ni, as remoções não mostraram ser diretamente correlacionadas com a idade do lodo, mas as remoções maiores ocorreram a idades de lodo maiores. Já as remoções de Pb e Zn mostraram ser fortemente influenciadas pela idade do lodo, aumentando a remoção desses metais com o aumento da idade do lodo.

NELSON et al.(1981) observaram que os sólidos bacterianos para a idade de lodo de 5 dias exibiram maior afinidade para os metais Zn, Cd e Cu do que

os sólidos bacterianos para a idade de lodo de 1 dia. Os autores sugeriram com isso, que o crescimento mais lento da cultura a idade de lodo de 5 dias levou a uma maior produção de polímeros extracelulares e, portanto, a uma maior afinidade para o metal do que à idade de lodo de 1 dia.

As remoções de Cd e Cu no lodo ativado aumentaram com o aumento da concentração da mistura líquida (STOVELAND & LESTER, 1980). STEPHENSON et al.(1987) observaram que com o aumento da concentração de sólidos suspensos da mistura líquida as proporções dos metais Cd, Cu e Ni na forma insolúvel sedimentável aumentaram, aumentando conseqüentemente a sua remoção. CHEN et al.(1974) propõem que a maior eficiência do lodo ativado na remoção de metal, em relação à sedimentação primária, é devida a maior remoção de sólidos suspensos no lodo ativado do que na sedimentação primária.

Fatores físicos e químicos:

Tais parâmetros tem uma função importante na determinação da afinidade do metal para os sólidos biológicos (LESTER, 1983).

O pH é um dos fatores mais importantes na determinação da associação do íon metálico com os grupos funcionais orgânicos e inorgânicos (NELSON et al.,1981). Resultados obtidos por CHENG et al.(1975) demonstraram que a remoção de metal pelo lodo ativado é significativamente dependente do pH. Para todos os metais estudados, a remoção aumentou com o aumento do pH. A valores de pH elevados ocorreu uma considerável precipitação dos hidróxidos metálicos. NELSON et al.(1981), avaliando os efeitos do pH na remoção dos metais Cd, Cu e Zn observaram que a adsorção de Cd e Zn passou de 15 a 20% a pH 4,0 para maior do que 90% a pH 10,0, o qual deve estar perto do pH de remoção máxima. Já para o Cu a adsorção máxima foi atingida na faixa de pH de 7 a 8, decrescendo marcadamente a valores de pH maiores ou menores.

Em geral, para todos os metais estudados por STOVELAND & LESTER(1980), Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, com exceção do Pb, as concentrações de metal solúvel foi diretamente influenciada pela concentração de metal total na amostra. Aumentos na concentração total proporcionaram aumentos na concentração solúvel.

A afinidade dos íons metálicos para o lodo deve depender da concentração dos diferentes íons presentes no sistema. A competição dos metais para a ligação nos sítios da matriz do lodo foi observada por CHENG et al.(1975) a pH 6,7, demonstrando a seguinte ordem de remoção $Pb > Cu > Cd > Ni$. NELSON et al.

(1981) observou a afinidade dos sólidos bacterianos aos metais Cd, Cu e Zn a pH 7 e obteve, em ordem decrescente, a seguinte ordem: $Zn > Cu > Cd$.

STEPHENSON & LESTER (1987a), observaram a remoção dos metais Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Tl e Zn em uma estação piloto de lodos ativados. Os resultados mostraram que os metais Ag, Bi, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn apresentavam-se menos solúveis no afluente e foram mais removidos pelo processo, acima de 67%. Cobalto, Mn, Mo, Ni e Tl estavam mais solúveis no afluente e apresentaram uma remoção menor, próxima de 40%. Todos os metais com exceção do Mn estavam mais solúveis no efluente do que no afluente. Para a maioria dos metais estudados por OLIVER & COSGROVE (1974) a proporção de metal solúvel para metal total aumentou conforme a água residuária passava pela estação.

STEPHENSON et al.(1987) observaram a remoção dos metais Cd, Cu e Ni no processo de lodo ativado e concluíram que os metais que se encontravam menos solúveis no afluente foram mais removidos durante o tratamento. As solubilidades médias de Cd, Cu e Ni, para todas as idades de lodo testadas, foram 18, 10 e 66% respectivamente e as remoções atingidas foram maior que 75% para Cd e Cu e menor que 40% para o Ni.

De acordo com OLIVER & COSGROVE (1974), a eficiência de remoção de um determinado metal parece estar relacionada com a razão metal dissolvido/metal insolúvel no esgoto bruto.

CHEN et al.(1974) investigaram a distribuição do tamanho das partículas no lodo ativado e os metais associados com esses diferentes tamanhos de partículas. Observaram que 25 a 35% de todas as partículas presentes eram menores que $8\mu\text{m}$ e 10% foram maiores que $44\mu\text{m}$. Mais de 50% do Cd, Cr, Cu, Zn, Fe e Hg estavam adsorvidos em partículas maiores que $8\mu\text{m}$ de diâmetro. Mais de 50% do Ni, Pb e Mn estavam associados com partículas menores que $8\mu\text{m}$. Com os resultados os autores concluíram que o lodo ativado é moderadamente eficiente em remover metais, com a exceção do Ni, Pb e Mn, os quais podem escapar no efluente por estarem associados com partículas pequenas que não sedimentam-se bem.

Pela Tabela 3.5, podem-se observar os dados de remoção de metais pelo processo de lodos ativados, contidos em alguns dos trabalhos citados neste texto.

TABELA 3.5: Eficiências de remoção de metais em estações de tratamento por lodos ativados aeróbio (ER) e plantas piloto de tratamento por lodo ativado (EP)

Referência	Fonte da amostra	Metal	Afluente do sistema de lodos ativados mg/l	Variações na eficiência de remoção no sistema de lodos ativados %	Eficiência média de remoção no sistema de lodos ativados %
1	ER		—		47
2	ER		0,002 a 0,01		50
3	ER	Cd	0,001 a 0,002	51 a 100	63
5	EP		0,017		54
6	EP		0,002 a 0,514		35
1	ER		—		82
2	ER		0,03 a 0,8		54
4	ER	Cr	0,03		33
5	EP		0,51	33	
6	EP		0,005 a 0,65	5	
1	ER		—		77
2	ER		0,04 a 0,66		60
3	ER	Cu	0,01 a 0,093	70 a 90	79
5	EP		0,57		72
6	EP		0,003 a 0,913		37
1	ER		—		88
2	ER	Fe	0,2 a 2,4		55
5	EP		2,44	59	
6	EP		0,2 a 3,5	17	
1	ER		—		28
2	ER	Mn	0,02 a 0,1		6
5	EP		0,55	27	
1	ER		—		41
2	ER		0,03 a 1,6		1
4	ER	Ni	0,02 a 0,04	0 a 100	61
5	EP		0,27		33
6	EP		0,005 a 15		< 0
1	ER		—		53
2	ER		0,01 a 0,49		79
3	ER	Pb	0,02 a 0,06	42 a 100	73
5	EP		0,58		81
6	EP		0 a 0,6		36

TABELA 3.5: Continuação

Referência	Fonte da amostra	Metal	Afluente do sistema de lodos ativados mg/l	Variações na eficiência de remoção no sistema de lodos ativados %	Eficiência média de remoção no sistema de lodos ativados %
1	ER		—		60
2	ER		0,23 a 8,94		50
4	ER	Zn	0,31 a 0,6	67 a 90	78
5	EP		1,28		64
6	EP		0,08 a 3,4		16

1. CHEN et al. (1974)
2. OLIVER & COSGROVE (1974)
3. LESTER et al. (1979)
4. STOVELAND et al. (1979)
5. PETRASEK & KUGELMAN (1983)
6. PATTERSON & KODULULA (1984)

Conforme foi observado no desenvolvimento desse texto, o presente capítulo teve por objetivo demonstrar a importância da remoção dos metais nos sistemas de tratamento de águas residuárias, as maneiras pelas quais ocorre a remoção dos metais, demonstrando também os parâmetros que afetam essa remoção.

Com o intuito de facilitar a visualização dos inúmeros dados colocados no texto sobre a remoção de metais, contidos nos diversos trabalhos citados, elaborou-se a Tabela 3.6 que sintetiza os dados de remoção na sedimentação primária, no lodo ativado e também no tratamento total.

TABELA 3.6: Eficiências de remoção de metais na sedimentação primária, no lodo ativado e remoção total em estações de tratamento de esgotos (ER) e plantas piloto de tratamento (EP).

Referência	Fonte da amostra	Metal	Remoção na sedimentação primária %	Remoção no sistema de lodos ativados %	Remoção total %
1	ER	Cd	60	50	80
2	ER		72	63	89
4	EP		19	54	62
5	EP		20	35	48
1	ER		Cr	55	54
3	ER	73		33	67
4	EP	19		33	46
5	EP	30		5	33
1	ER	Cu		33	60
2	ER		70	79	96
4	EP		29	72	80
5	EP		20	37	49

TABELA 3.6: Continuação

Referência	Fonte da amostra	Metal	Remoção na sedimentação primária %	Remoção no sistema de lodos ativados %	Remoção total %
1	ER	Fe	49	55	77
4	EP		43	59	77
5	EP		31	17	42
1	ER	Mn	33	6	37
4	EP		15	27	39
1	ER	Ni	15	1	16
3	ER		23	61	70
4	EP		40	33	60
5	EP		46	<0	37
1	ER	Pb	66	79	93
2	ER		73	73	92
4	EP		34	81	88
5	EP		30	36	55
1	ER	Zn	54	50	77
3	ER		74	78	94
4	EP		0	64	63
5	EP		18	16	31

1. OLIVER & COSGROVE (1974)
2. LESTER et al. (1979)
3. STOVELAND et al. (1979)
4. PETRASEK & KUGELMAN (1983)
5. PATTERSON & KODULULA (1984)

3.3- LODOS DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS

3.3.1- Generalidades

O reuso da água e a proteção da qualidade dos rios dependem da coleta e tratamento dos esgotos. No século passado o tratamento de esgotos sanitários muitas vezes envolvia irrigação do esgoto bruto em terras cultivadas mas, no entanto, logo isto se tornou inadequado devido ao grande volume produzido. As áreas de disposição de esgoto passaram, então, a ser menos utilizadas e, como consequência, aumentou-se o uso de estações de tratamento, designadas a tratar o esgoto municipal pela separação de sólidos sedimentáveis (tratamento primário) e conversão de sólidos dissolvidos e coloidais por processos biológicos (tratamento secundário) em

metabólitos tais como dióxido de carbono, água, sulfato, amônia, etc; também células microbianas e resíduos na forma floculenta (excedente de lodo ativado), os quais podem ser separados por sedimentação secundária. Os produtos finais desse tratamento são: a) efluente tratado, o qual pode ser retornado para o rio, diretamente ou após tratamento terciário; b) lodo, que contém grande parte da carga orgânica do esgoto bruto original; c) gases, que são lançados na atmosfera. Os lodos dos processos de tratamento primário e secundário são usualmente combinados antes da disposição, sendo a razão, em peso, entre os sólidos produzidos no primário e no secundário, próxima a 2:1. Do ponto de vista de disposição, a vantagem de se tratar esgoto é que o volume de lodo produzido representa somente 1% do volume de esgoto bruto que entra na estação (DAVIS, 1989).

O volume de lodo gerado depende de alguns fatores, entre eles: a) composição da água residuária a ser tratada, b) tipo de tratamento, c) grau de estabilização ou mineralização e d) tipo de processo (VAN VOORNEBURG & VAN VEEN, 1993).

Lodos são considerados resíduos sólidos e como tais, são classificados pela NBR 10.004 - Resíduos Sólidos, em perigosos (classe I), não inertes (classe II) e inertes (classe III), de acordo com sua periculosidade e suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. A classificação dos resíduos baseia-se na análise do lixiviado obtido no ensaio de lixiviação, segundo NBR 10.005 - Lixiviação de Resíduos, e do solubilizado, obtido no ensaio de solubilização, segundo NBR 10.006 - Solubilização de Resíduos. São submetidas aos ensaios de lixiviação e solubilização, amostras de resíduos coletadas, preservadas e estocadas segundo NBR 10.007 - Amostragem de Resíduos.

O lodo de esgoto apresenta-se tipicamente na forma de um "barro" diluído putrescível constituído de 98% de água. Dos sólidos contidos, 70 a 80% são matéria orgânica incluindo óleos e graxas. Podem ser encontradas quantidades apreciáveis de vários contaminantes, refletindo as características do esgoto bruto do qual ele foi derivado. (SEWAGE, 1989). É considerado valioso adubo orgânico contendo nitrogênio, fósforo e matéria orgânica, pequenas

quantidades de potássio e elementos traços, os quais melhoram a estrutura e a fertilidade do solo (ANGLIAN, 1991).

Dados sobre a composição normalmente apresentada por lodos de estações de tratamento de esgotos, não tratados e digeridos, encontram-se reportados na Tabela 3.7.

TABELA 3.7: Composição típica de lodos de ETE, não tratados e digeridos

Ítem	Lodo primário não tratado		Lodo primário digerido		Lodo ativado
	variação	médio	variação	médio	variação
sólidos totais (ST),%	2,0 a 8,0	5,0	6,0 a 12,0	10,0	0,83 a 1,16
sól. voláteis (% ST)	60 a 80	65	30 a 60	40	59 a 88
proteína (% ST)	20 a 30	25	15 a 20	18	32 a 41
nitrogênio (N,%ST)	1,5 a 4	2,5	1,6 a 6,0	3,0	2,4 a 5,0
fósforo (P ₂ O ₅ ,%ST)	0,8 a 2,8	1,6	1,5 a 4,0	2,5	2,8 a 11,0
potássio (K ₂ O,%ST)	0 a 1	0,4	0 a 3,0	1,0	0,5 a 0,7
celulose (%ST)	8,0 a 15,0	10,0	8,0 a 15,0	10,0	—
ferro(não como sulfeto)	2,0 a 4,0	2,5	3,0 a 8,0	4,0	—
sílica (SiO ₂ ,%ST)	15,0 a 20,0	—	10,0 a 20,0	—	—
pH	5,0 a 8,0	6,0	6,5 a 7,5	7,0	6,5 a 8,0
alcalinidade (mg/l como CaCO ₃)	500 a 1500	600	2500 a 3500	3000	580 a 1100
ácidos org. (mg/l como HAc)	200 a 2000	500	100 a 600	200	1100 a 1700,
energia, (Btu/lb)	10000 a 12500	11000	4000 a 6000	5000	8000 a 10000

nota: Btu/lb x 2,3241 = kj/kg Fonte: METCALF & EDDY (1991)

Nos últimos anos a produção de lodo tem aumentado consideravelmente devido à construção de novas estações de tratamento e ao

aumento do número de conexões na rede de esgoto. Na Holanda, por exemplo, a produção total de lodo municipal é de, aproximadamente, 280.000 t/ano, em peso seco (VAN VOORNEBURG & VAN VEEN, 1993), no Reino Unido, o volume de lodo industrial e doméstico foi estimado em 1,2 milhões t/ano, em peso seco (SEWAGE, 1989), na Tailândia, o volume de lodo originado nas estações de tratamento de esgotos municipal e industrial foi estimado em $2,9 \times 10^7$ e $7,3 \times 10^7$ m³/ano, respectivamente (LO & CHEN, 1990).

O tratamento e disposição de lodo devem ser geridos para minimizar problemas ambientais como odor e lançamento no ambiente de contaminantes e patógenos (SEWAGE, 1989). O custo do tratamento e disposição de lodo é quase 50% do custo total de operação e manutenção de toda a estação de tratamento, podendo ser variável de acordo com as situações locais (HALLEY & MILLER, 1991). MATTHEWS (1992), comenta que o tratamento e disposição de lodo deveriam sempre ser considerados como parte integral do tratamento de águas residuárias.

METCALF & EDDY (1991) apresentam os métodos de processamento de lodos, os quais encontram-se descritos sucintamente à seguir:

- operações preliminares (mistura e estocagem)
- adensamento (redução do volume)
- estabilização (estabilização e redução da massa)
 - via: digestão anaeróbia, digestão aeróbia e outros métodos
- condicionamento
- desinfecção
- secagem (redução do volume)

Quanto à disposição de lodo diversas opções são disponíveis, estando entre elas principalmente:

- Disposição no solo
 - Utilização agrícola
 - Áreas de recuperação
 - Florestas

- Disposição em aterros
- Disposição no mar
- Outros usos

Tais opções são selecionadas em função de circunstâncias locais ou nacionais, culturais, históricas, geográficas, legais, políticas e econômicas, sendo o grau de flexibilidade variável de país para país. MATTHEWS (1992) comenta que no Reino Unido a escolha está sendo feita através de uma prática de senso comum, denominada como a melhor opção ambiental praticável.

No planejamento de uma operação de disposição de lodo, os custos de cada opção devem ser calculados e comparados. Essa comparação deve ser feita com base no capital inicial e nos custos futuros, sendo então, a escolha da melhor opção de disposição, feita com base nas questões econômica e ambiental.

À seguir são comentadas sucintamente algumas das opções de disposição de lodo.

Uso agrícola

O crescimento do problema da disposição de grandes quantidades de lodo de esgoto, gerados principalmente nos países da Europa e nos Estados Unidos, tem estimulado o desenvolvimento de pesquisas relacionadas ao uso de lodo na agricultura, já que essa opção de disposição parece ser a mais vantajosa do ponto de vista econômico (KORENTAJER, 1991). A aplicação de lodo no solo proporciona diversos benefícios, estando entre os principais o fornecimento de macronutrientes para as plantas (especialmente N e P), o aumento do teor de alguns micronutrientes essenciais (especialmente Zn, Cu, Mn e Mo), o aumento da capacidade de retenção de água pelo solo, além de proporcionar também uma melhor estruturação do solo dada pela presença de matéria orgânica. Em contra partida, essa aplicação de lodo na agricultura é limitada por fatores, tais como, a presença de organismos patogênicos, compostos orgânicos tóxicos, contaminação das águas superficiais por nitrato e transmissão de metais pesados na cadeia alimentar. Desses fatores, a transferência de metais e organismos patogênicos do solo para as culturas e, daí para os animais e seres humanos, parece ser o maior efeito prejudicial à saúde. Como consequência

disso, a maioria das normas existentes para a aplicação de lodo no solo limita sua aplicação de acordo com seu teor de metais pesados. KORENTAJER (1991) comenta que diversas pesquisas indicam que os riscos dos metais serem transportados na cadeia alimentar é mínimo quando o pH do solo é mantido a um valor superior a 6,5, podendo no entanto ser um problema nos países de clima tropical, onde os solos tendem a ser ácidos com pH normalmente abaixo de 6,0. Um problema envolvido na questão do lodo na agricultura é a lixiviação de seus contaminantes, os quais podem atingir as águas superficiais. Para se contornar tal problema, é recomendada a aplicação do lodo em áreas que tenham no máximo 6 % de inclinação (KORENTAJER, 1991). Nas áreas de aplicação de lodo é muito importante que se realize o monitoramento da acumulação de metais pesados, através de medidas periódicas, tais como, amostragem do lodo, solo e dos materiais das plantas (MATTHEWS, 1992). Segundo KORENTAJER (1991), desde que essas medidas de segurança sejam tomadas, a aplicação de lodo na agricultura pode ser vista como uma das principais rotas de disposição para as grandes somas de lodo geradas nos centros metropolitanos.

Áreas de recuperação

Nessas áreas utiliza-se o lodo já que este se mostra como um excelente agente revitalizador da camada superior do solo em áreas de aterro, sendo muito importante na recuperação de áreas degradadas, como por exemplo por mineração. A aplicação do lodo deve ser feita em função dos possíveis usos futuros da área, assegurando que não haja problemas ambientais e na saúde pública durante o uso futuro (MATTHEWS, 1992).

Florestas

Testes desenvolvidos na Europa e nos Estados Unidos tem mostrado que o lodo pode ser uma alternativa eficiente para substituir os fertilizantes comerciais em florestas. As pesquisas nestes locais avaliam o crescimento das plantas, o impacto ambiental e os aspectos operacionais e demonstram que o lodo pode ser usado satisfatoriamente em florestas comerciais (MATTHEWS, 1992).

Disposição em aterros

Na Europa 40 % do lodo gerado é disposto em aterros sanitários, já no Reino Unido somente 15 % é disposto em aterros. Segundo MATTHEWS (1992), o aumento do controle ambiental e a dificuldade de se encontrar áreas seguras e economicamente viáveis, torna o futuro dos aterros para a disposição de lodos municipais meio incerto.

Disposição no mar

METCALF & EDDY (1991), comentam que a aplicação de lodo no mar é proibida na maior parte das cidades costeiras americanas e está sendo descartada por causa das mudanças nas regulamentações de controle da poluição. No Reino Unido, que é o maior usuário dessa opção de disposição, foi declarado que a partir de 1998 a aplicação de lodo no mar será proibida (MATTHEWS, 1992).

Incineração

É um processo que promove a destruição da matéria orgânica do lodo e uma redução substancial do volume de lodo. No entanto, a incineração não elimina completamente o problema da disposição de lodo, já que, aproximadamente, 30 % dos sólidos secos permanecem na forma de cinzas, as quais normalmente são dispostas em aterros sanitários devido ao seu elevado teor de metais pesados. Na Europa uma considerável quantidade de lodo é incinerada (MATTHEWS, 1992), já na Holanda é feito um uso mínimo de incineradores, devido à incineração ser considerada a mais cara forma de manejo do lodo (VAN VOORNEBURG & VAN VEEN, 1993). No entanto, MATTHEWS (1992) comenta que, nos anos mais recentes tem havido melhoras na tecnologia de incineração, em termos de engenharia de processo, eficiência de energia e compactação das unidades, o que torna os incineradores modernos mais atrativos, tanto em termos de capital inicial como em termos de custos operacionais.

Outros usos do lodo

Há um grande número de outros novos usos para o lodo, de menor utilização e que muitas vezes não são economicamente viáveis, os quais exploram sua energia e seu conteúdo químico. Como exemplo desses usos pode-se citar (MATTHEWS, 1992):

- a) utilização de lodo na fabricação de ração animal, por este possuir proteínas, graxas, vitamina B12, metais e fósforo.
- b) produção de óleo combustível
- c) incorporação do lodo dentro de materiais de construção, como por exemplo tijolos
- d) utilização das cinzas do lodo incinerado como agregado leve, que é utilizado em tubos cerâmicos e telhas.

MATTHEWS (1992) comenta que com o aumento das pressões quanto as opções convencionais de disposição de lodos e com o aumento dos custos, é possível que tais processos se desenvolvam na Europa, podendo se tornar economicamente viáveis.

Na Tabela 3.8, apresentada por MATTHEWS (1992) são fornecidos alguns dados sobre a disposição de lodo na Europa.

TABELA 3.8: Disposição de lodo municipal na Europa (10^3 t sólidos secos/ ano)

País	Agricultura	Aterro	Incineração	Mar	Total
Bélgica	8	15	6	0	29
Alemanha Ocidental	698	1286	196	0	2180
Dinamarca	57	39	35	0	131***
França	234	446	170	0	850
Grécia	0	15	0	0	15
Irlanda	7	4	0	12	23
Itália	270	440	90	0	800
Holanda	127	55	6	11	199
Portugal	-	-	-	-	-
Espanha	173	28	0	79	280
Inglaterra e País de Gales	507	151	66	234	958*
Suécia	108	72	-	-	180**
Suiça	113	80	57	-	250***
Áustria	57	67	74	-	200*

Fonte: WRC - Survey of European sludge treatment and disposal practices (1984)

*1989; **1988; ***1987.

A disposição de lodos de esgoto tornou-se sério problema para as autoridades responsáveis pelo meio ambiente, já que, como colocado anteriormente, estes possuem concentrações de variáveis poluentes, principalmente metais pesados, que podem acumular-se no ambiente causando efeitos maléficis.

3.3.2- Metais nos lodos de estações de tratamento de esgotos

A concentração de metais pesados no lodo é extremamente significativa; do volume total que entra na estação, 1% corresponde ao volume de lodo produzido e, este contém entre 50 e 80% da quantidade total de metais que entra na estação (LESTER et al., 1983). Na Tabela 3.9, elaborada por METCALF & EDDY (1991), encontram-se os metais tipicamente contidos nos lodos de estações de tratamento de esgotos e a variação de suas concentrações.

TABELA 3.9: Concentração de metais em lodos de esgoto (mg/kg de resíduo seco)

Metal	variação	média
Arsênio	1,1 a 230	10
Cádmio	1 a 3.410	10
Cromo	10 a 99.000	500
Cobalto	11,3 a 2.490	30
Cobre	84 a 17.000	800
Ferro	1.000 a 154.000	17.000
Chumbo	13 a 26.000	500
Manganês	32 a 9.870	260
Mercúrio	0,6 a 56	6
Molibdênio	0,1 a 214	4
Níquel	2 a 5.300	80
Selênio	1,7 a 17,2	5
Zinco	101 a 49.000	1700

Fonte: METCALF & EDDY (1991)

Quando aplicados no solo, em grandes quantidades e por longo período de tempo, os metais pesados podem acumular-se no solo e provocar efeitos prejudiciais em animais e vegetais, através da cadeia alimentar (LO & CHEN, 1990). No item 3.1, do presente trabalho, o qual se refere aos metais pesados, pode-se

observar os vários efeitos causados na saúde humana por certos metais pesados, quando presentes em concentrações críticas.

A Tabela 3.10, apresentada por KORENTAJER (1991), mostra os resultados de alguns estudos muito interessantes desenvolvidos na Alemanha, Reino Unido e Dinamarca, os quais dizem respeito à transferência de metais pesados do solo para as plantas.

