

Antônio Carlos Rossin

REMOÇÃO DE METAIS PESADOS NO  
TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁ-  
RIOS

ARQUIVO TECNICO

5312  
R736r  
011062



03980



011062

XI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

FORTALEZA, CEARÁ, 20 A 25 DE SETEMBRO DE 1981

"REMOÇÃO DE METAIS PESADOS NO TRATAMENTO DE  
ESGOTOS SANITÁRIOS"

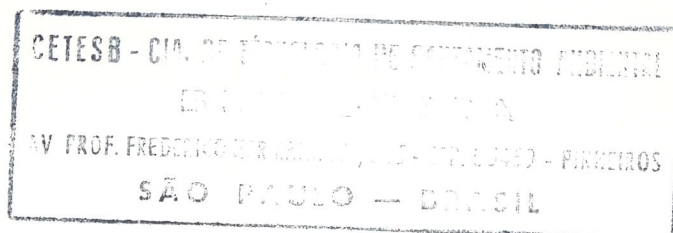
ANTONIO CARLOS ROSSIN

SANEAMENTO BÁSICO (SISTEMAS DE ESGOTOS - TRATAMENTO E DISPO  
SIÇÃO FINAL DE ESGOTOS DOMÉSTICOS E INDUSTRIAIS).

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

AV. PROF. FREDERICO HERMANN JR., 345

05459 - SÃO PAULO - SP



## RESUMO

O comportamento de seis metais (Cd, Cu, Cr, Pb, Ni e Zn) no tratamento primário e de lodos ativados de esgotos domésticos foi estudado usando instalações pilotos. Os resultados mostraram que grande parte de certos metais é removida através do lodo primário, entretanto, parte atinge os sistemas de lodos ativados e é removida com grande eficiência por este processo e foi observado que fatores operacionais interferem nas eficiências de remoções.

ANTONIO CARLOS ROSSIN

Engenheiro da CETESB e professor da Faculdade de Saúde Pública - USP. Engenheiro Industrial Modalidade Química (FEI - PUCSP) e Engenheiro Sanitarista (FSP - USP), Mestre e Doutor em Saúde Pública pelo Imperial College da Universidade de Londres. Cursos de especialização em Operação e Manutenção de Sistemas de Tratamento de Água e de Esgotos Sanitários realizados na CETESB, SURSAN, Waste Water Technical School (Mo - USA) e Curso Regional Latino Americano de Projetos de Saneamento Básico - CENDEC - IDE - Banco Mundial realizado em Brasília. Iniciou o Plano de Amostragem da Rede de Abastecimento de Água da Grande São Paulo, gerenciou a Gerência de Assistência aos Sistemas da CETESB, orientando os sistemas públicos de abastecimento de água e de esgotos sanitários, quanto aos mais diversos aspectos, indo desde a orientação à implantação de sistemas de cloração, como o estudo de funcionamento de grandes instalações. Autor do texto Jar Test e Desinfecção de Água do livro Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água editado pela CETESB/FSP/SUBIM/USAID/BNH - 1974 e 1977.

## INTRODUÇÃO

O tratamento de águas residuárias tem assumido um importante papel no ciclo hidrológico, tendo em vista o crescente reuso da água. Em particular, a capacidade de remoção de metais pesados durante o processo de tratamento é muito importante desde que concentrações significativas de metais pesados no efluente de instalações de tratamento de águas residuárias podem causar uma poluição substancial do corpo receptor. Assim sendo, o tratamento de água para o abastecimento terá que remover tais poluentes para que a água adquira as qualidades especificadas pelos limites de potabilidade com referência a metais pesados.

Cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco, assim como o mercúrio, são os metais de maior interesse em termos de saúde ambiental. Quando tais elementos são absorvidos por um organismo vivo, em condições anormais, eles poderão causar danos estruturais às células ou inibição de suas atividades enzimáticas (Purves, 1977). Plantas ou animais podem acumular metais, passando ao homem através da cadeia alimentar (Purves, 1977). Certos metais podem ser benéficos ou maléficos ao homem dependendo de sua concentração ou forma química no meio ambiente.

A remoção de metais durante o tratamento de águas residuárias pode ocorrer em duas fases distintas (Oliver e Cosgrove, 1974). A remoção durante a sedimentação primária é um processo físico e depende da associação do metal com o material particulado sedimentável, enquanto que a remoção no tratamento biológico secundário é provavelmente um processo mais complexo e depende de uma série de fatores (Brown e Lester, 1979).

No tratamento primário há uma remoção mínima de metais dissolvidos e devido a isto a proporção entre concentração de metais dissolvidos e concentração total de metais no afluente aumen

ta (Oliver e Cosgrove, 1974). Assim sendo a remoção de metais durante o tratamento primário é controlada pela eficiência de remoção dos sólidos em suspensão e pela forma química do metal (solúvel ou insolúvel). Estes dois fatores são influenciados por sua vez por outros, tais como:

- A remoção de sólidos em suspensão é afetada por:

1. Parâmetros do projeto e geometria do tanque
2. Vazão
3. Concentração de sólidos em suspensão no afluente

- A forma química do metal pode depender de:

1. Concentração do metal no afluente
2. Concentração de material orgânico
3. Presença de quelantes
4. Dureza, alcalinidade e pH.