TABELA 3.10: Fator de transferência de metais pesados para várias culturas

Valor de f^+	Cd	Zn	Ni	Cu	Pb	Cr
0,01 a 0,05	cereais	batata	couve (branca)	aipo	couve (verde)	couve (branca)
	milho		cenoura	cereais	couve (branca)	cenoura
	batata		aipo cereais alho porro	alho porro milho	cenoura aipo cereais	aipo cereais alho porro
			alface milho espinafre beterraba		alho porro alface milho espinafre beterraba	alface milho espinafre beterraba
0,5 a 1,0	couve (branca)	couve (branca)		couve (verde)		couve (verde)
	alho porro beterraba	aipo cereais alho porro		batata espinafre		
1,0 a 2,0	couve (verde)	milho	couve (verde)	alface		
	aipo	beterraba		beterraba		
2,0 a 10	cenoura	couve (verde)		cenoura		
	alface espinafre	cenoura alface espinafre				

$f^+ = [M]_p/[M]_s$; [M] - concentração de metal; p, s referem-se à planta e ao solo, respectivamente

Fonte: KORENTAJER (1991)

Na tabela 3.10 pode-se observar que o fator de transferência do metal, o qual refere-se à quantidade de metal absorvida pela planta, varia entre as plantas e, para um mesmo tipo de planta, varia muito de metal para metal. O Cd e o Zn foram os metais que apresentaram maior fator de transferência nas plantas estudadas, já o Pb e o Cr apresentaram a menor transferência.

De acordo com KIRK et al.¹⁷ apud LAKE et al.(1989), o impacto ambiental causado pelos metais pesados depende da forma físico-química sob a qual eles se apresentam. Dentro disso fica claro que a análise da distribuição dos metais nas várias frações químicas no lodo é de fundamental importância para seu manejo, já que tal conhecimento permite determinar a dispersão e o impacto no ambiente causados pelos metais (LESTER et al., 1983; STERRITT & LESTER, 1984).

Alguns trabalhos propõem soluções para se contornar os problemas contidos na questão do lodo. HALLEY & MILLER (1991) comentam que antes de se determinar o método de disposição final, deve ser realizado estudo com o objetivo de se minimizar a geração de lodo. Atualmente conhecem-se diversos métodos de remoção de metais pesados de lodo de esgoto, para viabilizar sua utilização ou disposição final, encontrando-se entre eles a acidificação do lodo com diferentes ácidos (LO & CHEN, 1990), a utilização de agentes quelantes (JENKINS et al., 1981) e a biolixiviação (TYAGI et al., 1993), mas no entanto a eficiência e a questão econômica ainda são muito discutidas quanto a esses métodos.

Como comentado nos parágrafos anteriores, muitos países possuem padrões que determinam a aplicação de lodo no solo para fins agrícolas, os quais, normalmente, se referem às concentrações de metais pesados presentes no lodo. Pela Tabela 3.11 pode-se observar os limites de concentração de metais adotados em alguns países da Europa.

¹⁷KIRK, P.W.W., et al. *Metal speciation in sewage, sewage sludge and sludge amended soil and seawater: A review.* Technical Report 226, Water Research Centre, Medmenham, U.K, 1985 apud LAKE, D.L., et al. Heavy metals solids association in sewage sludges. *Water Research*, v.23, p. 285-291, 1989.

TABELA 3.11: Concentrações permissíveis de metais no lodo de esgoto usado na agricultura, em países da Europa (mg/kg sólidos sêcos)

	Bélgica		Alemanha Ocidental	Holanda		Noruega	Suécia		Comunidade Européia
	1991	1993		1991	1995		1991	1995	
Cd	12	10	10	3,5	1,25	10	4	2	20 a 40
Cr	500	500	1200	850	75	200	150	150	1000a1500
Cu	750	600	1200	425	75	1500	600	600	1000a1750
Pb	600	500	1200	300	225	300	200	100	750 a 1200
Hg	10	10	10	3,5	0,75	7	5	2,5	16 a 25
Ni	100	100	200	70	30	100	100	100	300 a 400
Zn	2500	2000	3000	1400	300	3000	1500	1500	2500a4000

Fonte: VAN VOORNEBURG & VAN VEEN (1993).

KORENTAJER (1991) apresentou os valores recomendados, na África do Sul e nos países da Comunidade Européia, para as concentrações máximas permitidas de metais pesados no solo e para as razões de aplicação máxima anual de lodo no solo. Tais valores encontram-se apresentados na Tabela 3.12.

TABELA 3.12: Concentração máxima de metal pesado no solo e taxa máxima de aplicação anual, permitidas na África do Sul e Comunidade Européia

Metal	Africa do Sul	Comunidade Européia	Africa do Sui	Comunidade Européia
	mg/kg		kg/ha.ano	
Cd	2	1 a 3	0,160	0,150
Co	20	—	0,800	—
Cr	80	—	22,0	—
Cu	100	50 a 140	6,0	12,0
Hg	0,5	1 a 1,5	0,080	0,100
Mo	2,3	—	0,200	—
Ni	15	30 a 75	1,6	3,0
Pb	56	50 a 300	2,0	15,0
Zn	185	150 a 300	22,0	30,0

Fonte: KORENTAJER (1991)

Pela Tabela 3.12 pode-se observar que os valores da África do sul, principalmente, para a taxa de aplicação anual são inferiores aos dos países da Europa, o que demonstra que tais valores foram propostos levando-se em consideração as condições climáticas locais.

A Environmental Protection Agency (EPA) publicou no mês de fevereiro de 1993, no Registro Federal dos Estados Unidos, as novas regulamentações sobre lodo, sendo intitulada como "Padrões para o uso e disposição de lodo". A meta da EPA, com essas novas regulamentações, foi assegurar que o lodo de esgoto fosse usado ou disposto de maneira a proteger a saúde humana e o meio ambiente. Para isso pretende assegurar que o lodo permaneça seguro em qualidade e que as práticas de aplicação e disposição sejam desenvolvidas de maneira segura (SIEGER & HERMANN, 1993).

Esse documento da EPA é dividido em 5 subpartes, as quais estão citadas à seguir:

Subparte A- Termos gerais

Subparte B- Aplicação no solo

Subparte C- Disposição em superfície (aterros somente para lodos, áreas dedicadas à disposição em superfície)

Subparte D- Redução de patógenos e redução da atração de vetores

Subparte E- Incineração

Os prazos determinados pela EPA para as unidades de tratamento tomarem as devidas providências, à fim de atenderem as várias regulamentações de qualidade do lodo, foram: 19/02/94: data máxima para as estações que não necessitaram da construção de novas unidades para atenderem as regulamentações; 19/02/95: data máxima para as estações que necessitaram da construção de novas unidades para atenderem as regulamentações.

Como foi mostrado nos parágrafos anteriores, esse documento da EPA contém uma subparte referente aos patógenos e aos vetores, o que não era comum até o momento, já que o monitoramento do lodo para coliformes fecais e demais patógenos, geralmente, não era praticado. Esta subparte D contém, portanto, as

exigências para limitar os patógenos no lodo, assim como reduzir o contato de vetores com os patógenos do lodo.

Lodo de esgoto não tratado geralmente contém organismos, tais como, certas bactérias, protozoários, vírus e ovos de helmintos, os quais podem causar doenças através do contato direto com humanos. Tais organismos podem também ser disseminados por vetores (ratos, pássaros, moscas e outros animais) que tenham contato com o lodo (FOESS & SIEGER, 1993).

Quanto aos patógenos, foram estabelecidos dois grupos, podendo o lodo ser classificado em classe A ou B. A classe A possui as mais rígidas exigências, permitindo que o lodo enquadrado nessa classe possa ser utilizado em gramados e jardins de residências. Já o lodo enquadrado na classe B é proibido para tais aplicações. Ambos os lodos da classe A e B podem ser aplicados para áreas de agricultura, florestas, e áreas de contato público mas, no entanto, os lodos da classe A podem ser aplicados sem as restrições impostas para os lodos da classe B (FOESS & SIEGER, 1993).

Para um lodo ser classificado como classe A, com relação aos patógenos, tem que atender algumas especificações, estando entre elas por exemplo: conter no máximo 1.000 NMP (número mais provável) de coliformes fecais por grama de resíduo seco, ou 3 NMP de Salmonella/4 gramas de resíduo seco e conter menos do que 1 ovo de helminto/4 gramas de resíduo seco. Para se atender a essas exigências algumas tecnologias são disponíveis, tais como: estabilização alcalina, secagem térmica e compostagem (FOESS & SIEGER, 1993).

Já para ser classificado como classe B, o lodo deve conter uma concentração de coliformes fecais inferior à 2.000.000 NMP/g resíduo seco.

Com relação à redução da atração de vetores, que também é tratada nessa subparte D, o documento cita vários métodos de tratamento de lodo, que permitem atender à redução de patógenos, com suas respectivas exigências. Para alguns dos métodos mais comuns as exigências são as seguintes:

- 1- estabilização alcalina: atingir pH igual a 12 por no mínimo 2 horas e permanecer no pH 11,5 por 22 horas;
- 2- compostagem: atingir temperatura acima de 40°C por no mínimo 14 dias;

- 3- digestão anaeróbia: reduzir os sólidos voláteis no mínimo a 38%;
- 4- digestão aeróbia: reduzir os sólidos voláteis no mínimo a 38%;
- 5- secagem térmica: atingir 75 % de sólidos totais se o lodo primário não estabilizado não estiver presente e 90 % de sólidos totais se o lodo primário não estabilizado estiver presente;
- 6- injeção em subsuperfície: assegurar que nenhuma quantidade significativa de lodo esteja presente na superfície após uma hora da aplicação. Para lodo classe A a injeção deve ocorrer até no máximo 8 horas após a descarga do processo de tratamento para patógeno;
- 7- aplicação em superfície: incorporar o lodo dentro de 6 horas após a aplicação no solo.

Segundo FOESS & SIEGER (1993), a EPA informou que a maior parte das estações de tratamento existentes nos Estados Unidos seriam capazes de atender a essas regulamentações, sem a necessidade de se construir unidades adicionais dentro dessas estações.

Uma outra subparte desse documento da EPA, que é de grande importância por proporcionar o reuso benéfico do lodo, é a subparte B que se refere à aplicação de lodo no solo.

Essa subparte inclui todas as formas de aplicação de lodos no solo para uso benéfico à razões agronômicas, incluindo aplicação em áreas agrícolas; pastagens e outras terras; terras não cultivadas, tais como florestas; áreas de contato público como parques e campos de Golf; áreas degradadas como por exemplo áreas de mineração; gramados e jardins de residências. Nessa subparte são apresentados também os padrões nacionais para concentração de metais pesados e para patógenos, que devem ser obedecidos para a aplicação de lodo no solo (SIEGER & HERMANN, 1993). A Tabela 3.13 apresenta os limites de concentração de metais pesados adotados pela EPA.

TABELA 3.13: Limites de concentração de metais no lodo de esgoto municipal adotados pela EPA, para aplicação no solo.

	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
	Concentrações máximas de poluentes	Limite de carga cumulativa do poluente	Limites de concentração de poluentes	Razão de carga anual do poluente
Poluente	mg/kg	kg/ha	mg/kg	kg/ha-ano
Arsênio	75	41	41	2
Cádmio	85	39	39	1,9
Cromo	3000	3000	1200	150
Cobre	4300	1500	1500	75
Chumbo	840	300	300	15
Mercúrio	57	17	17	0,85
Molibdêni	75	18	18	0,90
o				
Níquel	420	420	420	21
Selênio	100	100	36	5
Zinco	7500	2800	2800	140

Fonte: SIEGER & HERMANN (1993)

Como pode ser observado a Tabela 3.3 encontra-se dividida em quatro colunas de unidades diferentes. A coluna 1 refere-se as concentrações máximas de metais pesados permitidas para a aplicação do lodo no solo, podendo esta aplicação ser feita para florestas, áreas agrícolas, áreas degradadas, áreas de contato público e etc, desde que atendam os limites de carga cumulativa de poluentes apresentados na coluna 2. A coluna 3 apresenta as concentrações de poluentes, abaixo das quais é permitida a aplicação em gramados e em jardins de residências e, finalmente a coluna 4 apresenta a razão de carga anual do poluente que deve ser atendida quando o lodo é comercializado.

A EPA exige também que as pessoas envolvidas em alguma atividade no preparo ou na aplicação do lodo no solo sejam bem instruídas sobre as novas normas para poderem cumprí-las corretamente.

As normas estabelecem portanto, dois níveis de qualidade com respeito às concentrações de metais pesados (Tabela 3.13): concentração máxima de poluentes e concentração de poluentes (presente em lodo de alta qualidade); dois níveis de qualidade com respeito à densidade de patógenos: Classe A e Classe B; e

duas alternativas para se atingir a redução da atração de vetores: tratamento do lodo ou o uso de barreiras físicas (WEF RESIDUALS MANAGEMENT COMMITTEE, 1993).

De acordo com as novas regulamentações da EPA, para o lodo poder ser aplicado no solo, este deve apresentar concentrações de metais abaixo das concentrações máximas permitidas (coluna 1 - Tabela 3.13), se enquadrar na classe B quanto aos patógenos e atender algumas das exigências para a redução da atração de vetores. Razões de carga cumulativa de poluentes são impostas para os lodos que apresentam concentrações próximas aos limites máximos (Tabela 3.13), e não para os lodos que possuem concentrações abaixo dos valores contidos na coluna 3 dessa mesma tabela (WEF RESIDUALS MANAGEMENT COMMITTEE, 1993).

Inúmeras exigências e práticas de manejo são colocadas aos lodos que serão aplicados no solo, variando de acordo com o tipo de aplicação. Lodos aplicados em gramados e nos jardins de residências devem ter as concentrações de metais abaixo dos limites da coluna 3 (Tabela 3.13), estarem enquadrados na classe A, com respeito aos patógenos e atenderem a redução da atração de vetores através do uso de lodo tratado. Lodos para a aplicação em áreas agrícolas e não agrícolas (florestas, áreas degradadas, áreas de contato público, etc.) devem atingir ao mínimo as concentrações máximas de poluentes e a carga de poluente cumulativa, se enquadrar na classe B quanto aos patógenos e atender a uma das exigências para a redução da atração de vetores (WEF RESIDUALS MANAGEMENT COMMITTEE, 1993).

Como informou o WEF RESIDUALS MANAGEMENT COMMITTEE (1993), no documento da EPA estão descritas algumas situações em que a aplicação de lodo é proibida, independentemente das características do lodo. Essas situações são:

- não aplicar em áreas que são cobertas por neve;
- não aplicar a taxas superiores as taxas agronômicas;
- não aplicar em locais onde possam afetar as espécies ou seu habitat;
- não aplicar dentro da distância de 10 metros de cursos d'água.

Entre as várias exigências colocadas no documento, está a necessidade da realização do monitoramento para poluentes, densidade de patógenos e redução de

vetores, à uma frequência mínima, a qual deve ser determinada pelos órgãos competentes. Após dois anos de monitoramento dentro da frequência mínima, as autoridades locais podem permitir que as frequências de monitoramento sejam diminuídas, de acordo com os resultados do estudo.

Tentando-se unir de maneira clara todas as informações referentes à aplicação de lodo no solo, colocadas pela EPA, a CH2M Hill desenvolveu um fluxograma que demonstra resumidamente todos os passos envolvidos na escolha do uso final mais adequado para cada tipo de lodo. Esse fluxograma foi apresentado no trabalho de SIEGER & HERMANN (1993) e encontra-se na Figura 3.1.

Como mostrado anteriormente, o documento da EPA diz respeito também às práticas de disposição de lodo na superfície (aterros somente para lodo) e de incineração de lodo. Tais práticas estão entre as três práticas de manejo de lodo de esgoto municipal, citadas nesse documento, que são: aplicação no solo, disposição em superfície e incineração, e são usadas, normalmente, quando o lodo não atinge as características mínimas exigidas para a aplicação no solo (SIGMUND & SIEGER, 1993).

MATTHEWS (1992), em seu trabalho sobre disposição de lodo, faz algumas previsões sobre as tendências futuras da disposição de lodo no Reino Unido e na Europa. No Reino Unido, provavelmente, haverá um aumento de 30 a 50 % na produção de lodo, principalmente quando a disposição no mar for proibida. Os projetos indicam que as vias preferidas de disposição são o uso agrícola e a incineração.

O autor comenta que é possível que os processos de tratamento de esgotos com menor produção de lodo devam se tornar mais favorecidos, embora, atualmente, estes sejam considerados muito caros para a operação, não sendo muito utilizados. Certamente uma nova filosofia nos processos de tratamento de esgotos está se desenvolvendo, visando atingir a melhor qualidade, a uma mínima quantidade de lodo.

Quanto as indústrias, o autor comenta que haverá aumento no controle sobre os efluentes industriais descarregados para a rede de esgotos e, que também é

inevitável que haverá pressão para o uso de tecnologias limpas, as quais geram lodos de melhor qualidade.

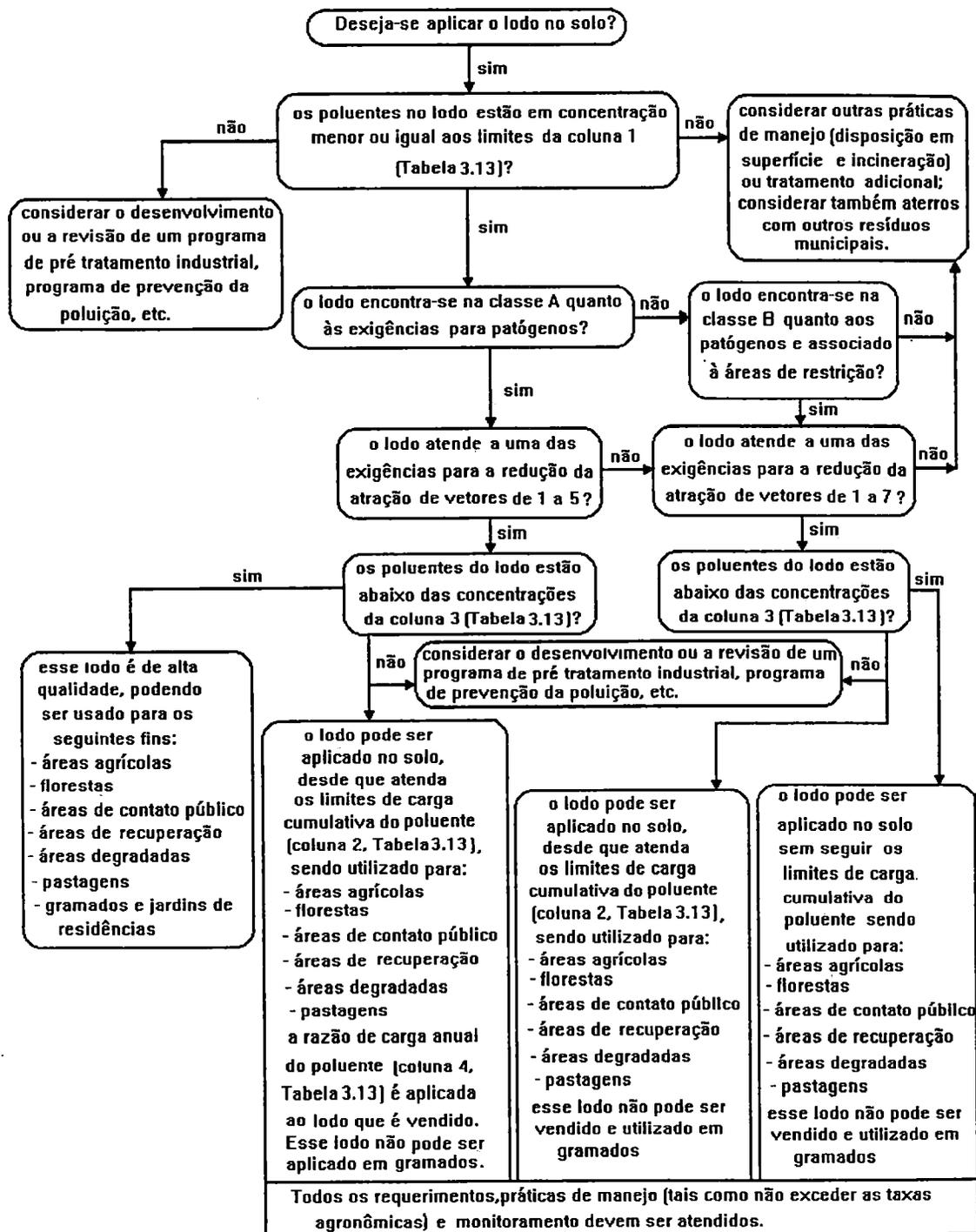


FIGURA 3.1: Fluxograma simplificado dos passos para a aplicação de lodo de esgoto no solo, determinados pela EPA (Fonte: SIEGER & HERMANN, 1993)

4- METODOLOGIA

4.1- Introdução:

Com a finalidade de se realizar a caracterização de lodos gerados em sistemas de tratamento de esgotos, principalmente, no que se refere aos metais pesados e observar a remoção desses metais em alguns sistemas de tratamento, bem como a sua remoção nas diferentes unidades de tais sistemas, realizou-se uma série de coletas de amostras em dois sistemas de tratamento.

No desenvolvimento do presente trabalho, os sistemas de tratamento estudados foram: a) Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri, pertencente à Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - SABESP, localizada no município de Barueri-SP; b) Reator compartimentado anaeróbio, instalado no Departamento de Hidráulica e Saneamento, da Escola de Engenharia de São Carlos-USP.

Nos sistemas estudados, coletou-se amostras do esgoto bruto, do efluente de cada unidade, do efluente final do sistema e amostras dos lodos gerados no tratamento. Todas as amostras coletadas foram caracterizadas quanto aos metais pesados: cádmio, cromo, cobre, ferro, manganês, níquel, chumbo e zinco. Além dos metais, outros parâmetros foram também determinados, estando entre eles os seguintes: pH, alcalinidade; sólidos totais e sólidos suspensos, fixos e voláteis; DQO (demanda química de oxigênio), fósforo, nitrogênio total e nitrogênio amoniacal.

Para facilitar a explanação desse capítulo, os sistemas de tratamento estudados são descritos em itens diferentes, apresentando todas as informações importantes referentes a esses sistemas. No item 4.4 é apresentado todo o procedimento analítico empregado nas amostras coletadas em ambos os sistemas.

4.2- Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri

4.2.1- Considerações gerais

Essa estação, conforme citada, pertence à SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo), sendo denominada pela sigla ETE BARUERI, localizando-se no município de Barueri-SP, à margem esquerda do rio Tietê.

A implantação da ETE BARUERI faz parte do Plano Diretor de Esgotos para a Região Metropolitana de São Paulo, aprovado em 1977. Sua construção foi programada em módulos e a operação de seu primeiro módulo iniciou-se em 1988, com vazão média de $3,5 \text{ m}^3/\text{s}$.

O esgoto afluyente, chega à ETE BARUERI através do Interceptor III-6, que possui 12,4 km de extensão e 4,5 m de diâmetro. Nessa estação o tratamento biológico do esgoto ocorre pelo processo de lodos ativados. A vazão afluyente à estação e o tempo de detenção hidráulica total são de aproximadamente $5 \text{ m}^3/\text{s}$ e 11 horas, respectivamente.

A ETE BARUERI é subdividida em 9 áreas de operação, estando as características básicas dessas áreas descritas sucintamente à seguir, de acordo com as informações fornecidas por SÃO PAULO-SABESP.

4.2.2- Descrição das áreas de operação da ETE BARUERI

Área 1- Poço distribuidor e elevatória: o esgoto chega à ETE BARUERI através do Interceptor Tietê-Oeste-Margem Sul (III-6); instalado cerca de 30 metros de profundidade, que encaminha o fluxo ao poço distribuidor, de onde, por bombeamento é recalcado até o canal afluyente as grades mecanizadas.

Área 2- Grades mecanizadas, caixas de areia e tanques de pré-aeração: as grades mecanizadas recebem o esgoto bombeado através de canais cobertos e aerados, com o intuito de evitar problemas de odores e sedimentação de sólidos em suspensão. Essa unidade é constituída por barras fixadas em posição inclinada e espaçadas de 1 polegada (25,4 mm) entre si, com a função de remover o material grosseiro presente no esgoto. Posteriormente o esgoto passa por duas caixas de areia aeradas, designadas a remover os sólidos suspensos de elevado peso específico e baixo teor de matéria orgânica. De maneira semelhante aos canais afluentes as grades, as caixas de areia são providas de cobertura, de modo a conter a dissipação de odores. Nesse sistema foram instalados tanques de pré-aeração, após as caixas de areia, no sentido de controlar odores, devido ao longo tempo de trajeto do esgoto até a estação.

Área 3- Decantadores primários: a remoção da maior parte dos sólidos em suspensão é realizada em 4 unidades de decantação primária de forma retangular, com 95 metros de comprimento, 18 metros de largura e 3,5 metros de altura útil. O tempo de detenção hidráulica nessas unidades de tratamento primário é de aproximadamente 2,3h. O material sedimentado e a espuma são encaminhados para a cabeceira dos tanques, através de pontes removedoras de funcionamento contínuo, e conduzidos, por conjuntos elevatórios, ao tratamento de lodo (Área 6).

Área 4- Tanques de aeração: o esgoto decantado é conduzido a 4 tanques de forma retangular com 130 m de comprimento, 25 m de largura e 6 m de altura útil, com tempo de detenção hidráulica próximo de 3,5 horas. Nessas unidades a biomassa, composta por bactérias, fungos e protozoários, promove a decomposição aeróbica de matéria orgânica remanescente do tratamento primário. Junto ao fundo, uma malha de 8.500 difusores de bolha fina promove a aeração do fluido. Os tanques em utilização foram projetados para serem operados exclusivamente pelo sistema de mistura completa.

Área 5- Decantadores secundários: a separação da massa biológica produzida nos tanques de aeração se realiza em clarificadores circulares com diâmetro interno de 46m e 4m de profundidade, com tempo de detenção hidráulica de aproximadamente 4,9 horas. A extração de lodo do fundo se dá por dispositivos de sucção (por gradiente hidráulico), sistema esse que permite a retirada do lodo ao longo de todo o fundo do decantador, reduzindo os riscos de anaerobiose. O lodo assim recolhido é encaminhado as elevatórias de lodo ativado, sendo recirculado, em parte, para o tanque de aeração e, o excesso, para os adensadores por gravidade. O descarte do lodo em excesso pode ser feito através de derivação da linha de retorno ou diretamente do "mixed liquor"(descarte hidráulico) Quando se utiliza a primeira forma de descarte, o lodo é conduzido para o tratamento da fase sólida por bombeamento em conjuntos elevatórios, especialmente destinados a esse fim (elevatória de excesso de lodo). Por outro lado, quando se utiliza o descarte hidráulico (via "mixed liquor"), o lodo é recirculado por gravidade para o início do tratamento.

Área 6- Adensadores por gravidade, digestores e gasômetro: o lodo primário é enviado para os adensadores por gravidade. A estação possui 4 adensadores circulares de diâmetro interno de 29 m e lâmina d'água de 3,5 m. O lodo adensado é então, estabilizado em 4 digestores de cobertura fixa e volume útil de 10.492 m³. O gás resultante da decomposição anaeróbia é encaminhado para o gasômetro e daí para os queimadores.

Áreas 7 e 8- Supervisão de controle: Compreendem as áreas de controle operacional da ETE, localizadas no edifício administrativo.

Área 9- Desidratação e condicionamento químico do lodo digerido: o lodo digerido se caracteriza por apresentar baixa concentração de sólidos (cerca de 4%), tornando-se necessário passar por processo de desidratação, de modo a reduzir o volume de transporte até seu destino final (atualmente aterro sanitário). O lodo é enviado por bombeamento ou gravidade para o tanque de acumulação e daí, através de bombas

parafuso, para as câmaras de floculação, onde são adicionados, em dosagens adequadas, cal e cloreto férrico. O lodo já adicionado segue para um tanque, de onde é bombeado por 6 unidades de alta pressão para 3 filtros-prensa com 150 placas cada. O lodo desidratado é transportado em correias para o pátio.

As Figuras 4.1 e 4.2 mostradas à seguir, apresentam os esquemas de representação da ETE BARUERI.

4.2.3- Coleta de amostras

Para facilitar a visualização dos pontos de coleta de amostras nessa estação, elaborou-se uma representação esquemática bem resumida, que é apresentada na figura 4.3.

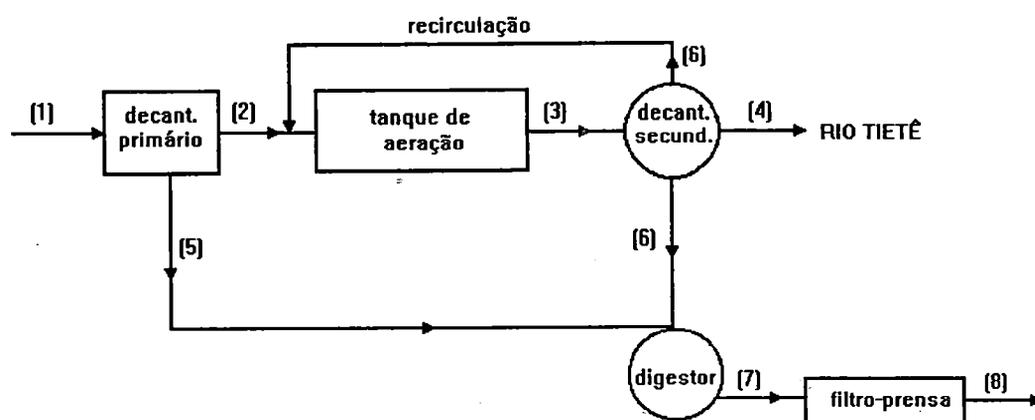
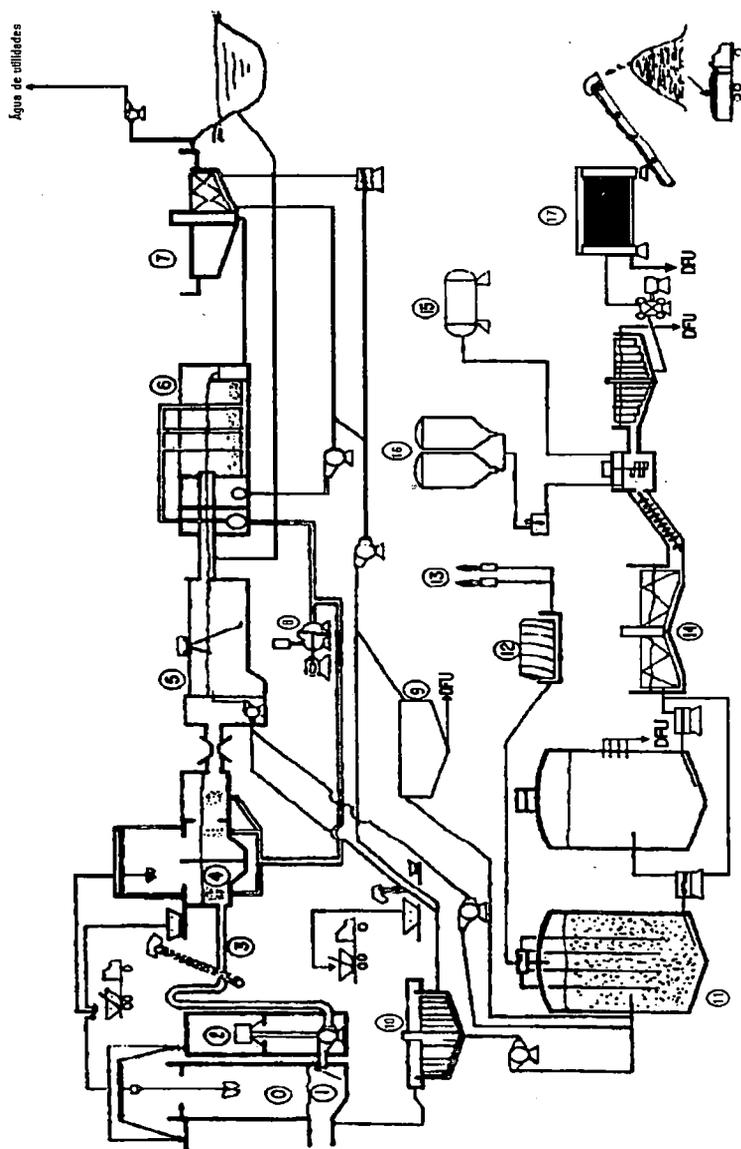


FIGURA 4.3- Esquema da ETE BARUERI com seus pontos de coleta

Durante o estudo dessa estação, foram realizadas 3 campanhas de coleta de amostras, incluindo todos os pontos citados na Figura 4.3. Tais campanhas foram realizadas nos meses de outubro, novembro e dezembro de 1994, com duração de 24 horas, iniciando-se às 7 horas da manhã e estendendo-se até às 7 horas da manhã do dia seguinte. As coletas de amostras foram realizadas pelos próprios funcionários da ETE BARUERI, responsáveis por essa atividade dentro da estação. Na Tabela 4.1 encontram-se as informações referentes as coletas e aos pontos de coleta de amostras.



Legenda dos pontos: 0- ponto de distribuição, 1- grade grosseira, 2- estação elevatória de esgoto bruto, 3- grade mecanizada média, 4- caixa de areia aerada, 5- decantador primário, 6- tanque de aeração, 7- decantador secundário, 8- compressores, 9- adensadores por flotação, 10- adensadores por gravidade, 11- digestor anaeróbio, 12- gasômetro, 13- queimadores de gás, 14- tanque de estocagem de lodo, 15- sistema de estocagem e dosagem de cloreto férrico, 16- sistema de dosagem e extinção de cal viva, 17- filtro prensa.

FIGURA 4.1: Fluxograma simplificado da ETE BARUERI (Fonte: ETE BARUERI)

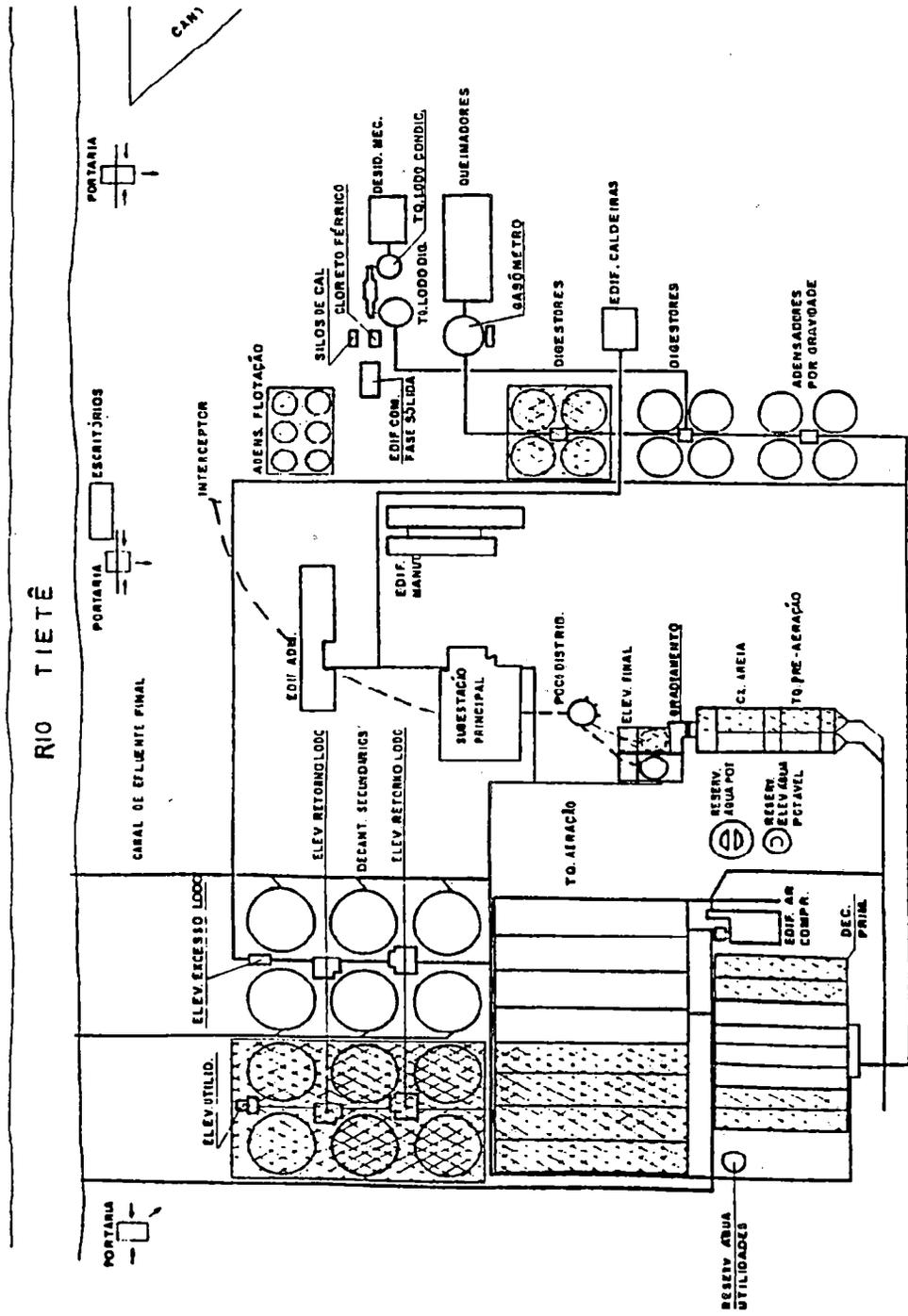


FIGURA 4.2: Esquema geral da ETE BARUERI (Fonte: SÃO PAULO-SABESP)

TABELA 4.1: Descrição dos pontos de coleta de amostras na ETE BARUERI

Ponto de coleta	Descrição	Tipo de amostra	Intervalo entre as amostragens
ponto 1	esgoto afluente, coletado após grade e caixa de areia	composta	2 h
ponto 2	efluente do decantador primário	composta	2 h
ponto 3	mistura líquida do tanque de aeração	composta	2 h
ponto 4	efluente final	composta	2 h
ponto 5	lodo primário	composta	2 h
ponto 6	lodo secundário	composta	2 h
ponto 7	lodo digerido	composta	6 h
ponto 8	lodo desidratado	simples	1 coleta (durante a madrugada)

No item 4.4 estão enumeradas as análises realizadas nas amostras coletadas nessa estação de tratamento.

4.3- Reator compartimentado anaeróbio

4.3.1- Considerações gerais

O Reator compartimentado anaeróbio, instalado no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, constituiu o segundo sistema de tratamento estudado no presente trabalho.

POVINELLI (1994), em pesquisa utilizando esse reator, em que estudou a sua partida e a hidrodinâmica, apresenta uma descrição detalhada das unidades constituintes de tal sistema, cujo resumo consta, à seguir: o Reator compartimentado anaeróbio é subdividido em 4 câmaras, separadas entre si por divisões verticais de compensado naval tratado, denominadas de chicanas. As câmaras estão interligadas por tubulações que distribuem o líquido de uma câmara para outra, promovendo movimentos ascendentes e descendentes dentro do reator, atravessando regiões com elevadas concentrações de microrganismos ativos, localizadas junto ao fundo.

Cada câmara funciona como um reator, e o efluente de uma serve como o afluente da outra subsequente.

A quarta e última câmara, apresenta leito grosseiro de pedregulho, composto de 3 camadas de diferentes granulometrias, de 10cm cada uma. Do fundo para o topo, as camadas do leito de pedregulho são:

1ª camada- pedregulho 15,9 a 19,1 mm

2ª camada- pedregulho 6,35 a 9,52 mm

3ª camada- pedregulho 2,38 a 4,76 mm

O reator é alimentado com esgoto sanitário proveniente da rede pública, que é submetido a gradeamento preliminar. O volume total do reator é de aproximadamente 11 m³, estando este volume dividido entre as câmaras, da seguinte maneira:

1ª câmara: 3,8 m³

2ª câmara: 2,9m³

3ª câmara: 2,7 m³

filtro: 1 m³

A Figura 4.4, elaborada por POVINELLI (1994), apresenta o esquema do Reator compartimentado anaeróbio.

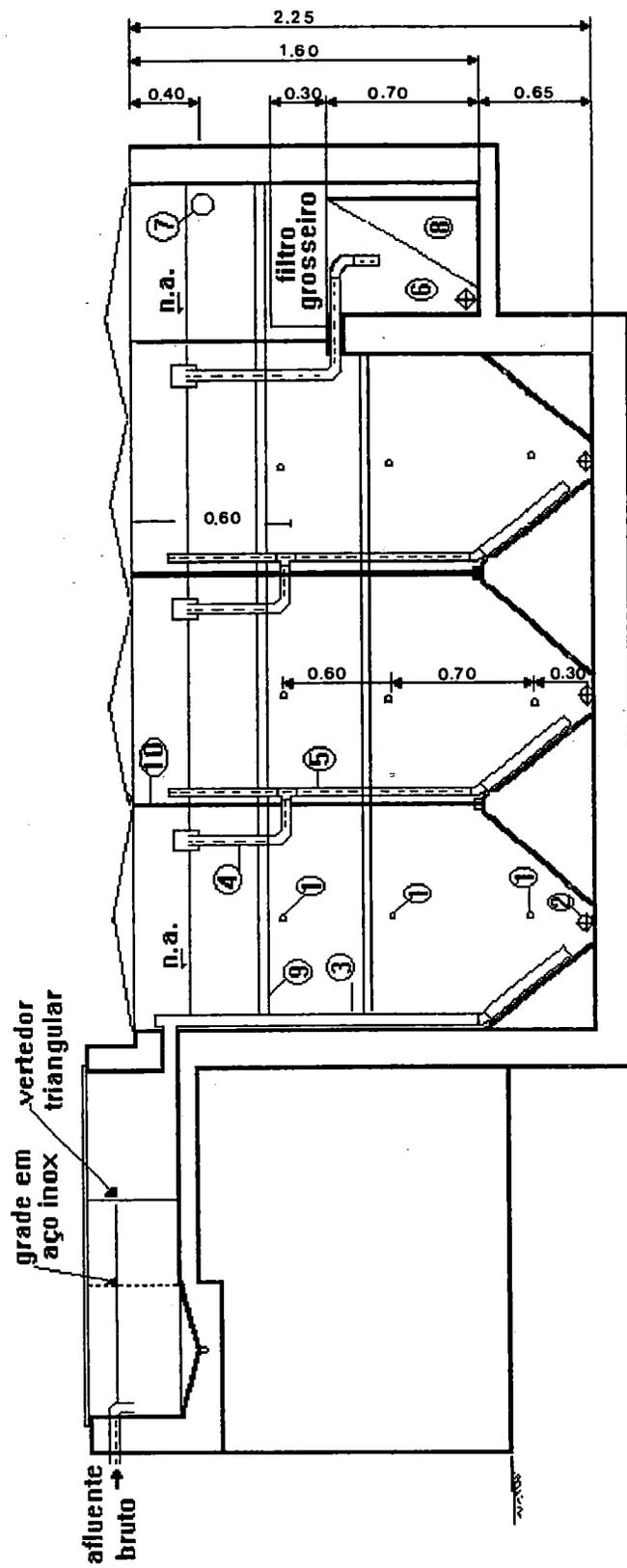
4.3.2- Coleta de amostras

No referido reator foram coletadas amostras do esgoto afluente, dos efluentes das câmaras e dos lodos gerados nas 3 primeiras câmaras, resultando em oito pontos de coleta de amostras. Durante o estudo realizaram-se 3 campanhas de coleta de amostras nos meses de agosto, setembro e outubro de 1994.

A Tabela 4.2 apresenta a descrição dos pontos de coleta do reator.

As amostras dos efluentes da 1ª, 2ª e 3ª câmara foram coletadas a, aproximadamente, 180cm do fundo do reator, durante período de 8 horas, compostas com amostras coletadas de 1 em 1 hora. Já as amostras de lodo foram coletadas a 10cm do fundo.

O tempo de detenção hidráulica do reator, durante o estudo foi de 8 horas, com vazão média de aproximadamente 0,38 l/s.



- 1- Pontos de coleta de amostra (ϕ 3/4")
- 2- Saída de fundo (ϕ 2")
- 3- Tubulação em PVC de distribuição de efluente bruto (ϕ 3")
- 4- Dispositivo de coleta do efluente tratado, em PVC
- 5- Tubulação em PVC de distribuição do efluente tratado (ϕ 2")
- 6- Tubulação em PVC
- 7- Tubulação em PVC de coleta do efluente tratado (3")
- 8- Placa de madeira (compensado manual)
- 9- Travamento em caibro de (5x5 mm)
- 10- Placa de compensado naval, de 20 mm de espessura

FIGURA 4.4: Esquema (em corte) do Reator compartimentado anaeróbio (POVINELLI, 1994)

TABELA 4.2: Descrição dos pontos de coleta de amostras no Reator
compartimentado anaeróbio

Ponto de coleta	Descrição	Tipo de amostra
ponto 1	esgoto afluyente, após tratamento primário	composta
ponto 2	efluente da 1 ^a câmara	composta
ponto 3	efluente da 2 ^a câmara	composta
ponto 4	efluente da 3 ^a câmara	composta
ponto 5	efluente do filtro ou efluente final	composta
ponto 6	lodo da 1 ^a câmara	simples
ponto 7	lodo da 2 ^a câmara	simples
ponto 8	lodo da 3 ^a câmara	simples

As informações referentes as análises realizadas nas amostras coletadas no reator são apresentadas no ítem 4.4.

4.4- Procedimento analítico

De acordo com as informações dadas nos ítems anteriores, em ambos os sistemas estudados coletaram-se amostras da fase líquida e dos lodos.

Após as coletas as amostras foram preservadas, segundo técnicas recomendadas pela CETESB (1987), com o intuito de manterem suas características representativas até o momento das análises.

Todas as análises foram realizadas no laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, com exceção da digestão nítrico-perclórica das amostras para a determinação da concentração de metais, que foram realizadas no laboratório da EMBRAPA - Fazenda Canchim, localizada em São Carlos-SP.

As amostras da fase líquida, que correspondem aos pontos 1, 2, 3 e 4 da ETE BARUERI e aos pontos 1, 2, 3, 4 e 5 do Reator compartimentado anaeróbio, foram analisadas quanto a vários parâmetros, estando alguns deles enumerados na Tabela 4.3, juntamente com a técnica de preservação e o método de análise utilizado.

Os métodos de análise citados na Tabela 4.3 encontram-se descritos no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater da American Public Health Association - APHA, American Water Association -AWWA e Water Pollution Control Federation - WPCF (1992).

TABELA 4.3: Parâmetros analisados, técnicas de preservação e métodos de análise das amostras da fase líquida

Parâmetro	Método de preservação	Método de análise
pH	—	potenciométrico
alcalinidade	R	titulométrico
sólidos totais(fixos e voláteis)	R	gravimétrico
sólidos suspensos(fixos e voláteis)	R	gravimétrico
DQO	H ₂ SO ₄ conc. até pH < 2;R	colorimétrico
fósforo total	H ₂ SO ₄ conc. até pH < 2; R	colorimétrico
nitrogênio(total e amoniacal)	H ₂ SO ₄ conc. até pH < 2; R	titulométrico

R: refrigerar a 4°C

Além desses parâmetros foram também determinadas as concentrações de Ca, Mg, S, K e dos metais pesados Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, sendo essas amostras preservadas com ácido nítrico concentrado até pH menor que 2, de acordo com CETESB (1987). Tais parâmetros foram determinados após a digestão das amostras com ácido nítrico e perclórico.

Nas amostras de lodo da ETE BARUERI e do Reator compartimentado anaeróbio (pontos 5, 6, 7 e 8 e pontos 6, 7 e 8, respectivamente) diversos parâmetros foram também determinados.

Pelo fato de o lodo mostrar-se como um material heterogêneo, realizou-se a secagem das amostras de lodo antes da execução de certas análises. McNICOL & BECKETT (1989), em estudo da distribuição de metais pesados entre os principais componentes do lodo de esgoto digerido e STOVER et al. (1976) secaram suas amostras de lodo antes da determinação de alguns parâmetros.

Essas amostras foram secas em estufa a 105°C e posteriormente maceradas em almofariz de porcelana até atingirem homogeneização adequada.

Nas determinações de pH e sólidos, as amostras de lodo foram utilizadas no seu estado natural, já para a determinação dos parâmetros DQO, fósforo, potássio, enxofre e os metais pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn), utilizou-se o lodo sêco.

Para a obtenção dos sólidos suspensos as amostras de lodo foram centrifugadas por 15 minutos à 4.000 rpm, numa centrifuga da marca FANEM modelo 204-NR.

A determinação de DQO nas amostras de lodo foi realizada de acordo com a metodologia descrita por GOMES (1989): em um becker com 1g de lodo sêco adicionam-se 20 ml de H₂SO₄ concentrado e 5 ml de água destilada, mexendo com bastão de vidro até que a reação diminua (esfrie). Em seguida passa-se essa mistura para balão de 250 ml, completando o volume com água destilada e filtrando-se à seguir. O líquido filtrado se constitui na amostra líquida que será então digerida, segundo o método utilizado na determinação de DQO nas amostras da fase líquida. Após os devidos cálculos a DQO do lodo é expressa em mg DQO/kg de lodo sêco.

Para as determinações dos metais pesados e de Ca, Mg, K, S e P (somente para o lodo), as amostras da fase líquida e dos lodos, de ambos os sistemas estudados, foram digeridas via digestão ácida à quente, com ácido nítrico e perclórico, segundo a metodologia descrita por MALAVOLTA et al. (1989). A digestão nítrico-perclórica é utilizada para a digestão de diversos materiais, demonstrando-se muito eficiente. STOVER et al. (1976) digeriu suas amostras de lodo digerido através dessa digestão, KIEHL & PORTA (1980) recomendam esse método de digestão para amostras de lixo e composto orgânico e SOMMERS & NELSON (1972) recomendam para a digestão de solos orgânicos. STANDARD

Antes de se iniciar a digestão para a determinação de metais, houve a necessidade de se promover a concentração das amostras da fase líquida da ETE BARUERI e do Reator compartimentado anaeróbio. Todas as amostras foram evaporadas à partir do volume de 500 ml, em banho de areia à temperatura de aproximadamente 75°C, para assegurar que os metais pudessem ser detectados nos

extratos digeridos. Como a digestão utiliza um pequeno volume de amostra (5ml), quando esta era realizada sem a prévia evaporação, muitos metais pesados não eram detectados.

A digestão foi procedida em bloco digestor de 40 provas com tubos de 100ml da Quimis, passando-se 5ml de amostra líquida ou no caso do lodo 0,25 g de amostra para o tubo de digestão e adicionando-se 6 ml de uma mistura de ácido nítrico e perclórico na proporção 2:1 (v/v). A temperatura do bloco digestor era aumentada gradativamente até atingir 160°C e mantida nessa temperatura até o volume ser reduzido pela metade. À seguir a temperatura foi aumentada para 210°C e mantida até se obterem fumos brancos de HClO_4 e o extrato apresentar-se incolor. Após o esfriamento as amostras foram filtradas em filtro 0,45 μm , Schleicher e Scull ME 25 Ø 47mm, e transferidas para balão volumétrico de 25 ml com água deionizada. Todas essas amostras foram trabalhadas em duplicatas.

O material em contato com amostras utilizadas para a determinação de metal foi limpo com HCl 2N e enxaguado com água deionizada, de acordo com as instruções contidas no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1992).

Feita a digestão, todas as amostras digeridas, tanto as da fase líquida como as de lodo, foram utilizadas para a determinação dos parâmetros citados, segundo os seguintes métodos:

- metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn): determinação por espectrofotometria de absorção atômica (leitura direta do extrato).
- cálcio e magnésio: espectrofotometria de absorção atômica
- potássio: fotometria de chama
- fósforo: colorimétrico
- enxofre: turbidimétrico

Observação: as metodologias para cálcio, magnésio, potássio, fósforo e enxofre são descritas por MALAVOLTA et al. (1989).

Para as amostras da fase líquida os resultados desses parâmetros são expressos em mg/l e para as amostras de lodo são expressos em mg/kg de lodo seco.

←

OK!

←

O espectrofotômetro de absorção atômica utilizado foi um do tipo AA-275, apresentando como limite de detecção de metais as concentrações mostradas na Tabela 4.4.

TABELA 4.4: Limites de detecção de metais no espectrofotômetro (mg/l)

Metal	Limite de detecção
Ca	0,0005
Cd	0,0006
Cr	0,005
Cu	0,003
Fe	0,005
Mg	0,0003
Mn	0,003
Ni	0,008
Pb	0,02
Zn	0,002

Nas amostras de lodo sêco realizou-se também análise de difração de RaioX, com o intuito de se obter uma caracterização mais completa dessas amostras. A técnica de difração de RaioX é caracterizada por um campo elétrico de ondas eletromagnéticas exercendo influência sobre os elétrons de um átomo, que passam a vibrar com frequência idêntica a das ondas eletromagnéticas, que neste caso são os raiosX. Tais análises foram realizadas no Departamento de Física da Escola de Engenharia de São Carlos-USP.

Com a torta da ETE BARUERI (ponto 8) foram realizados ensaios de lixiviação e solubilização, segundo NBR 10.005 e 10.006, respectivamente. A lixiviação, realizada segundo o procedimento descrito na NBR 10.005, tem por objetivo observar se o resíduo é classificado como resíduo perigoso (classe I) ou não. No extrato obtido nesse teste são determinados alguns parâmetros e, posteriormente, de posse desses resultados compara-se com os valores presentes na listagem nº 7 da NBR 10.004, que contém o limite máximo de concentração no extrato obtido no teste de lixiviação. Se algum dos parâmetros determinados apresentar concentração superior à concentração limite, o resíduo é, então, classificado como resíduo da classe I (perigoso), se isso não ocorrer o resíduo não é classificado como um resíduo perigoso.

O teste de solubilização, realizado segundo o procedimento descrito na NBR 10.006, fixa as condições exigíveis para diferenciar os resíduos da classe II (não-inertes) e classe III (inertes), sendo aplicado somente para resíduos no estado físico sólido. Se o extrato obtido no teste apresentar qualquer uma das substâncias contidas na listagem nº 8 da NBR 10.004 a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, o resíduo é classificado como resíduo não-inerte (classe II).

Na amostra do afluente da ETE BARUERI foram realizados testes, nos quais elevou-se o pH da amostra até 8,0 com cal, com o intuito de se avaliar a remoção de metais na sedimentação primária quando o pH do afluente era elevado ou não, com cal. As amostras, após a adição de cal, foram agitadas por 20 minutos (50 rpm) e então deixadas em repouso por um tempo igual ao θ_h do decantador primário da ETE BARUERI. Nestes testes trabalhou-se com amostra testemunha, a qual também ficou em repouso pelo mesmo tempo.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelo fato de o presente trabalho abordar vários pontos dentro da questão dos metais pesados nas estações de tratamento de esgotos e nos lodos gerados e, também pelo fato de estudar dois sistemas diferentes, optou-se por apresentar os resultados obtidos juntamente com a discussão dos mesmos, com o intuito de facilitar a elaboração do texto e a compreensão do leitor.

5.1- Remoção de metais nas unidades de tratamento da ETE BARUERI

Na Tabela 5.1 encontra-se o resumo dos dados operacionais da ETE BARUERI. Tais dados foram fornecidos pelo departamento responsável pela operação da ETE BARUERI, e representam a média dos valores dos dias em que foram realizadas as coletas de amostras.

As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam os resultados médios de concentração nos diversos pontos da estação e de remoção nos tratamentos primário, secundário e total, para todos os parâmetros determinados nas amostras coletadas na ETE BARUERI.

Com a finalidade de se facilitar a visualização do caminamento dos metais pesados na estação elaborou-se gráficos que demonstram, para todos os metais estudados, as concentrações e as remoções em cada coleta.

TABELA 5.1: Resumo dos dados operacionais da ETE BARUERI

Vazão afluyente (Q) m ³ /s	4,7
Decantador primário	
θh (h)	2,23
taxa de aplicação superficial (m ³ /m ² .dia)	37,9
Tanque de aeração	
θh (h)	3,9
θc (dias)	5,3
concentração SSTML (mg/l)	2631
pH	7,0
IVL (ml/g)	115
Decantador secundário	
θh (h)	4,63
taxa de aplicação superficial (m ³ /m ² .dia)	21,27
taxa de aplicação de sólidos (kg/m ² .dia)	88,48

Fonte: Departamento de operação da ETE BARUERI

TABELA 5.2: Valores médios de alguns parâmetros determinados na ETE BARUERI

variáveis	Concentração			Remoção		
	mg/l			%		
	afluyente	efluente primário	efluente final	tratamento primário	tratamento secundário	tratamento total
DQO	1231	281	50	77,2	82,2	95,9
N total	58,0	28,0	9,7	52,0	65,3	83,3
N amoniacal	24,7	19	4,7	23,1	75,5	81,1
P total	12,0	5,3	2,3	56,6	43,4	80,8
K	17,2	11,7	12,9	32,0	-10,3	25,0
Ca	305,0	250,9	246,1	17,8	1,9	19,3
Mg	47,6	35,9	32,7	24,6	8,9	31,3
S	18,4	8,2	9,9	55,5	-20,9	46,3

TABELA 5.3: Valores médios de concentração e remoção para cada metal e para os SST na ETE BARUERI

variáveis	Concentração			Remoção		
	mg/l			%		
	afluente	efluente 1ário	efluente final	tratamento 1ário	tratamento 2ário	tratamento total
Cd	0,0147	0,0013	0,0017	91,2	-30,0	88,4
Cr	1,5290	0,2360	0,0640	84,6	72,9	95,8
Cu	1,1227	0,1557	0,2633	78,8	-69,0	76,5
Fe	17,8460	2,3750	0,3277	86,7	86,2	98,1
Mn	0,1920	0,0860	0,0630	55,2	26,7	67,2
Ni	0,4120	0,0707	0,0707	82,8	0	82,8
Pb	0,1963	0,0317	0,0273	83,8	13,9	86,1
Zn	1,1960	0,1733	0,0893	85,5	48,5	92,5
SST	972	125	18	87,1	85,9	98,2

Como informado no item 4.2.3, foram realizadas três campanhas de coleta de amostras nessa estação. As coletas de números 1, 2 e 3 referidas nas legendas dos gráficos de número 5.1 a 5.18, correspondem às coletas realizadas em tal sistema.

Nos gráficos em que constam a concentração dos metais, são colocadas as concentrações em mg/l no esgoto bruto (afluente da estação), no efluente do decantador primário (efluente primário) e no efluente final (efluente da estação); encontradas nas três coletas realizadas nesse sistema. Na legenda de tais gráficos aparece, além das coletas o valor da concentração média, que corresponde à média das concentrações das três coletas em cada ponto.

Os gráficos que constam da remoção dos metais na estação apresentam a remoção obtida no tratamento primário, correspondente à remoção alcançada no decantador primário, a remoção no tratamento secundário que se refere à remoção alcançada no tratamento biológico (lodos ativados) e também a remoção total na estação, resultante do tratamento completo (primário e secundário). As

remoções estão expressas em porcentagem. Em tais gráficos as legendas contém, além da remoção em cada uma das três coletas a remoção média, alcançada em cada tipo de tratamento.

Entre os gráficos que apresentam as concentrações e remoções dos metais pesados na ETE BARUERI, encontram-se também os gráficos relacionados à concentração e remoção dos sólidos suspensos totais (SST) nas unidades dessa estação.

À seguir encontram-se esses gráficos, referidos nos parágrafos anteriores, os quais foram construídos com os dados contidos nas Tabelas A.1 a A.9.

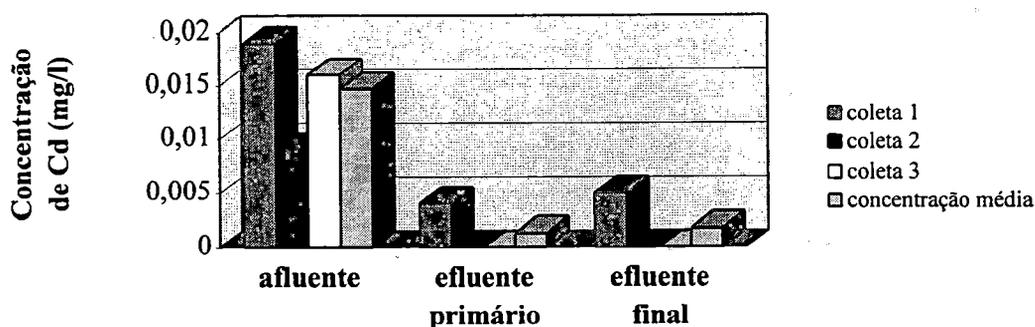


FIGURA 5.1: Concentração de cádmio no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

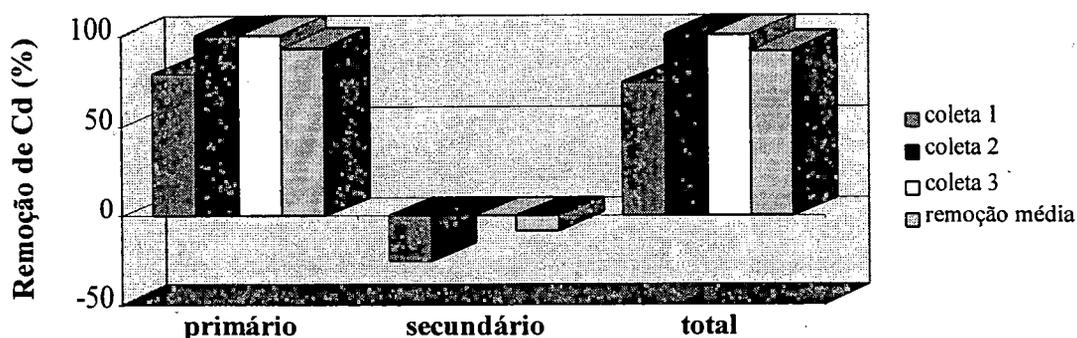


FIGURA 5.2: Remoção de cádmio nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

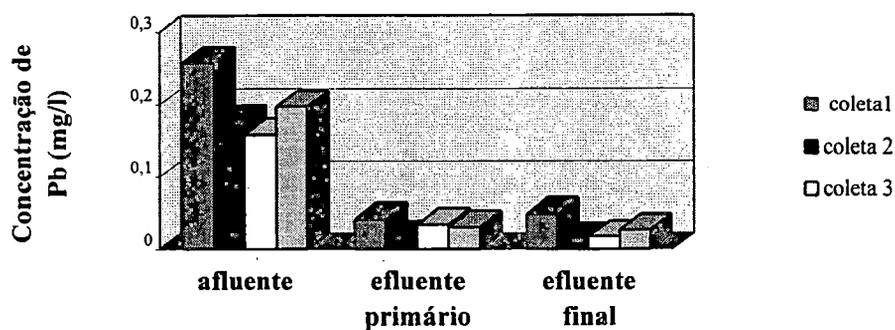


FIGURA 5.3: Concentração de chumbo no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

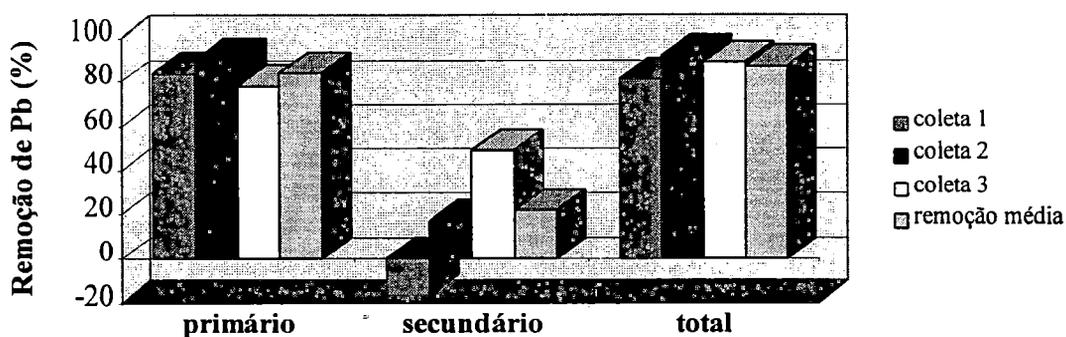


FIGURA 5.4: Remoção de chumbo nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

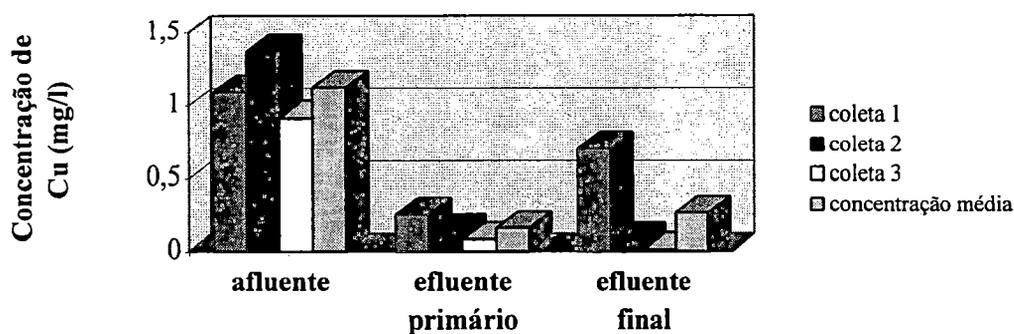


FIGURA 5.5: Concentração de cobre no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

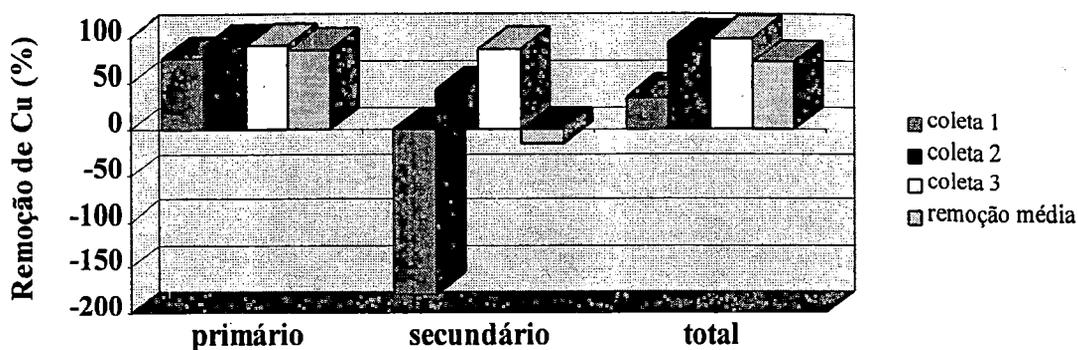


FIGURA 5.6: Remoção de cobre nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

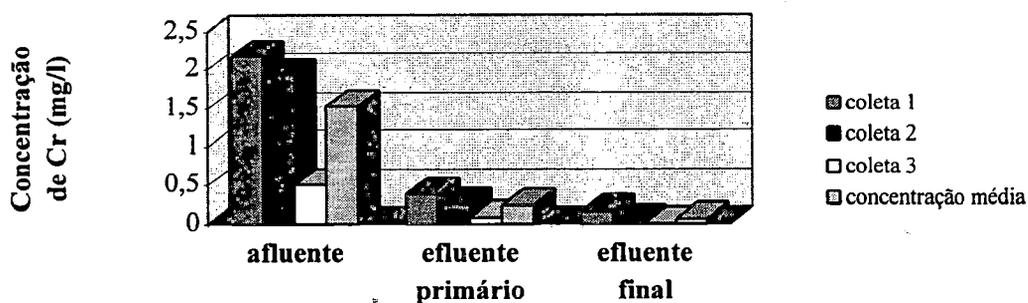


FIGURA 5.7: Concentração de cromo no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

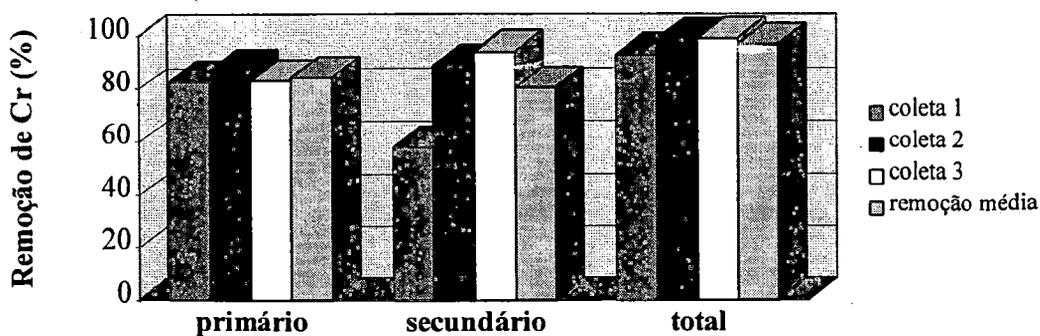


FIGURA 5.8: Remoção de cromo nos tratamentos primário, secundário e total na ETE BARUERI

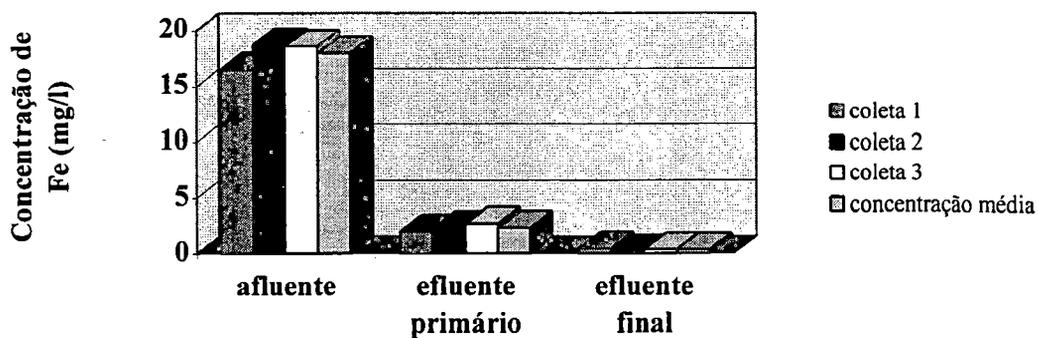


FIGURA 5.9: Concentração de ferro no afluente, efluente primário e efluente final nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

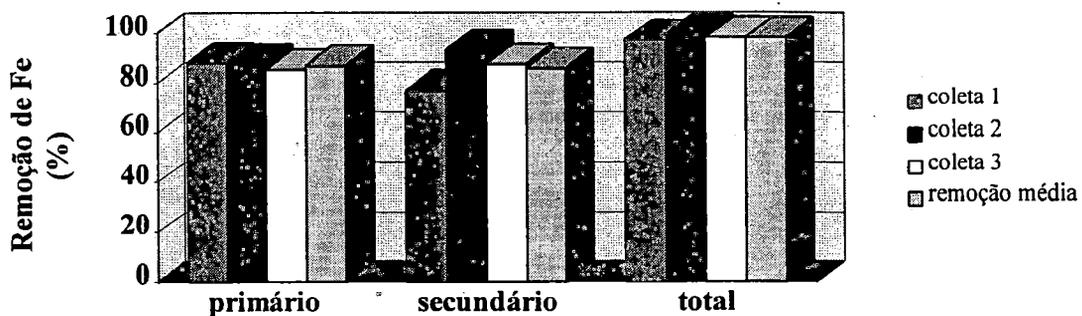


FIGURA 5.10: Remoção de ferro nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

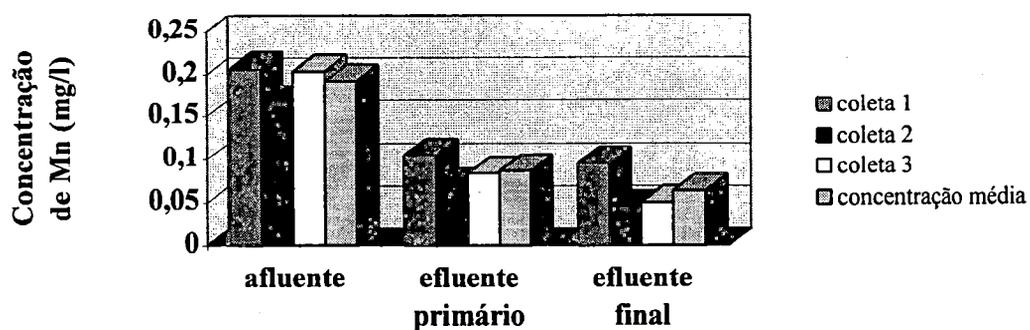


FIGURA 5.11: Concentração de manganês no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

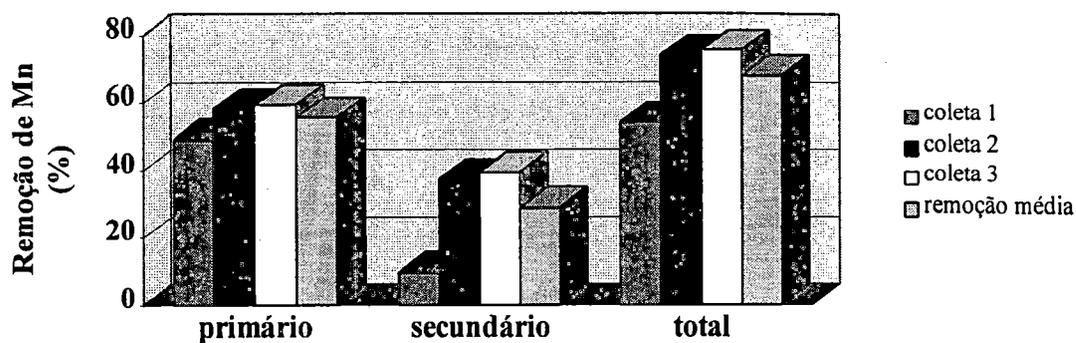


FIGURA 5.12: Remoção de manganês nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

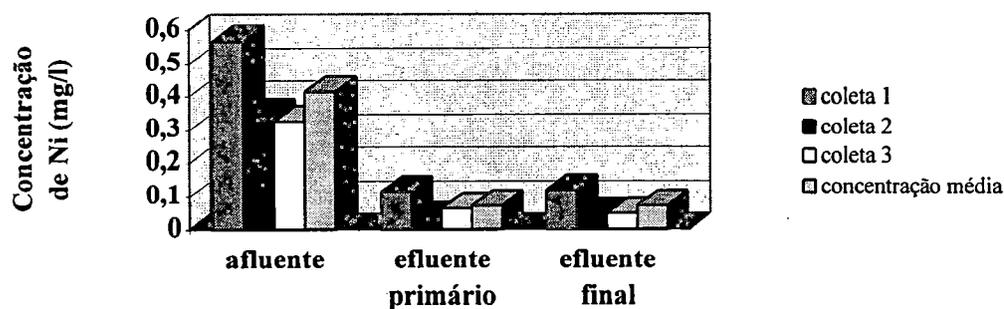


FIGURA 5.13: Concentração de níquel no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

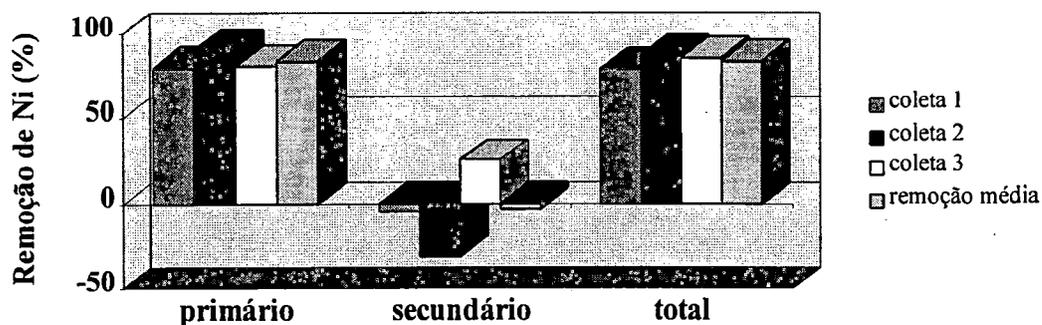


FIGURA 5.14: Remoção de níquel nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI

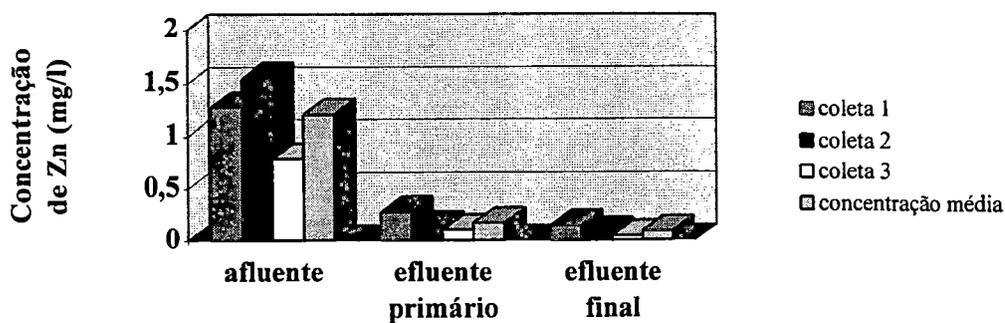


FIGURA 5.15: Concentração de zinco no afluente, efluente primário e efluente final, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

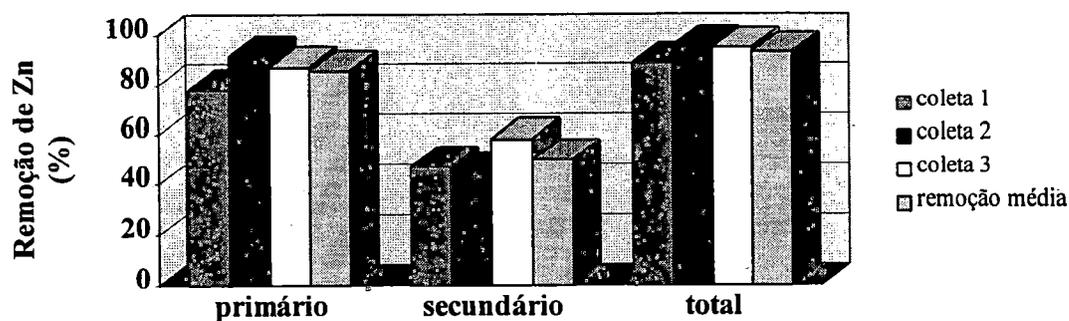


FIGURA 5.16: Remoção de zinco nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

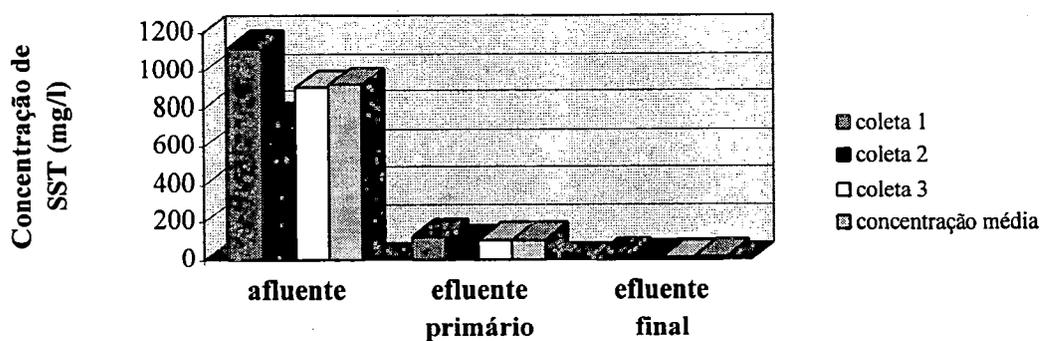


FIGURA 5.17: Concentração de sólidos suspensos totais no afluente, efluente primário e efluente final, nas amostras coletadas na ETE BARUERI.

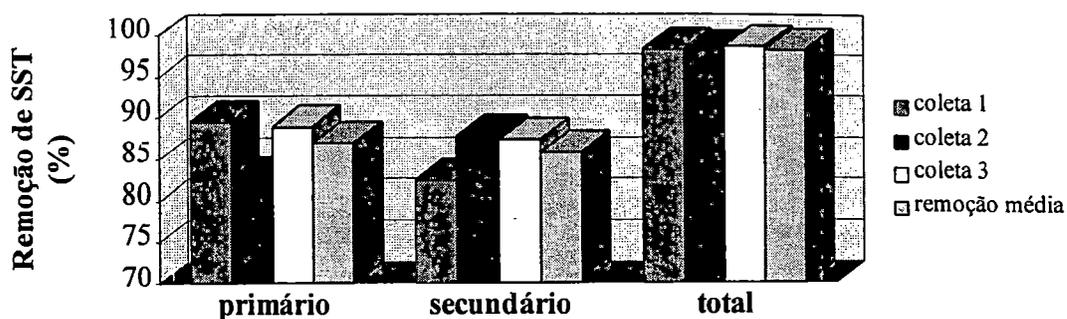


FIGURA 5.18: Remoção de sólidos suspensos totais nos tratamentos primário, secundário e total, nas coletas realizadas na ETE BARUERI.

A Figura 5.19, elaborada à partir dos dados da Tabela 5.3, apresenta a remoção total média obtida, para cada um dos metais estudados, no tratamento completo da ETE BARUERI.

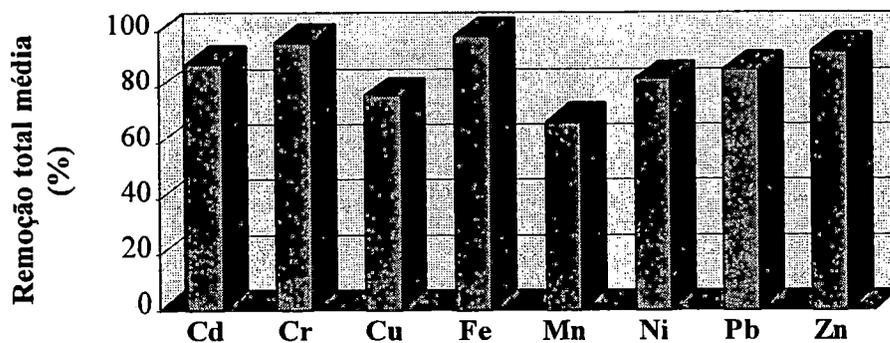


Figura 5.19: Remoção total média obtida no tratamento completo da ETE BARUERI, para todos os metais pesados estudados.

Analisando-se os gráficos das Figuras 5.1 a 5.16 pode-se observar que, de maneira geral, embora as concentrações tenham variado entre as coletas, as remoções atingidas em cada tratamento foram próximas para todas as coletas, principalmente no tratamento primário, demonstrando com isso que nesse sistema cada metal tem um comportamento característico, o qual mostra-se relativamente independente da sua concentração no afluente.

Tais informações confirmam as observações feitas por OLIVER & COSGROVE (1974), em que variações de 8 a 10 vezes nas concentrações de alguns

metais não mostraram afetar as eficiências de remoção desses metais numa estação de tratamento por lodos ativados, durante longo período de tempo.

Analisando-se os gráficos de concentração e remoção para cada metal, simultaneamente, e também a Figura 5.19, pode-se observar que nesse sistema atingiu-se uma boa remoção de metais, demonstrando uma maior eficiência durante o tratamento primário.

Pela Tabela 5.3, que apresenta os valores médios de concentração e remoção para cada metal e para os SST na ETE BARUERI, é possível observar que os dados de concentração demonstram que houve uma remoção acentuada no tratamento primário, já que para todos os metais as concentrações no afluente foram bem maiores que as concentrações no efluente primário. Os dados de remoção nos tratamentos mostram que, para a maioria dos metais, a remoção no tratamento primário foi bem maior que a remoção no tratamento secundário, podendo indicar assim, que nesses casos, a remoção total é muito dependente da remoção no tratamento primário.

Comparando-se os valores de remoção apresentados na Tabela 5.3 referentes à ETE BARUERI com os valores apresentados na Tabela 3.6, que correspondem aos dados obtidos por diversos autores (OLIVER & COSGROVE, 1974; LESTER et al., 1979; STOVELAND et al., 1979; PETRASEK & KUGELMAN, 1983; PATTERSON & KODULULA, 1984), observa-se que a remoção de metais na sedimentação primária atingida na ETE BARUERI foi superior aos valores de remoção de todos os trabalhos citados e, para todos os metais. Com relação à remoção no tratamento secundário, já ocorreu alguma variação, havendo remoções superiores ou inferiores às apresentadas nos trabalhos. Quanto à remoção total, esta mostrou valores semelhantes aos apresentados, porém sempre próximo dos valores mais elevados.

Com o intuito de se conduzir a discussão desses resultados da maneira mais clara possível, resolveu-se separar em dois sub-ítem, sendo um destinado a discutir a remoção no tratamento primário e o outro a remoção no lodo ativado.

5.1.1- Remoção de metais na sedimentação primária da ETE BARUERI

Conforme foi colocado em 3.2.1, em que é comentada a remoção de metais na sedimentação primária, vários fatores podem influenciar na remoção de metais nessa unidade de tratamento. Entre esses fatores foram citados como principais, os seguintes: a) a remoção de sólidos suspensos totais (SST), que pode ser afetada pelas características do projeto, taxa de aplicação superficial de sólidos, fluxo e concentração de SST no esgoto afluente; b) a espécie química do metal, que por sua vez, é afetada pela concentração de metal afluente, DQO afluente e pH da água.

De posse dos valores de tais fatores para a ETE BARUERI e para alguns dos trabalhos citados na Tabela 3.6, pretende-se ter uma idéia do fator ou dos fatores que estão determinando essas diferenças entre os sistemas, quanto à remoção de metais na sedimentação primária.

LESTER et al. (1979) e STOVELAND et al. (1979) compararam seus resultados de remoção de metais com os resultados de outros trabalhos anteriores e observaram que tinham atingido remoções muito superiores na sedimentação primária, para todos os metais, e como consequência no tratamento completo também. Nesses trabalhos os autores atribuíram essa alta eficiência no tratamento ao elevado tempo de detenção hidráulica (θ_h) no decantador primário e à matriz química do esgoto mas, principalmente, ao elevado θ_h que foi de 11,6h. No entanto, comparando-se com a ETE BARUERI que possui o θ_h no decantador primário próximo de 2,23h e apresentou uma remoção no tratamento primário superior para todos os metais, pode-se concluir que esse fator não foi o responsável pelas diferenças na remoção. Mesmo porque, no trabalho de PETRASEK & KUGELMAN (1983) o θ_h no decantador primário foi de 3,2h e sua remoção nessa unidade foi bem menor que a remoção atingida na ETE BARUERI.

A concentração de sólidos suspensos totais no esgoto afluente, que se mostra como um fator que influencia a remoção de sólidos no decantador primário e, conseqüentemente, a remoção de metais, na ETE BARUERI foi bem superior às concentrações relatadas nos trabalhos de PETRASEK & KUGELMAN (1983) e PATTERSON & KODULULA (1984), as quais foram 490 e 83 mg/l,

respectivamente. Na ETE BARUERI essa concentração foi, em média, de 972 mg/l, podendo portanto estar contribuindo para a elevada remoção no tratamento primário desse sistema.

A taxa de aplicação superficial no decantador primário, expressa em $m^3/m^2 \cdot dia$, na ETE BARUERI apresentou valor aproximadamente três vezes maior do que o valor apresentado por PETRASEK & KUGELMAN (1983), o qual foi o único trabalho que apresentou o valor desse parâmetro, sendo as taxas de 37,9 $m^3/m^2 \cdot dia$ e 12,4 $m^3/m^2 \cdot dia$, respectivamente. Considerando-se o valor de SST no esgoto bruto para esses dois sistemas, 972 e 490 mg/l, respectivamente, e calculando-se a taxa de aplicação de sólidos, expressa em $kg/m^2 \cdot dia$, para os decantadores, observa-se que a taxa aplicada na ETE BARUERI foi muito maior do que a taxa utilizada no trabalho de PETRASEK & KUGELMAN (1983), podendo esse fator ser muito importante na determinação da alta remoção na ETE BARUERI. As informações obtidas por KEMPTON et al. (1987a), que demonstram que a remoção de SST aumenta com o aumento da taxa de aplicação de sólidos, vem fundamentar ainda mais a importância da taxa de aplicação de sólidos na eficiência de remoção de metais na sedimentação primária da ETE BARUERI.

Com relação à remoção de SST, que é citada como um dos principais determinantes para a remoção de metais na sedimentação primária, tal fator encontra-se muito superior na ETE BARUERI em comparação aos demais trabalhos citados. Na ETE BARUERI o valor foi de 87%, para PETRASEK & KUGELMAN de 46% e para PATTERSON & KODULULA de 37%. Ambos os trabalhos apresentaram remoção muito inferior à encontrada na ETE BARUERI, mostrando que a eficiência de remoção de SST pode ter sido um dos principais fatores responsáveis pela maior eficiência de remoção na ETE BARUERI, quando em comparação com os outros sistemas.

Quanto ao pH do esgoto afluente, que afeta a forma química do metal, os valores encontraram-se sempre próximos de 7,0, tanto para a ETE BARUERI, quanto para os demais trabalhos consultados.

A concentração de metais no esgoto afluente, que também demonstra afetar a espécie química do metal, encontrou-se muito variável entre os trabalhos.

Normalmente as concentrações da ETE BARUERI assemelharam-se às concentrações do esgoto utilizado por PETRASEK & KUGELMAN (1983), sendo superior somente para os metais Cr, Cu e Fe. O esgoto utilizado por PATTERSON & KODULULA (1984) apresentou concentrações superiores à ETE BARUERI somente para o Cd e Ni; LESTER et al.(1979), STOVELAND et al.(1979) e OLIVER & COSGROVE (1974) apresentaram concentrações superiores à ETE BARUERI para o Zn e Pb somente. Mesmo assim a ETE BARUERI apresentou resultados melhores para todos os metais, o que demonstra que essa diferença na concentração de metal afluyente foi menos importante na determinação da eficiência de remoção de metais nessa unidade de tratamento.

Portanto, de acordo com todas essas informações, a elevada eficiência de remoção de metais pesados na sedimentação primária da ETE BARUERI pode ser atribuída à alta remoção de SST atingida nessa unidade de tratamento, sendo esta segunda, atribuída à elevada concentração de SST no esgoto afluyente e à elevada taxa de aplicação de sólidos.

5.1.2- Remoção de metais no tratamento secundário da ETE BARUERI

Como foi comentado por BROWN & LESTER (1979) no item 3.2.2, sobre a remoção de metais no processo de lodos ativados, essa remoção pode ser afetada por diversos fatores de caráter operacional, físico, químico e biológico. Entre tais fatores os autores citaram: a) fatores operacionais: índice volumétrico do lodo, tempo de retenção celular (θ_c), remoção de SST, concentração de SST na mistura líquida, concentração de oxigênio dissolvido na mistura líquida e θ_h da sedimentação; b) fatores físicos e químicos: temperatura, pH, concentração do metal, solubilidade do metal, valência do metal, concentração de agentes complexantes e tamanho das partículas; c) fatores biológicos: concentração de polímeros extracelulares das bactérias.

Retomando-se novamente a comparação entre as Tabelas 3.6 e 5.3, mas agora dando mais ênfase à remoção no tratamento secundário (lodo ativado), o qual é constituído pelo tanque de aeração e decantador secundário, observa-se que a

eficiência de remoção de metais na ETE BARUERI nesse tratamento, foi variável em relação aos demais trabalhos, não havendo uma predominância na remoção como houve para o tratamento primário. Nesse caso, dependendo do metal, a ETE BARUERI encontrou-se em posições diferentes, para alguns metais apresentou remoções superiores ou muito semelhantes as dos outros trabalhos, já para outros metais apresentou a menor remoção, a qual foi em alguns casos negativa. Portanto, como pode ser observado pela comparação entre as tabelas, os resultados de remoção foram muito variáveis entre os metais e entre os sistemas, dificultando assim a discussão dessas informações.

Na tentativa de se esclarecer o que de fato ocorreu, comparou-se os dados operacionais da ETE BARUERI com os de outros trabalhos. Tais dados não demonstraram claramente a sua influência na determinação das diferenças de remoção entre esses diversos sistemas.

LESTER et al. (1979) e STOVELAND et al. (1979) apresentaram dados de remoção no tratamento secundário que estavam normalmente acima dos valores dos demais trabalhos ou, quando não, se mostravam próximos dos dados de remoção mais elevados. Esse bom desempenho do sistema de ambos os trabalhos, quando em comparação com os outros trabalhos e também com a ETE BARUERI, pode ser resultante, em parte, do elevado tempo de detenção hidráulica (θ_h) no decantador secundário, que foi de 8,7 h. No entanto, esse fator pode estar afetando na remoção, mas não unicamente, já que para alguns metais, como o Cr, a ETE BARUERI apresentou remoção maior, mesmo possuindo o θ_h no decantador secundário menor (4,63 h).

Quanto ao tempo de retenção celular (θ_c), este é outro fator operacional que também não se mostrou o responsável pelas diferenças entre as remoções dos vários trabalhos. PATTERSON & KODULULA (1984) utilizaram o valor de θ_c igual a 10 dias, sendo superior ao valor do θ_c de PETRASEK & KUGELMAN (1983) e da ETE BARUERI, que foram respectivamente, 7 e 5,3 dias. Mesmo apresentando o maior θ_c , a remoção de metal no tratamento secundário obtida por PATTERSON & KODULULA (1984) esteve sempre posicionada entre as remoções mais baixas dentre os trabalhos citados.

A concentração de SST na mistura líquida mostrou-se, para ambos os trabalhos de PETRASEK & KUGELMAN (1983) e PATTERSON & KODULULA(1984), muito próxima de 1.900 mg/l; já, na ETE BARUERI, foi de aproximadamente 2.631 mg/l. Mesmo tendo uma concentração superior, a ETE BARUERI apresentou remoções maiores e menores, mostrando que a concentração de SST na mistura líquida, embora contribua para a remoção, nesse caso não foi o fator que mais importou.

Com relação à remoção de SST no tratamento secundário, o sistema utilizado por PETRASEK & KUGELMAN (1983) foi o que apresentou maior eficiência de remoção, sendo esta de 90%. Neste mesmo trabalho nota-se que a eficiência de remoção de SST no tratamento primário foi bem menor, próxima de 46%. Essa diferença na remoção de SST, nesse trabalho, pode explicar a alta eficiência de remoção de metais no tratamento secundário em relação ao primário. A ETE BARUERI apresentou remoção pouco menor que a encontrada no trabalho citado, sendo de 85,9%. Nessa estação as eficiências de remoção de SST, tanto no tratamento primário como no secundário foram muito próximas, demonstrando não ser o fator responsável pela menor remoção no tratamento secundário da ETE BARUERI. Portanto a remoção de SST também parece não ter sido o responsável pelas diferenças entre esses sistemas, já que suas remoções foram muito próximas.

Quanto aos parâmetros físicos e químicos que também afetam a remoção de metais no lodo ativado, estes são comparados entre a ETE BARUERI e os outros trabalhos.

O pH que é um fator fundamental na remoção, já que afeta a forma química do metal, nesse caso parece não ser o responsável pelas diferenças na remoção entre a ETE BARUERI e os outros sistemas, pois todos apresentaram valores de pH próximos de 7,0.

A concentração de metal presente no afluente do lodo ativado foi muito variável entre os sistemas, não mostrando relação com as diferenças encontradas entre as remoções desses sistemas.

Um outro fator que é considerado muito importante e que tem grande influência na determinação das remoções nesses sistemas é a solubilidade do metal, a

qual em tais trabalhos não foi determinada. Segundo OLIVER & COSGROVE (1974) a eficiência de remoção de um determinado metal parece estar relacionada com a razão metal dissolvido/metal insolúvel no esgoto bruto. Tal afirmação foi posteriormente confirmada por STEPHENSON & LESTER(1987a) e STEPHENSON (1987), que observaram que os metais que encontravam-se menos solúveis no afluente foram mais removidos durante o tratamento. Considerando válidas essas informações, pode-se supor que o afluente do lodo ativado da ETE BARUERI possui a maior parte de seus metais numa forma mais solúvel, o que pode ser resultante da alta eficiência de remoção na sedimentação primária, em que remove quase todo metal na forma insolúvel, resultando com isso num efluente primário ou afluente do lodo ativado com uma alta relação metal solúvel/metal total.

Continuando ainda nessa linha de raciocínio, o θ_c da ETE BARUERI no tanque de aeração sendo inferior aos dos demais trabalhos, como citado anteriormente, pode ter colaborado para uma menor produção de polímeros extracelulares, os quais mostram ter grande afinidade aos metais na forma solúvel e que, de acordo com NELSON et al. (1981) sua quantidade é diretamente proporcional ao θ_c . Portanto concluindo, a ETE BARUERI pode ter um desempenho menor na remoção de metais no lodo ativado, quando comparada com os demais sistemas, devido à solubilidade dos metais e à menor produção de polímeros extracelulares.

Dentro desse contexto, pode-se atribuir à solubilidade dos metais, as diferenças ocorridas entre as remoções obtidas no tratamento secundário dos sistemas citados.

Com relação aos demais parâmetros apresentados na Tabela 5.2 uma comparação foi feita com os resultados de PETRASEK & KUGELMAN (1983), o qual é um trabalho que se assemelha muito a esse realizado na ETE BARUERI, desde o esgoto utilizado até os parâmetros determinados, não ficando restrito somente aos metais pesados.

Em termos das eficiências de remoção de DQO e N amoniacal, os resultados obtidos na ETE BARUERI foram muito semelhantes aos de PETRASEK

& KUGELMAN (1983), os quais demonstraram ser mais removidos no tratamento secundário (lodo ativado).

Quanto ao P total, este apresentou o mesmo comportamento em ambos os sistemas, mas a remoção no tratamento total da ETE BARUERI foi de 80,8% e no trabalho de PETRASEK & KUGELMAN (1983) de 65%.

À respeito do Ca e Mg os resultados da ETE BARUERI confirmam as informações de PETRASEK & KUGELMAN (1983) contidas na Tabela 3.3, de que esses metais se mostram refratários ao tratamento biológico, sendo pouco removidos pelo tratamento convencional.

Como já foi comentado pela comparação entre as Tabelas 3.6 e 5.3, a ETE BARUERI apresenta os maiores valores de eficiência de remoção de metais no tratamento total (primário e secundário), estando para a maior parte dos metais estudados com a maior remoção ou, quando não, entre as mais altas remoções reportadas nos trabalhos citados. Portanto, de acordo com os dados disponíveis na literatura, a ETE BARUERI se mostra como um sistema que apresenta bom desempenho na remoção de metais, o que é resultante, principalmente, da sedimentação primária.

De acordo com o que foi colocado no item Metodologia, na amostra do afluente da ETE BARUERI foram realizados testes elevando-se o pH da amostra até 8,0 com cal. Tais testes, nas condições em que foram realizados não apresentaram resultados significativos. Para se chegar ao objetivo desejado, que era avaliar o aumento da remoção de metais na sedimentação primária pela elevação do pH da amostra, seria necessário realizar testes mais completos, a diferentes valores de pH, com várias repetições e não a um só valor de pH.

O efluente final gerado nessa estação encontra-se, para os metais estudados nessa pesquisa, de acordo com os padrões de emissão estipulados pela CETESB, apresentando concentrações bem abaixo das permitidas podendo, portanto, quanto a esses metais, ser disposto até em rios pertencentes à classe 2. Pela Tabela 5.4 pode-se observar as concentrações presentes no efluente da ETE BARUERI, juntamente com as concentrações máximas permitidas pela CETESB.

TABELA 5.4: Concentrações de metais pesados no efluente da ETE BARUERI e os padrões de emissão (mg/l)

	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
ETE BARUERI	0,0017	0,064	0,2633	0,0273	0,0893
Padrões (CETESB)	0,01	0,5	1,0	0,1	5,0

5.2- Remoção de metais no Reator compartimentado anaeróbio

Como foi descrito no item Metodologia, as amostras foram coletadas em diversos pontos do Reator compartimentado anaeróbio com o intuito de se tentar conhecer a distribuição dos metais ao longo desse reator. Tais amostras foram: amostras do afluente (esgoto bruto), efluentes da primeira, segunda e terceira câmara e efluente final do reator, o qual corresponde ao efluente da quarta câmara, resultando, portanto, em 5 pontos de coleta de amostras da fase líquida. De posse dos resultados dos parâmetros analisados em cada um desses pontos, foram determinadas as remoções obtidas em cada câmara, ou seja, a remoção obtida na primeira, segunda, terceira e quarta câmara, além da remoção total obtida nesse reator.

Durante o período de coleta de amostras no Reator compartimentado anaeróbio, o mesmo foi operado a um tempo de detenção hidráulica médio (θ_h) de 8 horas e vazão aproximada de 0,38 l/s.

À seguir encontram-se as tabelas e os gráficos que apresentam os resultados das análises realizadas nas amostras coletadas nesse reator.

Tentando-se seguir o mesmo tipo de apresentação dos resultados, utilizado no item 5.1 para a ETE BARUERI, elaborou-se gráficos que demonstram a concentração dos metais nos vários pontos do reator e também as remoções obtidas em cada câmara e no reator como um todo.

Tanto nas tabelas como nos gráficos utilizou-se abreviações dos nomes dos pontos de coleta para facilitar a apresentação. No caso da apresentação dos dados de concentração nos vários pontos do reator chamou-se, por exemplo, o ponto de coleta do efluente da primeira câmara somente de câmara 1, ao invés de chamá-lo pelo nome completo. Na remoção ocorre o mesmo, ao invés de se colocar remoção na primeira câmara colocou-se remoção na câmara 1. Sendo o efluente final do reator chamado somente de efluente.

Os gráficos de concentração e remoção de metais possuem legendas que referem-se as coletas e também à concentração ou à remoção média, as quais são obtidas pela média dos valores encontrados em cada coleta.

Na Tabela 5.5 são apresentados os valores médios de concentração e remoção para os demais parâmetros determinados nas amostras coletadas no Reator compartimentado anaeróbio, além dos metais pesados. Tais resultados foram obtidos pela média dos resultados encontrados nas coletas.

TABELA 5.5: Valores médios de alguns parâmetros determinados no Reator compartimentado anaeróbio

variáveis	Concentração mg/l					Remoção %				
	afluente	cam.1	cam.2	cam.3	efluente	cam.1	cam.2	cam.3	cam.4	total
DQO	493	391	336	293	285	20,7	14,0	12,8	2,7	42,0
SST	174	133	112	101	93	23,6	15,8	9,8	7,9	46,6
K	11,3	10,3	9,9	11,1	9,5	8,8	3,9	-12,0	14,4	15,9
Ca	312,4	192,7	185,4	246,4	219,7	38,3	3,8	-32,9	10,8	29,7
Mg	44,6	31,0	31,0	39,7	32,4	30,7	0	-28,0	18,4	27,4
S	9,4	7,5	6,5	6,0	5,6	20,2	13,3	7,7	26,7	40,4

A Tabela 5.6 e os gráficos que vêm em seguida se referem aos metais pesados, demonstrando a concentração e a remoção ao longo do Reator compartimentado anaeróbio.

Como pode ser observado, a Tabela 5.6 não apresenta os resultados referentes aos metais Cd e Ni, devido ao fato de esses metais não terem sido detectados nas amostras da fase líquida desse reator.

Os gráficos à seguir ilustram as concentrações e as remoções dos metais pesados ao longo do reator. Tais gráficos foram construídos com os dados contidos nas Tabelas A.10 a A.15.

*

TABELA 5.6: Valores médios de concentração e remoção para cada metal no Reator compartimentado anaeróbio

Metais	Concentração mg/l					Remoção %				
	afluente	cam.1	cam.2	cam.3	efluente	cam.1	cam.2	cam.3	cam.4	total
Cr	0,4883	0,0269	0,0226	0,0317	0,0180	94,5	16,0	-40,3	43,2	96,3
Cu	0,1037	0,1063	0,0460	0,1113	0,0657	-2,5	56,7	-142	49,9	36,6
Fe	1,1643	1,5003	0,9867	1,1977	0,9617	-28,8	34,2	-21,4	19,7	17,4
Mn	0,0277	0,0287	0,0216	0,0213	0,0277	-3,6	24,7	1,4	-30,0	0
Pb	0,022	0,0237	0,0220	0,0680	0,0353	-7,7	7,2	-2,1	48,1	-60,0
Zn	0,1403	0,1280	0,1390	0,1530	0,1133	8,8	-8,6	-10,0	27,3	19,2

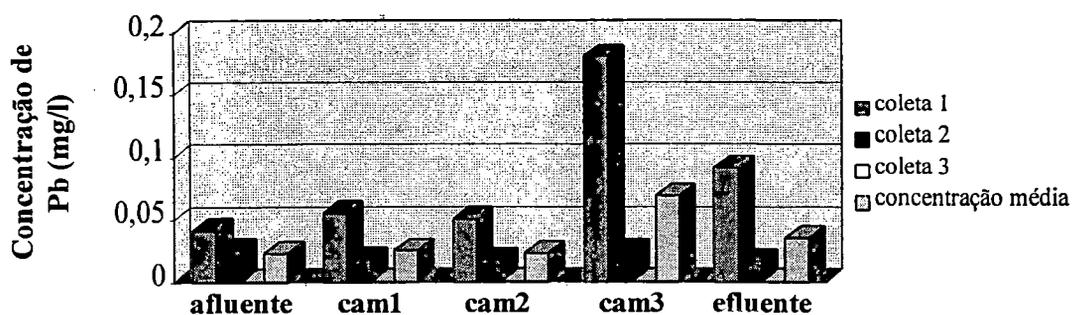


FIGURA 5.20: Concentração de chumbo no afluente, efluentes das câmaras 1, 2 e 3 e efluente final, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

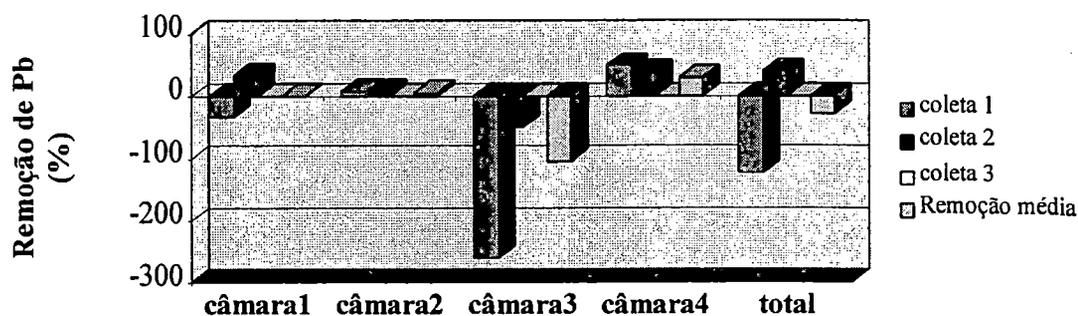


FIGURA 5.21: Remoção de chumbo nas câmaras 1, 2, 3 e 4 e remoção total, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

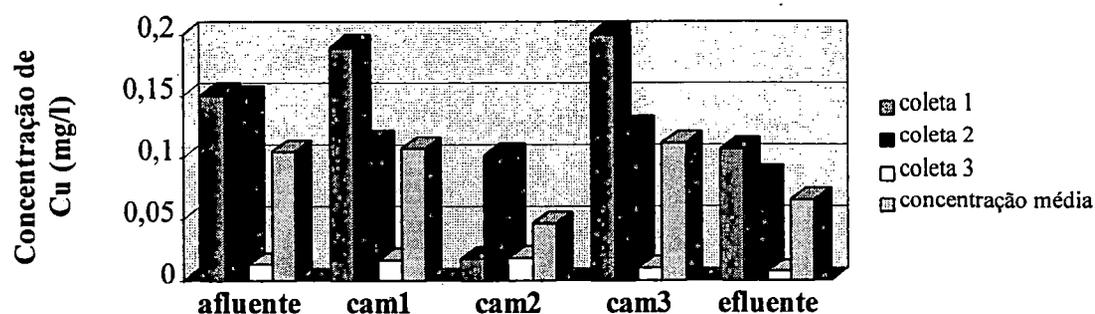


FIGURA 5.22: Concentração de cobre no afluente, efluentes das câmaras 1, 2 e 3 e efluente final, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

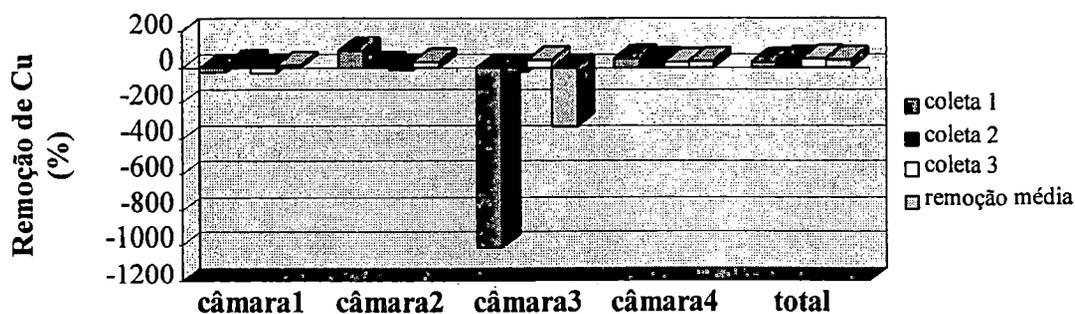


FIGURA 5.23: Remoção de cobre nas câmaras 1, 2, 3 e 4 e remoção total, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

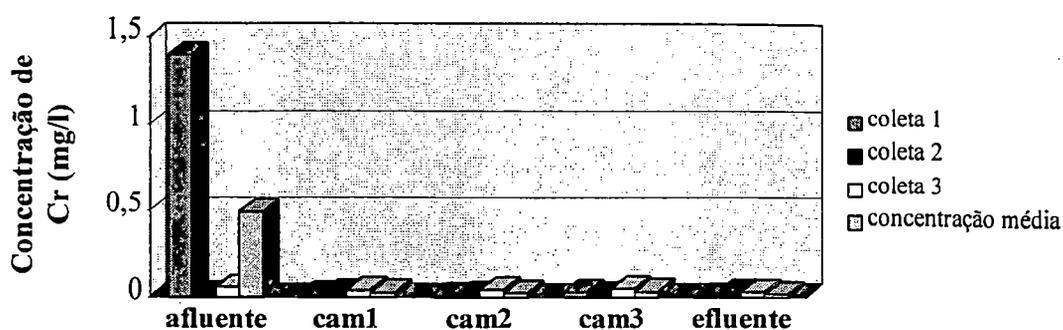


FIGURA 5.24: Concentração de cromo no afluente, efluentes das câmaras 1, 2 e 3 e efluente final, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

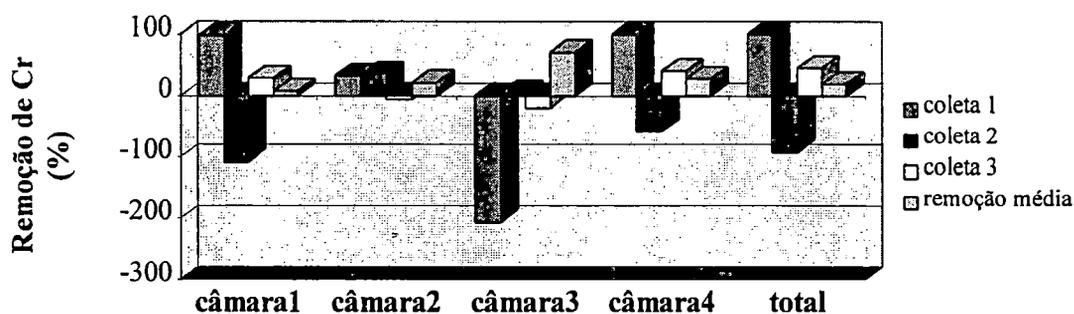


FIGURA 5.25: Remoção de cromo nas câmaras 1, 2, 3 e 4 e remoção total, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

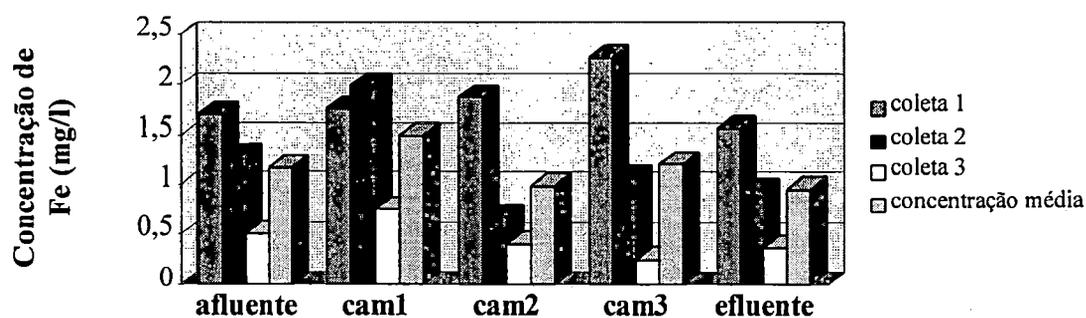


FIGURA 5.26: Concentração de ferro no afluente, efluentes das câmaras 1, 2 e 3 e efluente final, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

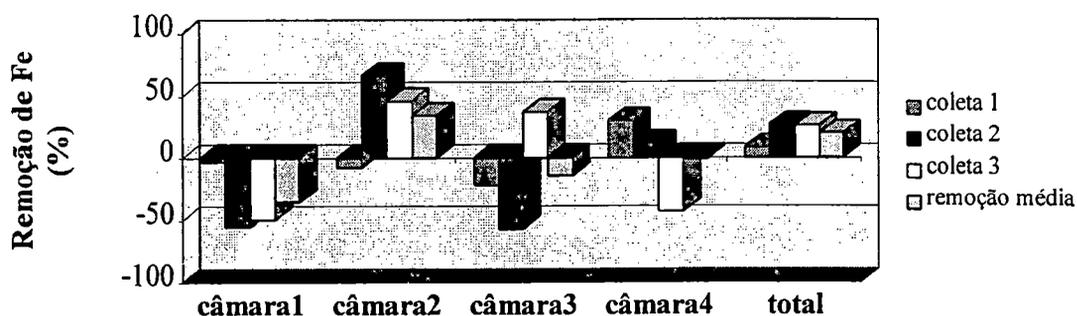


FIGURA 5.27: Remoção de ferro nas câmaras 1, 2, 3 e 4 e remoção total, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

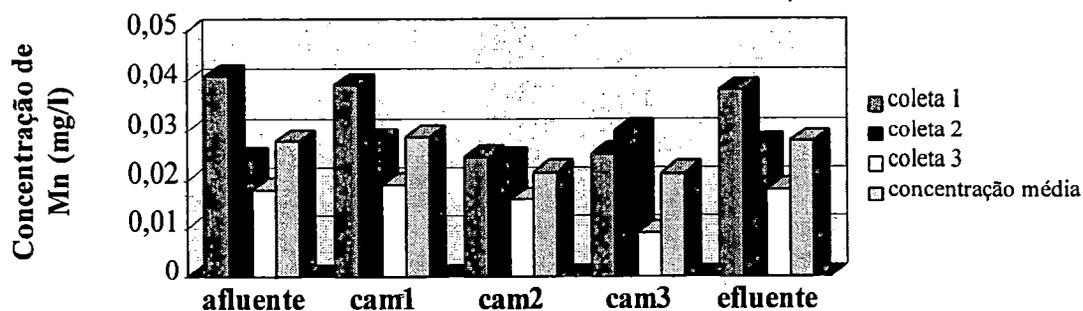


FIGURA 5.28: Concentração de manganês no afluente, efluentes das câmaras 1, 2 e 3 e efluente final, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

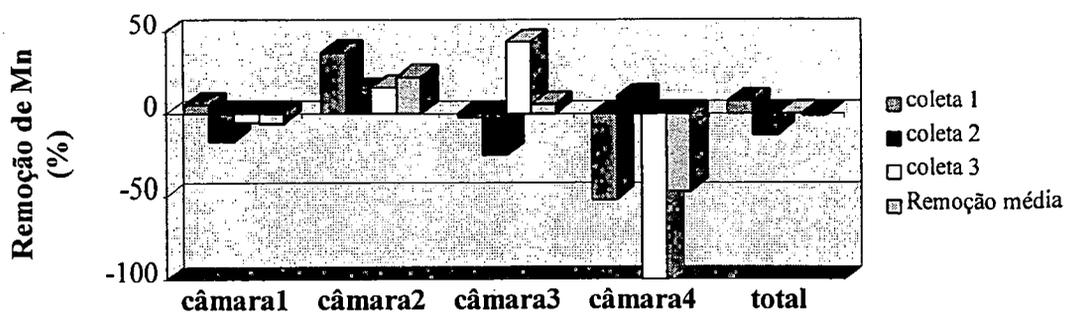


FIGURA 5.29: Remoção de manganês nas câmaras 1, 2, 3 e 4 e remoção total, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

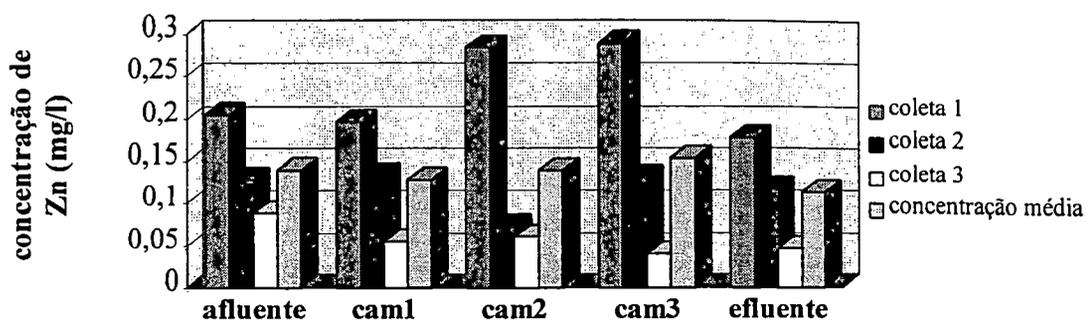


FIGURA 5.30: Concentração de zinco no afluente, efluentes das câmaras 1, 2 e 3 e efluente final, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

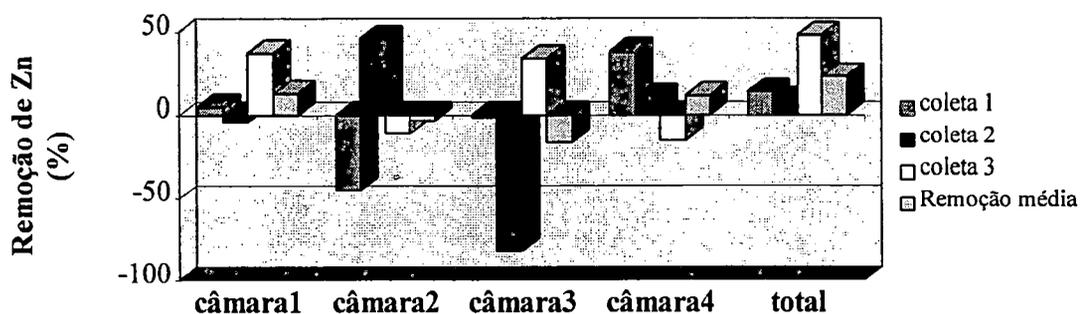


FIGURA 5.31: Remoção de zinco nas câmaras 1, 2, 3 e 4 e remoção total, nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

A Figura 5.32, elaborada à partir dos dados apresentados na Tabela 5.6, demonstra a remoção total média obtida no Reator compartimentado anaeróbio, para todos os metais detectados.

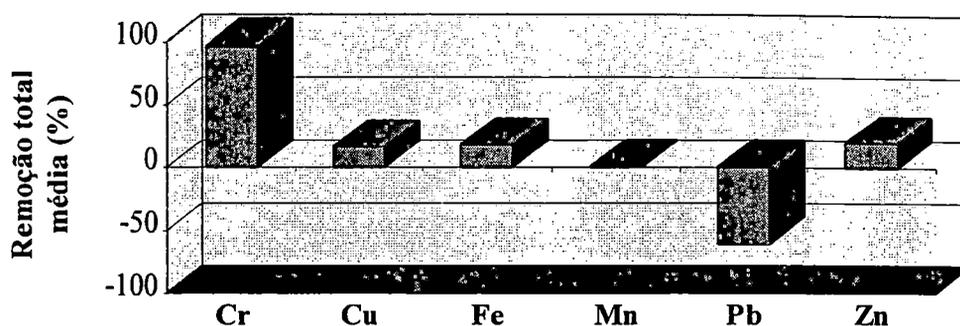


FIGURA 5.32: Remoção total média de metais pesados no Reator compartimentado anaeróbico

Como foi colocado no item 3.2.2, em que LESTER (1983) comenta que, embora haja diversos trabalhos sobre a remoção de metais durante o tratamento biológico, a grande maioria destes se referem ao processo de tratamento biológico por lodos ativados, sendo este fato ainda hoje observado.

Tal situação dificultou em muito a discussão dos dados obtidos no Reator compartimentado anaeróbico, já que trabalhos específicos nessa área serviriam como parâmetros comparativos em tal discussão.

Nesse caso, portanto, a discussão dos resultados se deu com base nos conhecimentos gerais adquiridos durante a revisão da literatura.

Pelas Tabelas 5.5 e 5.6, onde são mostrados os resultados médios de concentração e remoção, para todos os parâmetros determinados nas amostras, pode-se observar que, de maneira geral, as porcentagens de remoção total nesse reator, com exceção de Cr, foram baixas. Sendo no caso dos metais Mn e Pb igual a zero e negativa, respectivamente. Pela Figura 5.32, elaborada à partir dos dados contidos na Tabela 5.6, também pode-se observar essa reduzida remoção total obtida para os metais pesados.

A remoção de sólidos suspensos totais (SST), a qual se mostra como um fator importante que influencia na remoção de metais, nesse reator apresentou-se com valor médio baixo, próximo de 47 %.

De acordo com LESTER (1983), a remoção de SST é dependente de vários fatores, estando entre eles a concentração de SST no afluente e o tempo de detenção hidráulica.

Nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio, as concentrações de SST no afluente e as remoções totais de SST foram muito próximas (Tabela A.16), o que não permite, com esses dados, avaliar se a concentração foi o fator responsável por essa baixa remoção.

O tempo de detenção hidráulica que é considerado o outro fator de importância na remoção de sólidos, pode estar apresentando um valor baixo, o qual pode estar abaixo do valor ideal de operação desse reator. Dentro disso seria interessante operar o reator a θ_h mais elevados, já que essa operação a θ_h mais elevados talvez poderia levar a uma remoção maior de SST e, conseqüentemente, a maiores remoções dos metais pesados, por estes apresentarem grande afinidade aos SST. Esse aumento do θ_h poderia levar também ao aumento da remoção dos demais parâmetros analisados.

O pH que também é um fator muito importante na remoção dos metais pesados por afetar a espécie química do metal, mostrou-se praticamente constante ao longo do reator e nas coletas realizadas, apresentando valor próximo da neutralidade, de aproximadamente 6,8. Portanto o pH não parece ter sido o parâmetro responsável pela baixa remoção atingida durante o tratamento nesse reator.

Pelas Figuras 5.20 a 5.31 pode-se observar as concentrações e as remoções dos metais pesados ao longo do Reator compartimentado anaeróbio.

Os gráficos que apresentam a remoção dos metais mostram que, dentro do reator, as remoções são muito variáveis entre as coletas, não apresentando nenhuma relação lógica com a concentração de SST (Tabela A.16), com a concentração de metais no afluente (observada nos gráficos de concentração) ou com qualquer outro parâmetro.

Tal situação dificulta o entendimento dos resultados e, praticamente, impede a discussão lógica desses resultados obtidos na fase líquida do reator.

Essa inconsistência dos dados obtidos em tal reator pode ser atribuída à flotação indesejada do lodo dentro do reator, a qual foi observada nas três primeiras câmaras durante a operação do mesmo.

Conforme ocorre essa flotação é possível que parte do metal acumulado no lodo seja liberado para o meio, levando assim a um aumento da concentração de metais ao longo do reator, resultando em remoções variáveis no interior do reator e também em remoções totais muito variáveis.

Portanto, devido a esse problema observado, torna-se necessário o desenvolvimento de um estudo de medidas capazes de reduzir a flotação do lodo no reator, antes de se iniciarem trabalhos de determinação da remoção de metais e demais parâmetros ao longo desse reator, já que a flotação do lodo pode liberar tais espécies químicas ao meio, mascarando assim o seu comportamento e a visualização da sua distribuição ao longo do reator.

Com todas essas informações fica claro que para se realizar um estudo bem sucedido com respeito à distribuição e remoção dos metais nesse reator é necessário, previamente, determinar as medidas que reduzam a flotação do lodo presente no fundo do reator. E, somente a partir daí, avaliar a remoção, bem como os fatores que por ventura afetem essa remoção, como por exemplo, operar o reator a θ h mais elevados.

Quanto as concentrações dos metais pesados estudados, presentes no efluente final do reator (Tabela 5.6), estas se encontram bem abaixo dos padrões de emissão estipulados pela CETESB, os quais estão demonstrados na Tabela 5.4.

5.3- Metais nos lodos gerados na ETE BARUERI

Na ETE BARUERI, o lodo primário é formado no decantador primário, que precede os reatores biológicos. O lodo secundário é resultante do tratamento biológico e retido no decantador secundário. Tais lodos, após o adensamento são encaminhados para os digestores anaeróbios, onde ocorre a estabilização anaeróbia dos mesmos, formando o lodo digerido. Os lodos primário e secundário são adensados separadamente, sendo misturados antes da entrada dos digestores.

O lodo digerido após o condicionamento químico com cal e cloreto férrico é então, encaminhado a filtro prensa onde é formado o lodo desidratado ou torta.

A torta, que possui uma concentração de sólidos bem elevada, próxima de 36%, é considerada o lodo final do tratamento.

5.3.1- Distribuição dos metais entre os lodos da ETE BARUERI

De acordo com o que foi colocado no item Metodologia, foram coletadas amostras desses quatro tipos de lodo, sendo analisadas quanto aos metais pesados e outros parâmetros.

À seguir são apresentados os resultados das análises realizadas nas amostras de lodo coletadas na ETE BARUERI. Tais resultados constituem-se em valores médios dos resultados obtidos nas três coletas realizadas.

Na Tabela 5.7 apresentam-se os resultados de metais pesados e demais parâmetros determinados nas amostras de lodo.

A Figura 5.33, a qual vem à seguir a Tabela 5.7, foi elaborada com os dados apresentados em tal tabela e tem por objetivo demonstrar graficamente as concentrações dos metais pesados, expressas em mg/kg de lodo sêco, nos vários lodos da ETE BARUERI.

TABELA 5.7: Composição dos lodos gerados na ETE BARUERI

Constituinte	Lodo primário	Lodo secundário	Lodo digerido	Torta	
					% base seca (105°C)
P total	0,81	1,74	0,80	0,64	
K	0,33	0,55	0,28	0,13	
Ca	12,4	11,61	11,96	17,13	
Mg	1,97	1,93	1,91	1,88	
S	1,22	1,31	1,63	1,54	
Fe	2,22	2,00	2,11	4,57	
	mg/kg de lodo seco (105°C)				
Cd	13,40	15,05	14,78	12,68	
Cr	1.286,43	1.383,98	1.331,18	1.064,93	
Cu	853,50	912,30	883,92	737,58	
Mn	117,92	218,17	125,93	152,57	
Ni	395,87	195,48	480,60	386,10	
Pb	201,33	183,17	236,83	181,83	
Zn	1.167,67	885,50	1.490,00	1.378,67	

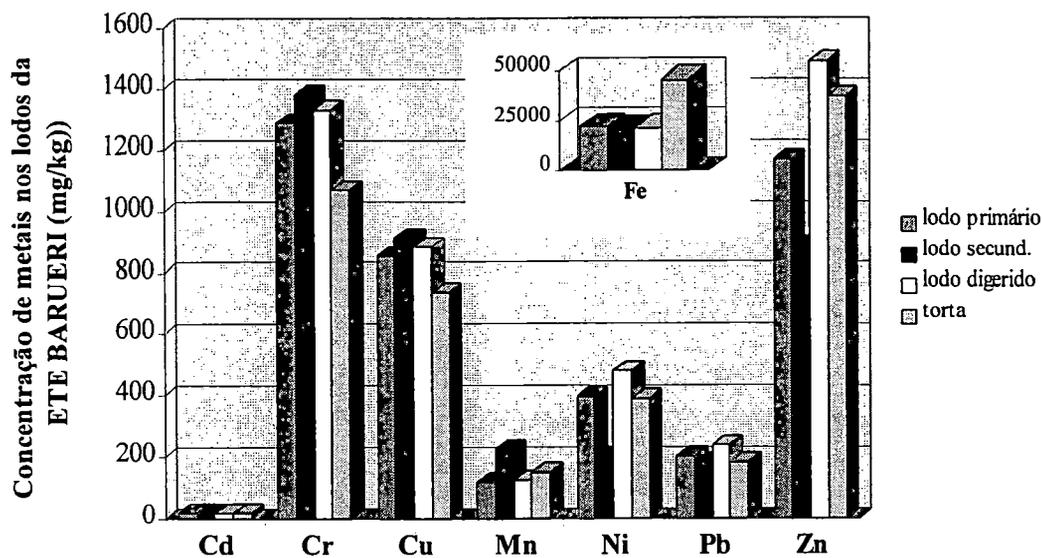


FIGURA 5.33: Concentração de metais nos lodos da ETE BARUERI, expressa em mg/kg de lodo seco.

No gráfico apresentado na Figura 5.33 e também nos demais gráficos que se referem aos lodos, pode-se observar que o Fe aparece em detalhe. Isso foi necessário devido à grande diferença entre os valores, o que dificulta em muito a plotagem desses valores em um mesmo gráfico.

Com base nos dados da Tabela 5.7 e também Figura 5.33 pode-se observar que as concentrações dos parâmetros variam entre os vários tipos de lodo. Para a maioria destes parâmetros a concentração apresentou-se pouco menor na torta.

Entre os parâmetros apresentados na Tabela 5.7, expressos em porcentagem em base seca, o Ca e o Fe foram os únicos que apresentaram aumento da concentração na torta, sendo provavelmente devido ao fato de nessa estação se promover o condicionamento químico do lodo digerido com cloreto férrico e cal, o que resulta num enriquecimento do lodo com tais espécies químicas.

Tais informações vem só confirmar as vantagens da torta em relação aos demais lodos do ponto de vista de disposição, pois como esta possui concentração de metais pesados muito próxima dos demais lodos, pelo fato de apresentar concentração de sólidos totais muito elevada torna-se muito vantajosa por possuir um volume bem menor.

Na Tabela 5.8 são apresentadas as concentrações de metais pesados, expressas em mg/l de lodo bruto, para os lodos da ETE BARUERI.

TABELA 5.8: Concentração de metais pesados nos lodos da ETE BARUERI (mg/l)

Metal	Lodo primário	Lodo secundário	Lodo digerido	Torta
Cd	0,09	0,11	0,30	4,58
Cr	9,83	9,33	25,75	384,45
Cu	5,98	6,8	18,11	266,27
Fe	146,76	155,97	435,3	16.498,19
Mn	0,82	1,52	2,56	55,10
Ni	2,83	1,39	9,7	139,39
Pb	1,38	1,24	4,79	65,64
Zn	8,17	6,79	30,46	497,71

Com base nos dados apresentados na Tabela 5.8 foi elaborada a Figura 5.34, com o mesmo objetivo da Figura 5.33, que é o de demonstrar graficamente a concentração dos metais nos vários lodos, o que facilita a visualização dos resultados. Em tal figura só foram plotados os dados de concentração em mg/l dos lodos primário, secundário e digerido, pelo fato dos dados referentes à torta serem muito maiores, dificultando a visualização do gráfico. Portanto os dados da torta poderão ser observados somente através da Tabela 5.8

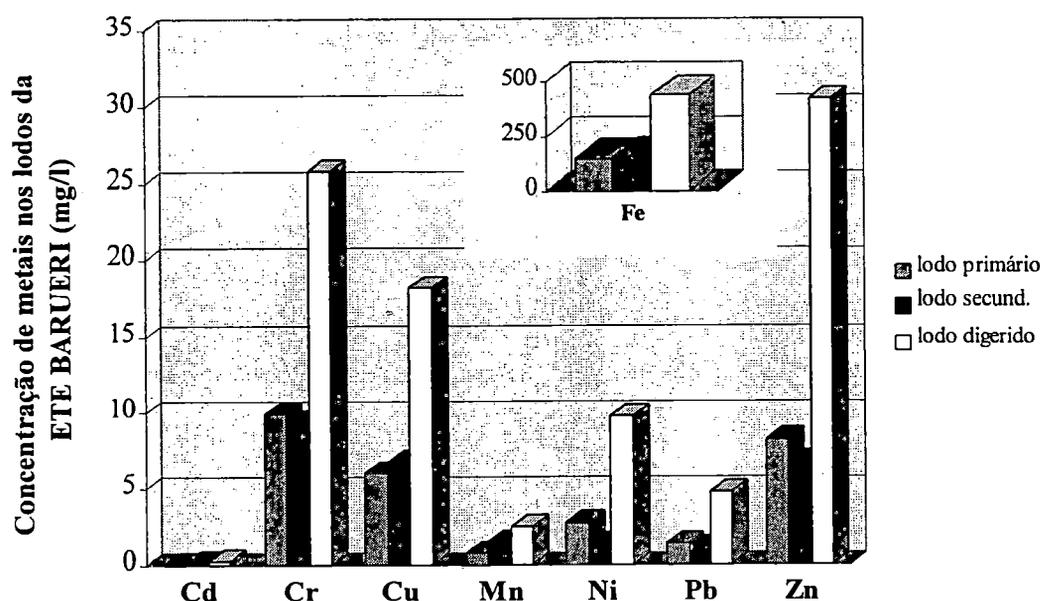


FIGURA 5.34: Concentração de metais nos lodos da ETE BARUERI, expressa em mg/l

Na Tabela 5.8 e Figura 5.34, onde são apresentadas as concentrações dos metais pesados expressas em mg/l, pode-se observar claramente as concentrações dos metais pesados nos vários lodos.

Os lodos primário e secundário apresentam-se, de maneira geral, com concentrações muito próximas. Com respeito ao lodo digerido, este já apresenta clara dominância quanto as concentrações de metais em relação aos outros dois lodos já

citados, o que é devido ao fato de esse lodo ser resultante da mistura dos lodos primário e secundário e apresentar concentração de sólidos totais mais elevada que as concentrações de tais lodos. A torta, finalmente, apresenta as concentrações em mg/l para todos os metais maiores que as concentrações apresentadas pelos demais lodos, o que era de se esperar, já que esta é resultante da desidratação do lodo digerido, apresentando alta concentração de sólidos totais (36%) quando em comparação com as concentrações dos lodos digerido e primário e secundário, que são próximas de 3 e 0,8%, respectivamente.

Com os dados de concentração de metais expressos em mg/l, apresentados na Tabela 5.8, e com os valores dos volumes diários dos lodos primário e secundário, que são 14.147 e 5.837 m³/dia, respectivamente, elaborou-se a Tabela 5.9 a qual apresenta a carga diária dos metais pesados nos lodos primário e secundário, expressa em kilogramas de metal por dia.

TABELA 5.9: Carga diária de metais nos lodos primário e secundário da ETE BARUERI (kg/dia)

Lodo	volume diário (m ³ /dia)	concentração de ST (mg/l)	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Primário	14.147	7103	1,28	139,1	84,60	2.076,2	11,60	40,0	19,57	115,5
Secundário	5.837	7249	0,65	54,46	39,69	910,4	8,89	8,15	7,24	39,63

A Figura 5.35 foi elaborada para representar graficamente os valores apresentados na Tabela 5.9.

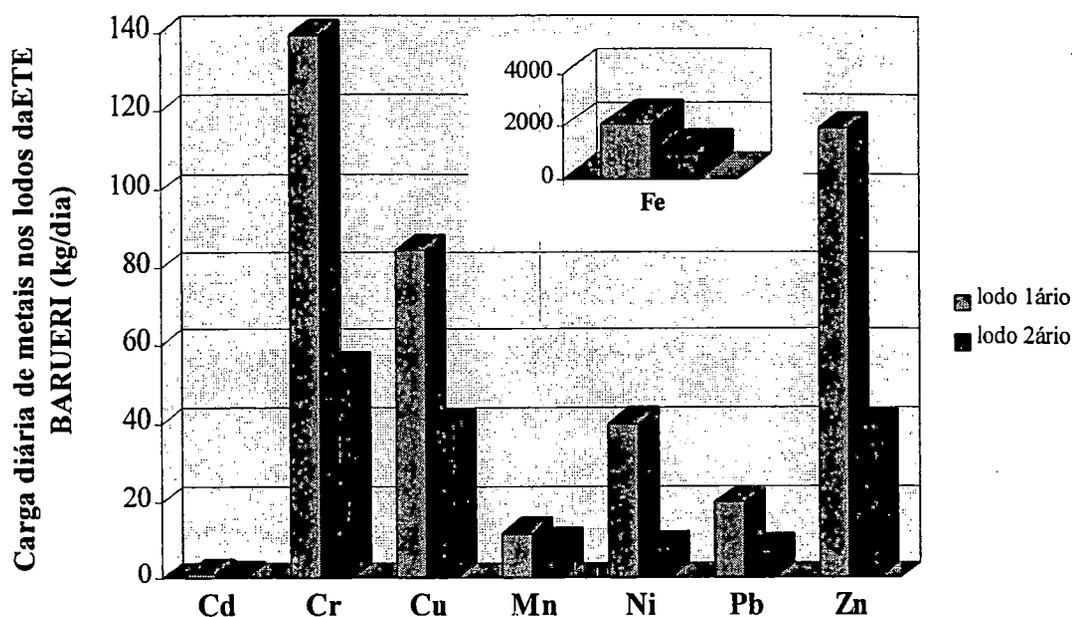


FIGURA 5.35: Carga diária de metais nos lodos primário e secundário da ETE BARUERI (kg/dia)

Pela Tabela 5.9 e Figura 5.35 observa-se que a carga de metal do lodo primário é maior que a carga do lodo secundário para todos os metais estudados, sendo isso devido ao fato de, nessa estação, o volume de lodo primário corresponder a aproximadamente 2,4 vezes o volume de lodo secundário.

Os valores de carga de metais nesses lodos expressam claramente a contribuição do tratamento primário na remoção de metais nessa estação e, conseqüentemente, a elevada contribuição do lodo primário na concentração de metais pesados presentes no lodo digerido e torta. Vindo, com isso, a confirmar o que já foi discutido em 5.1.1, de que nessa estação a maior quantidade dos metais é removida no tratamento primário.

Tentando-se avaliar as características do lodo da ETE BARUERI do ponto de vista de disposição no solo, realizou-se a comparação dos dados obtidos nas amostras da torta (Tabela 5.7) com os dados contidos nas Tabelas 3.11 e 3.13, que possuem os limites de concentração de metais, expressos em mg/kg de lodo sêco, para alguns países da Europa e para os Estados Unidos, respectivamente.

Considerando-se a Tabela 3.11 observa-se que, de maneira geral, as concentrações dos metais pesados no lodo da ETE BARUERI apresentam-se acima dos limites máximos permitidos nos países citados nessa tabela. Por exemplo as concentrações de Cd e Ni encontram-se acima dos limites de todos os países especificados; o Cr encontra-se acima dos limites da Bélgica, Holanda, Noruega e Suécia e concordando com os limites da Alemanha; o Cu encontra-se acima dos limites da Bélgica, Holanda e Suécia, concordando com os limites da Alemanha e Noruega; o Pb só não atende as exigências da Suécia e o Zn não atende as da Holanda. No entanto todos os metais encontram-se com as concentrações dentro da faixa da Comunidade Européia.

Já com relação à Tabela 3.13, a qual apresenta os limites de concentração de metais pesados no lodo estipulados pela EPA para os Estados Unidos, o lodo da ETE BARUERI apresenta-se com as concentrações de todos os metais pesados determinados nesse estudo abaixo dos limites da coluna 3 dessa tabela, o que permite classificá-lo como um lodo de boa qualidade, sendo permitida em tal país, a sua utilização em gramados e jardins de residências com respeito ao teor dos metais pesados determinados.

Com isso fica evidente que os padrões de disposição de lodos variam muito de país para país, devendo ser propostos de acordo com as condições de cada local.

À nível de Brasil ainda não se tem relatos da elaboração de padrões relacionados à aplicação de lodos no solo, os quais normalmente são estocados em tambores, dispostos em aterros sanitários e em outros casos amontoados nas áreas próximas aos locais de geração destes.

Tal situação demonstra a necessidade da elaboração de estudos que avaliem cuidadosamente a questão da disposição de lodos no solo e também outros métodos de disposição, de acordo com as características do lodo e as condições locais e regionais. Paralelamente a estes estudos ou de preferência antecedendo a estes, é de fundamental importância o desenvolvimento de estudos que se disponham a avaliar as tecnologias de tratamento de maneira a se tentar desenvolver outras que

gerem menor quantidade de resíduos, bem como nas indústrias tentar utilizar tecnologias que resultem em menor quantidade de poluentes.

5.3.2- Resultados dos testes de lixiviação e solubilização

Nas amostras da torta da ETE BARUERI foram realizados testes de lixiviação e solubilização, como descrito anteriormente no ítem Metodologia.

A Tabela 5.10 apresenta os resultados obtidos nesses testes, realizados nas amostras da ETE BARUERI.

TABELA 5.10: Concentração de metais pesados nas amostras dos testes de lixiviação e solubilização e os limites da NBR 10.004 (mg/l)

Amostra	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
lixiviação	ND	0,103	0,031	63,5	2,039	3,064	0,29	1,725
concentração máxima								
no lixiviado	0,5	5,0	—	—	—	—	5,0	—
(NBR10.004)								
solubilização	ND	0,094	4,968	1,139	ND	17,89	0,10	0,001
concentração máxima								
no extrato (NBR10.004)	0,005	0,05	1,0	0,3	0,1	—	0,05	5,0

ND: não detectado

De acordo com a NBR 10.004, a qual faz a classificação do resíduo com base nos resultados obtidos nos testes de lixiviação e solubilização, a torta da ETE BARUERI foi classificada, quanto aos metais analisados no presente estudo, como resíduo da classe II (não-inerte).

5.3.3- Difractometria de Raio X

Como foi comentado no ítem metodologia, nas amostras de lodo realizou-se a análise de difração de raio X.

Tal análise foi proposta com o intuito de se conhecer as formas químicas predominantes, sob as quais os metais pesados estudados se apresentavam nos lodos. Como a concentração total dos metais seria conhecida pela digestão das amostras, o conhecimento da forma desses metais nos lodos seria de grande importância já que permitiria se ter uma idéia da possível dispersão desses metais no ambiente, no caso de disposição.

No entanto essa análise não se mostrou indicada para o caso dos lodos estudados, não atingindo o objetivo principal, já que a maioria dos possíveis compostos detectados não apresentaram metais pesados na sua constituição.

Para se atingir uma boa eficiência e confiabilidade nos dados obtidos nesse tipo de análise é de interesse que a amostra possua estrutura cristalina e seus compostos apresentem-se em concentrações superiores a 3 %. De acordo com FORMOSO¹⁸, apud BIDONE (1995), as substâncias amorfas com carência de periodicidade nos arranjos atômicos (iônicos ou moleculares) não podem ser caracterizadas, ou então, em casos especiais, o são com grande dificuldade.

O lodo por possuir uma estrutura amorfa e os metais pesados apresentarem concentrações muito abaixo de 3%, é um material que não é indicado para esse tipo de análise.

Uma observação semelhante a essa foi feita por BIDONE (1995), que encontrou as mesmas dificuldades para as amostras de húmus.

5.3.4- Metais pesados no digestor anaeróbio da ETE BARUERI

SOUZA (1982) comenta que em uma estação de tratamento de esgotos convencional por lodos ativados com tratamento dos lodos gerados por digestão anaeróbia, o processo limitante quanto à capacidade de recebimento de compostos tóxicos é a digestão anaeróbia.

¹⁸FORMOSO, M.L.L. *Difratometria de raio X*. Trabalho apresentado no XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, 1980, Camboriú. Boletim no.4, Técnicas Analíticas Instrumentais aplicadas à geologia, p.5-26 apud BIDONE, F.R.A. *A vermicompostagem dos resíduos sólidos de curtume, brutos e previamente lixiviados, utilizando composto de lixo orgânico urbano como substrato*. São Carlos, 1995. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

MOSEY (1976) de acordo com vários autores, observou que 80% dos metais pesados presentes no esgoto cru que chega à uma estação de tratamento de esgotos, atingem os digestores.

Com isso surgiu a necessidade de se tentar desenvolver maneiras de se relacionar a concentração de metais pesados com o nível de inibição no digestor.

Dentro disso MOSEY (1976), propôs um parâmetro k denominado Número de Mosey, que representasse o grau de toxicidade provocada pelo conjunto dos metais pesados Zn, Ni, Pb, Cd e Cu, o qual é dado em meq de metais/kg de sólidos totais no digestor. Sendo definido por:

$$k = \frac{Zn / 32,7 + Ni / 29,4 + Pb / 103,6 + Cd / 56,2 + Cu / 47,4}{W}$$

em que: Ni, Zn, etc. são as concentrações de Ni, Zn, expressas em mg/l; 29,4, 32,7, etc. são os pesos equivalentes dos respectivos metais quando no estado bivalente e W a concentração de sólidos totais no digestor expressa em kg/l.

Analisando vários trabalhos que forneciam dados de toxicidade de metais pesados na digestão anaeróbia, MOSEY (1976) propôs valores para k que representassem os níveis de inibição da digestão, auxiliando assim no controle do processo quando em presença de resíduos que contêm metais pesados.

$k < 200$ meq / kg ST	inibição improvável
$k \geq 400$ meq / kg ST	inibição total provável
$k > 800$ meq / kg ST	inibição quase certa

SOUZA (1982) em suas determinações dos efeitos dos metais pesados na digestão anaeróbia, obteve valores de k referentes as concentrações inibitórias dos metais, os quais confirmaram os valores propostos por MOSEY (1976).

Considerando-se válido esse parâmetro proposto por MOSEY (1976), resolveu-se determiná-lo para os digestores anaeróbios da ETE BAREURI e avaliar se os níveis de metais pesados existentes estavam afetando ou não a eficiência desses digestores.

Com os dados contidos na Tabela 5.8 e com o valor da concentração de sólidos totais nos digestores da ETE BARUERI que é de, aproximadamente, 0,02 kg/l, determinou-se o parâmetro K, de acordo com a equação:

$$k = \frac{30,46 / 32,7 + 9,7 / 29,4 + 4,79 / 103,6 + 0,3033 / 56,2 + 18,11 / 47,4}{0,02} \quad (1)$$

$$k = 84,75 \text{ meq/kg ST}$$

Portanto, de acordo com valor do número de Mosey, o qual encontra-se bem abaixo de 200 meq/kg ST, é improvável que ocorra a inibição da digestão anaeróbia do lodo pelos metais pesados na ETE BARUERI.

5.4- Metais nos lodos gerados no Reator compartimentado anaeróbio

No Reator compartimentado anaeróbio, o qual é subdividido em quatro câmaras conforme é mostrado na Figura 4.4, foram coletadas amostras dos lodos gerados nas três primeiras câmaras e analisadas quanto aos teores de vários parâmetros.

À seguir são apresentados os resultados obtidos nas análises realizadas nas amostras de lodo coletadas nesse reator. Tais resultados correspondem à média dos resultados obtidos em cada coleta.

Nas tabelas e figuras onde são apresentados os resultados referentes aos lodos, pode-se observar que tais lodos são chamados de lodo 1, lodo 2 e lodo 3, correspondendo ao lodo da primeira, segunda e terceira câmara.

A Tabela 5.11 apresenta os resultados dos parâmetros, expressos em porcentagem ou em mg/kg de lodo seco.

TABELA 5.11: Composição dos lodos gerados no Reator compartimentado anaeróbio

Constituinte	Lodo 1	Lodo 2	Lodo 3
P total	0,39	0,47	0,52
K	0,12	0,14	0,15
Ca	4,09	3,92	2,80
Mg	0,29	0,25	0,24
S	0,50	0,73	0,94
Fe	1,09	1,60	1,90
	mg/kg de lodo seco (105°C)		
Cd	0,17	0,33	0,67
Cr	45,77	51,90	56,67
Cu	148,93	222,10	265,40
Mn	76,23	86,73	93,60
Ni	21,40	32,50	36,53
Pb	97,17	112,00	122,30
Zn	449,67	829,30	810,67

A Figura 5.36, que foi elaborada à partir dos resultados da Tabela 5.11 expressos em mg/kg de lodo sêco, tem a finalidade de representar graficamente tais resultados. Nos gráficos que representam os resultados dos lodos, observa-se que o Fe encontra-se em detalhe devido à grande diferença entre os valores, o que já foi observado para os resultados dos lodos da ETE BARUERI.

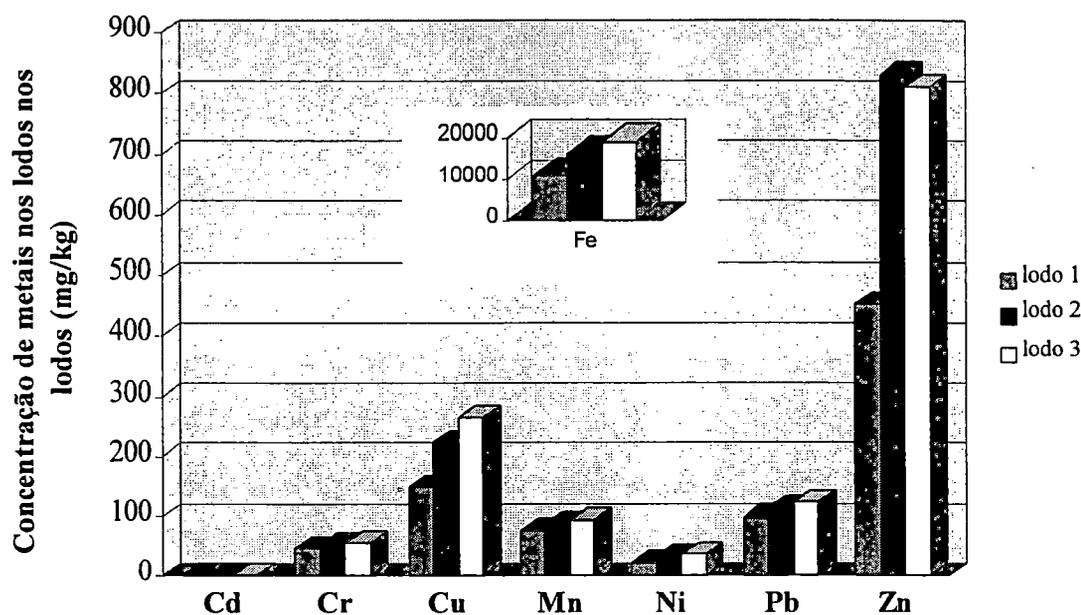


FIGURA 5.36: Concentração de metais nos lodos do Reator compartimentado anaeróbio, expressos em mg/kg de lodo sêco

Pela Tabela 5.11 pode-se observar que para a maioria dos parâmetros a concentração se apresentou pouco maior no lodo da terceira câmara. Entre os parâmetros expressos em porcentagem, o Ca e o Mg foram exceções, apresentando concentrações maiores no lodo da primeira câmara. Para os metais pesados expressos em mg/kg de lodo sêco, com exceção do Zn, todos apresentaram concentrações maiores no lodo da terceira câmara.

A Figura 5.36 demonstra que, embora o lodo da terceira câmara apresente maior concentração de metais pesados, as concentrações presentes nos três lodos são muito próximas. Com exceção do Cd e Cu para os quais a concentração no

lodo 3 mostrou-se bem maior, para os demais metais não houve uma diferença muito nítida entre as concentrações dos três lodos.

Como foi colocado em 5.2, em que foi comentada a remoção dos metais nesse reator, não foi possível esclarecer o comportamento dos metais ao longo do reator em termos da distribuição entre as câmaras e, conseqüentemente, esclarecer quais os fatores que estariam afetando nessa distribuição. De acordo com o que foi deduzido em 5.2, tal problema pode ter sido resultante da flotação do lodo dentro do reator, o que pode estar liberando parte dos metais que encontram-se associados ao lodo.

Dentro disso, e partindo-se do princípio de que a distribuição dos metais entre os três tipos de lodo nesse reator é dependente da remoção obtida em cada câmara, fica difícil discutir essa distribuição entre os lodos e conseqüentemente esclarecer os possíveis parâmetros que poderiam estar afetando.

Portanto, quanto as diferenças existentes entre as concentrações de metais nesses lodos chegou-se as mesmas conclusões do item 5.2, de que antes de se estudar a distribuição dos metais entre os lodos é necessário reduzir o problema da flotação do lodo no reator e, só então se tentar avaliar o comportamento dos metais nas várias câmaras e a distribuição destes nos lodos.

Do ponto de vista de concentração de metais pesados nos lodos, expressa em mg/kg de lodo seco, apresentada na Tabela 5.11, observa-se que esses lodos apresentam concentrações bem menores que as apresentadas na Tabela 5.7 para a torta da ETE BARUERI. Tais informações vem confirmar o fato de que o esgoto tratado no Reator compartimentado anaeróbio é resultante, principalmente, da contribuição doméstica, possuindo concentrações muito baixas de metais pesados e que a ETE BARUERI, por receber efluentes industriais, possui grande quantidade de metais pesados o que resulta em um lodo com alta carga de metais.

Comparando-se os dados da Tabela 5.11 com os dados da Tabela 3.11 e 3.13, as quais possuem os limites de concentração de metais no lodo para a aplicação no solo, para alguns países da Europa e Estados Unidos, observa-se que, ao contrário da ETE BARUERI, os lodos do reator encontram-se para a maioria dos metais, de acordo com os limites da Tabela 3.11. Os metais Cu e Ni não encontram-

se de acordo com os limites da Holanda, mas no entanto o Ni estapou o limite somente nos lodos das câmaras 2 e 3 e ainda por uma concentração muito pequena. O Pb estapou os limites da Suécia, mas também por uma concentração muito pequena.

Com respeito aos dados da Tabela 3.13 todos os valores de concentração de metais nos lodos do reator encontram-se abaixo dos limites estipulados pela EPA.

À seguir são apresentadas as concentrações de metais pesados nos lodos 1, 2 e 3, expressas em mg/l. Na Tabela 5.12 e Figura 5.37 encontram-se tais resultados.

TABELA 5.12: Concentração de metais pesados nos lodos do Reator
compartimentado anaeróbio(mg/l)

Metal	Lodo 1	Lodo 2	Lodo 3
Cd	0,003	0,008	0,010
Cr	1,81	2,29	2,26
Cu	2,71	4,75	3,75
Fe	258,01	416,84	360,85
Mn	1,75	2,23	1,73
Ni	0,50	0,83	0,68
Pb	2,24	2,88	2,30
Zn	10,61	21,30	14,04

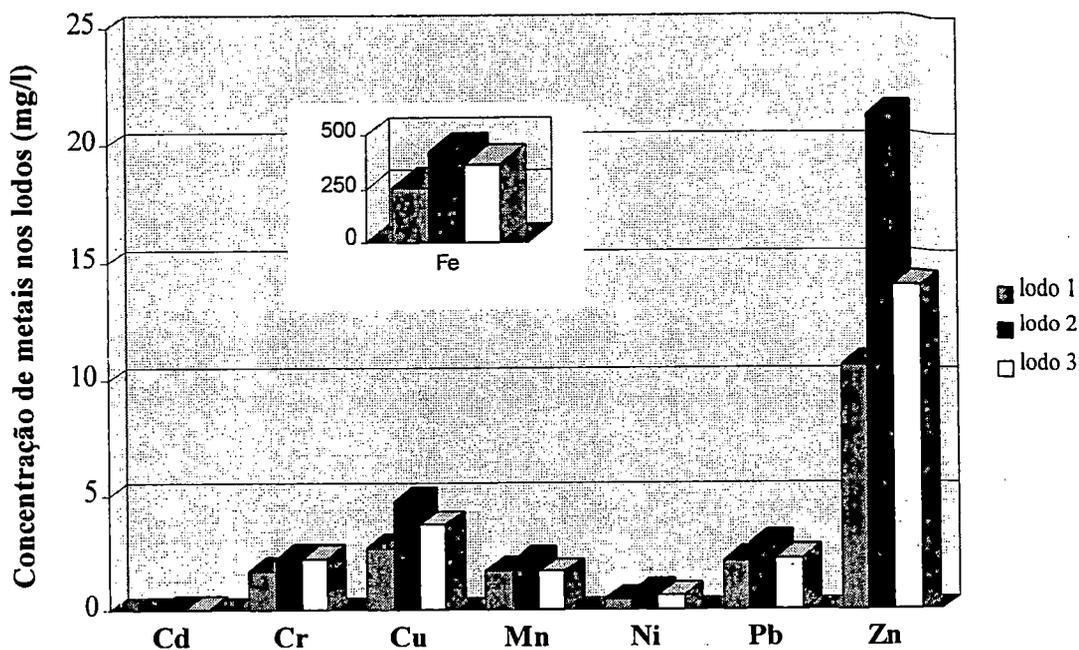


FIGURA 5.37: Concentração de metais nos lodos do Reator compartimentado anaeróbio, expressa em mg/l

Normalmente as concentrações de metais em mg/l nos três lodos foram muito próximas. Para a maior parte dos metais a concentração no lodo da segunda câmara foi maior, o que pode ser atribuído ao fato de o lodo da segunda câmara apresentar um concentração de sólidos totais um pouco superior. Mas aqui, novamente, se cai na questão que já foi comentada nos parágrafos anteriores e também no item 5.2, de que não dá para se concluir alguma coisa sem antes resolver o problema da flotação do lodo.

Como foi comentado no item Metodologia, nas amostras de lodo foram realizadas análises de difração de raioX. Os resultados obtidos nessas amostras indicaram o mesmo que foi observado para as amostras de lodo da ETE BARUERI, o qual encontra-se discutido no item 5.3.3.

Quanto ao Número de Mosey (k), que também já foi discutido no item 5.3.4 para a ETE BARUERI, este foi determinado para o reator utilizando-se os dados contidos na Tabela 5.12 e os valores de concentração de sólidos totais nos três lodos que são 0,023, 0,026 e 0,0225 kg/l, respectivamente.

À seguir são apresentadas as equações para a obtenção do parâmetro k para cada um dos lodos.

$$k = \frac{Zn / 32,7 + Ni / 29,4 + Pb / 103,6 + Cd / 56,2 + Cu / 47,4}{W}$$

$$k_1 = \frac{10,61 / 32,7 + 0,50 / 29,4 + 2,24 / 103,6 + 0,003 / 56,2 + 2,71 / 47,4}{0,023} \quad (2)$$

$$k_1 = 18,3 \text{ meq/kg ST}$$

$$k_2 = \frac{21,3 / 32,7 + 0,83 / 29,4 + 2,88 / 103,6 + 0,008 / 56,2 + 4,75 / 47,4}{0,026} \quad (3)$$

$$k_2 = 31,1 \text{ meq/kg ST}$$

$$k_3 = \frac{14,04 / 32,7 + 0,68 / 29,4 + 2,30 / 103,6 + 0,01 / 56,2 + 3,75 / 47,4}{0,0225} \quad (4)$$

$$k_3 = 24,6 \text{ meq/kg ST}$$

De acordo com os valores de k obtidos, observa-se que não há riscos de inibição do processo biológico no reator pelos metais pesados. Para os três lodos os valores de k foram muito abaixo do valor de 200 meq/kg ST, o que significa que a inibição é improvável.

6- CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1- Conclusões

No item Resultados e Discussão, as conclusões foram sendo colocadas à medida em que foi feita a discussão dos resultados, sendo expressas as conclusões gerais e parciais. Neste item serão apresentadas as conclusões de maneira resumida:

- a) A ETE BARUERI se caracteriza como um sistema de tratamento por lodos ativados que apresenta elevada remoção de metais pesados na sedimentação primária, quando em comparação com os dados apresentados na literatura, sendo esta remoção de 91,2 % para o Cd; 84,6 % para o Cr, Cu: 78,8 %, Fe: 86,7%, Mn: 55,2 %, Ni: 82,8%, Pb:83,8% e Zn: 85,5%.

- b) As concentrações médias de metais pesados no efluente da ETE BARUERI, expressas em mg/l, que são Cd: 0,0017, Cr: 0,064, Cu: 0,2633, Pb: 0,0273 e Zn: 0,0893, encontram-se abaixo dos limites permitidos pela CETESB para o lançamento em rios pertencentes até a classe 2, com relação aos metais determinados. Os limites estipulados para esses metais pela CETESB em mg/l, são Cd: 0,01, Cr: 0,5, Cu: 1,0, Pb: 0,1 e Zn: 5,0.

- c) A carga diária de metais pesados no lodo primário da ETE BARUERI é, em média, 2,5 vezes maior que a carga de metal no lodo secundário.

d) As concentrações de metais pesados no digestor anaeróbio da ETE BARUERI são, segundo o valor do número de Mosey (k), muito baixas para provocarem a inibição do processo de digestão anaeróbia do lodo.

e) As concentrações dos metais Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em mg/kg de lodo seco permitem classificar o lodo da ETE BARUERI, de acordo com os padrões estipulados pela Environmental Protection Agency (EPA), em lodo de boa qualidade para a utilização no solo, já com relação aos padrões de alguns países europeus como a Holanda, Suécia, Bélgica, Noruega e Alemanha, essa disposição não seria permitida.

f) A torta da ETE BARUERI, de acordo com os resultados dos testes de lixiviação e solubilização foi classificada como resíduo da classe II (não-inerte), com relação aos metais analisados no presente estudo.

g) A concentração de metais no esgoto bruto que chega ao Reator compartimentado anaeróbio e nos lodos gerados nesse reator são bem menores que as concentrações encontradas nas amostras coletadas na ETE BARUERI. Como exemplo disso pode-se citar o Cd, que no afluente do reator não é detectado e nos lodos desse reator a concentração média é de 0,39 mg/kg de lodo seco, já na ETE BARUERI a concentração no esgoto afluente é de 0,0147 mg/l e nos lodos a concentração média é de 13,97 mg/kg de lodo seco.

h) Dentro do Reator compartimentado anaeróbio ocorre uma grande movimentação de metais pesados, talvez como consequência da flotação do lodo dentro das câmaras do reator.

i) De acordo com o valor do número de Mosey (k), no Reator compartimentado anaeróbio não há riscos de ocorrer a inibição do processo anaeróbio pelos metais pesados.

j) Para as amostras de lodos gerados na ETE BARUERI e no Reator compartimentado anaeróbico a análise de difração de Raio X não se mostrou indicada, provavelmente pelo fato dessas amostras se caracterizarem como substâncias amorfas.

6.2- Sugestões

a) Avaliar o efeito da aplicação de cal no esgoto bruto, a diferentes valores de pH, na remoção de metais na sedimentação primária, para, posteriormente, avaliar-se a possibilidade do tratamento separado dos lodos primário e secundário gerados na ETE BARUERI.

b) Avaliar a forma química dos metais nos lodos primários gerados com ou sem a aplicação de cal.

c) Aplicar a torta de lodos de ETEs no solo e avaliar a dispersão dos metais no solo e a translocação nas plantas.

d) Realizar estudos que visem minimizar a geração de resíduos tanto nas indústrias como nas estações de tratamento de esgotos.

e) Comparar a constituição da torta da ETE BARUERI quando é realizado o condicionamento químico com cloreto férrico e cal e quando não é realizado esse condicionamento e, então avaliar a contribuição desses produtos químicos adicionados na concentração de poluentes no lodo.

f) Avaliar as contribuições industriais na ETE BARUERI e quantificar a sua importância na carga de metais pesados que chegam a essa estação de tratamento.

g) Realizar análises biológicas no lodo, como recomendado pela Environmental Protection Agency (EPA).

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B.J. Cadmium. In: _____, ed. *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley, 1990. Cap.6, p.100-124.

AMERICAN PUBLIC HEALTH; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 18ed. Washington, APHA/AWWA/WPCF, 1992.

ANGLIAN WATER. *Manual of good practice for utilisation of sewage sludge in agriculture*. Cambridgeshire, p.53, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10004 - *Resíduos sólidos - classificação*. São Paulo, 1987. 63p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10005 - *Lixiviação de resíduos*. São Paulo, 1987. 10p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10006 - *Solubilização de resíduos*. São Paulo, 1987. 2p.

- BAKER, D.E. Copper. In: ALLOWAY, B.J., ed. *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley, 1990. Cap.8, p.151-176.
- BIDONE, F.R.A. *A vermicompostagem dos resíduos sólidos de curtume, brutos e previamente lixiviados, utilizando composto de lixo orgânico urbano como substrato*. São Carlos, 1995. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BROWN, M. J., LESTER, J. N. Metal removal in activated sludge: the role of bacterial extracellular polymers. *Water Research*, v.13, p.817-837, 1979.
- CETESB. *Guia de coleta e preservação de amostras de água*. São Paulo, CETESB, 1987.
- CHEN, K.Y et al. Trace metals in wastewater effluents. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.46, n.12, p.2663-2675, 1974.
- CHENG, M.H; PATTERSON, J.W.; MINEAR, R.A. Heavy metals uptake by activated sludge. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.47, n.2, p.363-376, 1975.
- DAVIES, B.E. Lead. In: ALLOWAY, B.J., ed. *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley, 1990. Cap.9, p.177-196.
- DAVIS, R. D. Agricultural utilization of sewage sludge: A Review. *Journal of the Institution of Water and Environmental Management*, v.3, p.351-355, 1989.
- FLORENCE, T.M. The speciation of elements in waters. *Talanta*, v.29, p.345-, 1982.

FOESS, G.W.; SIEGER, R.B. Pathogen/Vector attraction reduction - Requirements of the sludge rules. *Water/Engineering & Management*, june, p.25-26, 1993.

FORSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. *Metal pollution in the aquatic environment*. 2.ed. New York, Springer-Verlag, 1983.

GOMES, L.P. *Estudo da caracterização física e da biodegradabilidade dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários*. São Carlos, 1989. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

HALLEY, E.; MILLER, G. A "backward" approach to sludge management. *Water Engineering & Management*, v.9, p.36-39, 1991.

JENKINS, R. L. et al. Metals removal and recovery from municipal sludge. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.53, p.25-32, 1981.

KEMPTON, S.; STERRITT, R.M.; LESTER, J.N. Heavy metals removal in primary sedimentation. I. The influence of metal solubility. *The Science of the Total Environment*, v.63, p.231-246, 1987a.

KEMPTON, S.; STERRITT, R.M.; LESTER, J.N. Heavy metals removal in primary sedimentation. II. The influence of metal speciation and particle size distribution. *The Science of the Total Environment*, v.63, p.247-258, 1987b.

KIEHL, E.J.; PORTA, A. *Análises de lixo e composto: métodos de amostragem, preparo da amostra, análises, cálculos e interpretação dos resultados analíticos*. Piracicaba, ESALQ/ Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes, 1980.

KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B.J.,ed. *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley, 1990. Cap.13, p.261-279.

- KORENTAJER, L. A review of the agricultural use of sewage sludge: benefits and potential hazards. *Water S.A.*, v.17, n.3, jul, p.189-196, 1991.
- LAKE, D. L. et al. Heavy metals solids association in sewage sludge. *Water Research*, v.23, p.285-291, 1989.
- LESTER, J. N. et al. The balance of heavy metals through a sewage treatment works. I. Lead, cadmium and copper. *The science of the total environment*, v.12, p.13-23, 1979.
- LESTER, J. N. Significance and behavior of heavy metals in wastewater treatment process. I. Sewage treatment and effluent discharge. *The Science of the Total Environment*, v.30, p.1-44, 1983.
- LESTER, J. N., et al. Significance and behavior of heavy metals in wastewater treatment process. II. Sludge treatment and disposal. *The Science of the Total Environment*, v.30, p.45-83, 1983.
- LESTER, J.N. *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes*. Flórida, CRC Press, 1987.
- LO, K. S. L.; CHEN, Y. H. Extracting heavy metals from municipal and industrial sludges. *The Science of the Total Environmental*, v.90, p.99-116, 1990.
- MALAVOLTA, E. et al. *Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações*. Piracicaba, Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1989.
- MANAHAN, S.E. *Environmental chemistry*. 4.ed. Missouri, Lewis, 1990.

MATTHEWS, P. J. Sewage sludge disposal in the UK: a new challenge for the next twenty years. *Journal of the Institution of Water Environmental Management*, v.6, p.551-559, 1992.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. *Comportamento de Cu, Cd, Cr, Ni e Zn adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH*. Piracicaba, 1994. Tese (Livre Docência) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

McGRATH, S.P.; SMITH, S. Chromium. In: ALLOWAY, B.J., ed. *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley, 1990. Cap.7, p.125-150

McGRATH, S.P.; SMITH, S. Nickel. In: ALLOWAY, B.J., ed. *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley, 1990. Cap.7, p.125-150

McNICOL, R.D; BECKETT, P.H.T. The distribution of heavy metals between the principal components of digested sewage sludge. *Water Research*, v.23, n.2, p.199-206, 1989.

METCALF, L., EDDY, H. P. *Wastewater Enginnering: treatment, disposal, reuse* Mc Graw-Hill, 3a edição, p.1334, 1991.

MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S. *Heavy metals in natural waters*. New York, Springer-Verlag, 1984.

MOSEY, F.E. Assessment of the maximum concentration of heavy metals in crude sewage which will not inhibit the anaerobic digestion of sludge. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.75, p.10-18, 1976.

NELSON, P.O.; CHUNG, A.K.; HUDSON, M.C. Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.53, n.8, p.1323-1333, 1981.

OLIVER, B.G.; COSGROVE, E. G. The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant. *Water Research*, v.8, p.869-874, 1974.

PATTERSON, J.W.; KODULULA, P.S. Metals distributions in activated sludge systems. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.56, n.5, p.432-441, 1984.

PETRASEK, A.C.; KUGELMAN, I.J.JR. Metals removals in conventional wastewater treatment plants. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.55, n.9, p.1183-1190, 1983.

POVINELLI, J. *Ação dos metais pesados nos processos biológicos de tratamento de águas residuárias*. São Carlos, 1987. Tese (Livre Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

POVINELLI, S.C.S. *Estudo da hidrodinâmica e partida de reator anaeróbio com chicanas tratando esgoto sanitário*. São Carlos, 1994. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

RUDD, T.; STERRITT, R.M.; LESTER, J.N. Complexation of heavy metals by extracellular polymers in the activated sludge process. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.56, n.12, p.1260-1268, 1984.

SÃO PAULO. SECRETARIA DOS SERVIÇOS E OBRAS PÚBLICAS. COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. *ETE Barueri - Estação de Tratamento de Esgotos*. São Paulo, SABESP, s.d.

SEWAGE SLUDGE DISPOSAL *Journal of the Institution of Water Environmental Management*, v.3, p.208-211, 1989.

SIEGER, R.B.; HERMANN, G.J. Land application requirements of the new sludge rules. *Water/Engineering & Management*, august, p.30-35, 1993.

SIGMUND, T.W.; SIEGER, R.B. The new surface disposal requirements. *Water/Engineering & Management*, september, p.18-30, 1993.

SMITH, K.A.. Manganese. In: ALLOWAY, B.J., ed. *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley, 1990. Cap.10, p.197-221.

SOMMERS, L.E; NELSON, D.W. Determination of total phosphorus in soils: a rapid perchloric acid digestion procedure. *Soil Science Society of America Proceedings*, v.36, p.902-904, 1972.

SOUZA, M.E. *Influência Simultânea de Elevadas Concentrações de Metais Pesados e Cianetos na Digestão Anaeróbia de Lodos de Esgotos*. São Paulo, 1982 Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica - Universidade de São Paulo.

STEPHENSON, T. et al. Mechanism of metal removal in activated sludge. *Journal of Environmental Engineering*, v.113, n.5, p.1074-1088, 1987.

STEPHENSON, T.; LESTER, J. N. Heavy metal behaviour during the activated sludge process. I. Extent of soluble and insoluble metal removal. *The Science of the Total Environment*, v.63, p.199-214, 1987a.

STEPHENSON, T.; LESTER, J. N. Heavy metal behaviour during the activated sludge process. II. Insoluble metal removal mechanisms. *The Science of the Total Environment*, v.63, p.215-230, 1987b.

- STERRITT, R.M.; LESTER, J.N. Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment processes. III. Speciation in waste waters and related complex matrices. *The Science of the Total Environment*, v.34, p.117-141, 1984.
- STOVELAND, S. M. et al. The balance of heavy metals through a sewage treatment works. II. Chromium, nickel and zinc. *The Science of the Total Environmental*, v.12, p.25-34, 1979.
- STOVELAND, S.; LESTER, J.N. A study of the factors which influence metal removal in the activated sludge process. *The Science of the Total Environment*, v.16, p.37-54, 1980.
- STOVER, R.C.; SOMMERS, L.E.; SILVIERA, D.J. Evaluation of metals in wastewater sludge. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.48, n.9, p.2165-2175, 1976.
- TYAGI, R. D. et al. Bacterial leaching of toxic metals from municipal sludge: influence of sludge characteristics. *Water Environment Research*, v.65, p.196-204, 1993.
- VAN VOORNEBURG, F.; VAN VEEN, H. J. Treatment and disposal of municipal sludge in the Netherlands. *Journal of the Institution of Water and Environmental Management*, v.7, p.117-121, 1993.
- WEF RESIDUALS MANAGEMENT COMMITTEE. Biosolids and the 503 standards. *Water Environment & Technology*, may, p.57-62, 1993.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking-water quality: health criteria and other supporting information*. Geneva, World Health Organization, v.2, 1984.

ZABEL, T.F. Diffuse sources of pollution by heavy metals. *Journal of the Institution of Water Environmental Management*, v.7, p.513-520, 1993.

ANEXOS

TABELA A.1: Concentração e remoção de cádmio nas coletas realizadas na ETE
BARUERI

Coleta	Concentração mg/l			Remoção %		
	afluente	efluente primário	efluente final	tratamento primário	tratamento secundário	tratamento total
coleta 1	0,019	0,004	0,005	78,9	-25,0	73,7
coleta 2	0,009	ND	ND	100	0	100
coleta 3	0,016	ND	ND	100	0	100

TABELA A.2: Concentração e remoção de chumbo nas coletas realizadas na ETE
BARUERI

Coleta	Concentração mg/l			Remoção %		
	afluente	efluente primário	efluente final	tratamento primário	tratamento secundário	tratamento total
coleta 1	0,256	0,042	0,049	83,6	-16,7	80,9
coleta 2	0,176	0,018	0,015	89,8	16,7	91,5
coleta 3	0,157	0,035	0,018	77,7	48,6	88,5

TABELA A.3: Concentração e remoção de cobre nas coletas realizadas na ETE
BARUERI

Coleta	Concentração mg/l			Remoção %		
	afluente	efluente primário	efluente final	tratamento primário	tratamento secundário	tratamento total
coleta 1	1,091	0,252	0,703	76,9	-179,0	35,6
coleta 2	1,366	0,136	0,077	90,0	43,4	94,4
coleta 3	0,911	0,079	0,01	91,3	87,3	98,9

TABELA A.4: Concentração e remoção de cromo nas coletas realizadas na ETE

BARUERI

Coleta	Concentração			Remoção		
	mg/l			%		
	afluente	efluente primário	efluente final	tratamento primário	tratamento secundário	tratamento total
coleta 1	2,166	0,377	0,159	82,6	57,8	92,7
coleta 2	1,920	0,245	0,028	87,2	88,6	98,5
coleta 3	0,501	0,085	0,005	83,0	94,1	99,0

TABELA A.5: Concentração e remoção de ferro nas coletas realizadas na ETE

BARUERI

coleta	Concentração			Remoção		
	mg/l			%		
	afluente	efluente primário	efluente final	tratamento primário	tratamento secundário	tratamento total
coleta 1	16,4	2,023	0,468	87,7	76,9	97,1
coleta 2	18,64	2,35	0,165	87,4	93,0	99,1
coleta 3	18,50	2,75	0,35	85,1	87,3	98,1

TABELA A.6: Concentração e remoção de manganês nas coletas realizadas na ETE

BARUERI

Coleta	Concentração			Remoção		
	mg/l			%		
	afluente	efluente primário	efluente final	tratamento primário	tratamento secundário	tratamento total
coleta 1	0,206	0,105	0,095	49,0	9,5	53,9
coleta 2	0,167	0,07	0,044	58,1	37,1	73,7
coleta 3	0,203	0,083	0,050	59,1	39,8	75,4

TABELA A.7: Concentração e remoção de níquel nas coletas realizadas na ETE
BARUERI

Coleta	Concentração mg/l			Remoção %		
	afluente	efluente primário	efluente final	tratamento primário	tratamento secundário	tratamento total
coleta 1	0,566	0,114	0,119	79,9	-4,4	79,0
coleta 2	0,345	0,035	0,046	89,9	-31,4	86,7
coleta 3	0,325	0,063	0,047	80,6	25,4	85,5

TABELA A.8: Concentração e remoção de zinco nas coletas realizadas na ETE
BARUERI

Coleta	Concentração mg/l			Remoção %		
	afluente	efluente primário	efluente final	tratamento primário	tratamento secundário	tratamento total
coleta 1	1,264	0,278	0,148	78,0	46,8	88,3
coleta 2	1,541	0,137	0,076	91,1	44,5	95,1
coleta 3	0,783	0,105	0,044	86,6	58,1	94,4

TABELA A.9: Concentração e remoção de SST nas coletas realizadas na ETE
BARUERI

Coleta	Concentração mg/l			Remoção %		
	afluente	efluente primário	efluente final	tratamento primário	tratamento secundário	tratamento total
coleta 1	1122	119	21	89,4	82,4	98,1
coleta 2	884	154	19	82,6	87,7	97,9
coleta 3	909	102	13	88,8	87,3	98,6

TABELA A.10: Concentração e remoção de chumbo nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

Coleta	Concentração mg/l					Remoção %				
	afluente	cam.1	cam.2	cam.3	efluente	cam.1	cam.2	cam.3	cam.4	total
coleta 1	0,041	0,054	0,05	0,18	0,091	-31,7	7,4	260,0	49,4	121,9
coleta 2	0,025	0,017	0,016	0,024	0,015	32,0	5,9	-50,0	37,5	40,0
coleta 3	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	—

TABELA A.11: Concentração e remoção de cobre nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

Coleta	Concentração mg/l					Remoção %				
	afluente	cam.1	cam.2	cam.3	efluente	cam.1	cam.2	cam.3	cam.4	total
coleta 1	0,15	0,19	0,018	0,2	0,106	-26,7	90,5	-1011	47	29,3
coleta 2	0,148	0,112	0,101	0,124	0,084	24,3	9,8	-22,8	32,3	43,2
coleta 3	0,013	0,017	0,019	0,01	0,007	-30,8	-11,8	43,4	30	46,2

TABELA A.12: Concentração e remoção de cromo nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

Coleta	Concentração mg/l					Remoção %				
	afluente	cam.1	cam.2	cam.3	efluente	cam.1	cam.2	cam.3	cam.4	total
coleta 1	1,397	0,015	0,01	0,03	ND	98,9	33,3	-200	100	100
coleta 2	0,013	0,027	0,017	0,016	0,025	107,7	37,0	5,9	-56,3	-92,3
coleta 3	0,055	0,039	0,041	0,049	0,029	29,1	-5,1	-19,5	40,8	47,3

TABELA A.13: Concentração e remoção de ferro nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

Coleta	Concentração mg/l					Remoção %				
	afluente	cam.1	cam.2	cam.3	efluente	cam.1	cam.2	cam.3	cam.4	total
coleta 1	1,7	1,75	1,87	2,27	1,57	-2,9	-6,8	-21,4	30,8	7,6
coleta 2	1,288	1,995	0,68	1,065	0,944	-54,9	65,9	-56,6	11,4	26,7
coleta 3	0,505	0,756	0,41	0,258	0,371	-49,7	45,8	37,1	-43,8	26,5

TABELA A.14: Concentração e remoção de manganês nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

Coleta	Concentração mg/l					Remoção %				
	afluente	cam.1	cam.2	cam.3	efluente	cam.1	cam.2	cam.3	cam.4	total
coleta 1	0,041	0,039	0,025	0,025	0,038	4,9	35,9	0	-52,0	7,3
coleta 2	0,024	0,028	0,024	0,03	0,027	-16,7	14,3	-25,0	10	-12,5
coleta 3	0,018	0,019	0,016	0,009	0,018	-5,6	15,8	43,8	-100	0

TABELA A.15: Concentração e remoção de zinco nas coletas realizadas no Reator compartimentado anaeróbio

Coleta	Concentração mg/l					Remoção %				
	afluente	cam.1	cam.2	cam.3	efluente	cam.1	cam.2	cam.3	cam.4	total
coleta 1	0,205	0,196	0,284	0,288	0,177	4,4	-44,9	-1,4	38,5	13,7
coleta 2	0,128	0,133	0,072	0,131	0,117	-3,9	45,9	-81,9	10,7	8,6
coleta 3	0,088	0,055	0,061	0,04	0,046	37,5	-10,9	34,4	-15	47,7

TABELA A.16: Concentração e remoção de SST nas coletas realizadas no Reator
compartmentado anaeróbio

Coleta	Concentração mg/l					Remoção %				
	influent e	cam.1	cam.2	cam.3	efluente	cam.1	cam.2	cam.3	cam.4	total
coleta 1	180	127	143	134	106	29,44	-12,6	6,0	20,9	41,0
coleta 2	175	129	92	108	99	26,3	28,7	-17,4	8,3	43,4
coleta 3	167	143	101	62	75	14,4	29,4	38,6	-21,0	55,1