Como consequência, a remoção de metais pesados durante a sedimentação primária é bastante variável. São apresentadas na tabela 1 as remoções encontradas por vários autores. Examinando-se tais valores observa-se que não há grande correlação entre concentrações de metais no afluente e percentagem removida.

Estudos realizados na Estação de Tratamento de Esgotos de Oxford, Inglaterra (Lester, 1981) mostraram que, chumbo, cobre e zinco foram os metais que apresentaram maiores eficiências de remoção durante o tratamento primário. Níquel e cádmio apresentaram as menores eficiências.

A remoção de metais durante o tratamento biológico tem sido exhaustivamente estudada, sendo que a maioria dos resultados foi apresentada para instalações de lodos ativados quer em escala de laboratório, instalações pilotos ou instalações normais. A remoção de metais no tratamento biológico depende da remoção dos metais pela biomassa e da separação da biomassa durante a sedimentação secundária. No caso mais específico do processo de lodos ativados não somente a remoção depende da eficiência de sedimentação como também da eficiência de floculação da biomassa. Tem sido observado que no processo de lo

Tabela 1 -- Concentrações de metais pesados no esgoto doméstico e sua remoção no processo de sedimentação primária.

Metal	1		2		3		4		5-6		7		8	
	conc. ug/l	% R	conc. ug/l	% R	conc. ug/l	% R	conc. ug/l	% R	conc. ug/l	% R	conc. ug/l	% R	conc. ug/l	% R
Cádmio	24	25	-	-	6	60	5	30	6	72	7	43	21	14
Chumbo	390	59	620	40	230	66	140	50	160	73	630	67	119	54
Cobre	220	70	560	45	310	33	120	40	160	70	430	61	127	23
Cromo	190	36	710	28	290	55	90	40	60	51	-	-	95	17
Níquel	-	-	190	21	330	15	80	35	40	23	-	-	78	1
Zinco	1050	68	910	41	2400	54	600	35	1650	74	-	-	418	19

Fonte: Rossin (1981)

dos ativados a remoção de certos metais como chumbo, cobre e cromo é mais eficiente do que a ocorrida na sedimentação primária (Brown et al., 1973; Chen et al., 1974).

A remoção de metais pesados no processo de lodos ativados é influenciada por vários fatores. Redução na eficiência de remoção tem sido observada devido às altas cargas hidráulicas, pobre biofloculação e altas concentrações de sólidos nos efluentes (Robert et al., 1977). A eficiência de remoção também pode ser afetada por outros fatores operacionais, incluindo idade de lodos, concentrações de sólidos em suspensão no efluente (Sterritt e Lester, 1981) e DQO do efluente (Stoveland e Lester, 1980). Fatores físicos e químicos como temperatura, pH, concentração de íons metálicos, solubilidade e valência do metal, tamanho de partículas e a presença de quelantes afetam a eficiência de remoção.

Na tabela 2 são apresentadas eficiências de remoção de vários metais, obtidas em instalações pilotos e normais de tratamento de lodos ativados. Observa-se na tabela 2 uma grande variação nas eficiências de remoção, o que demonstra a variedade de capacidade de remoção que existe no processo de lodo ativado. Cobre, cromo e zinco apresentaram grandes remoções, enquanto baixos valores foram encontrados para o níquel.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Duas instalações pilotos foram utilizadas para se estudar a remoção dos metais cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco durante a sedimentação primária e no processo de lodos ativados. As instalações pilotos estavam localizadas junto à Estação de Tratamento de Esgotos de Hogsmill Valley em Kingston Upon Thames na Inglaterra, de onde o esgoto bruto e o efluente primário foram utilizados para os experimentos.

Tabela 2 - Concentrações de metais pesados no efluente primário e suas remoções no processo de lodos ativados.

	1*	2*	3 e 4*	5*	6*	7*	8**	9**	10***	11***									
Metal	Conc. ug/l	% R	Conc. ug/l	% R	Conc. ug/l	% R	Conc. ug/l	% R	Conc. ug/l	% R	Conc. ug/l	% R							
Cádmio	3	50	3	7	18	11	19	47	-	-	18	62	13	39	10	26	9	69	
Chumbo	90	79	70	30	160	43	100	53	380	92	55	61	95	56	100	70	27	70	47
Cobre	210	60	72	25	170	61	110	77	480	83	98	43	920	33	100	35	180	42	
Cromo	130	54	50	50	59	78	310	82	270	69	79	60	210	57	100	88	95	95	
Níquel	280	1	50	15	-	-	190	41	110	32	77	9	73	21	100	14	110	25	
Zinco	1130	50	390	38	350	48	310	59	3590	57	530	57	320	65	500	49	610	51	

\* Estação de Tratamento de Esgotos

\*\* Instalação Piloto

\*\*\* Escala de Laboratório (esgoto sintético)

Fonte: Rossin (1981)

Instalação piloto de sedimentação primária

A instalação piloto foi projetada de modo a possibilitar o seu funcionamento a vazão constante e a vazão variável. Três condições de operação foram escolhidas e estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Condições de operação da instalação piloto de sedimentação primária

Condição de Vazão	Vazão, $l s^{-1}$	Carga superficial, $mh^{-1}$	Tempo retenção, h
constante	0.111	0.56	2.28
constante	0.333	1.68	0.76
variável *	0.045 - 0.168	0.23 - 0.85	-

\* simulando a variação diária de vazão que ocorre normalmente em uma instalação de esgotos domésticos.

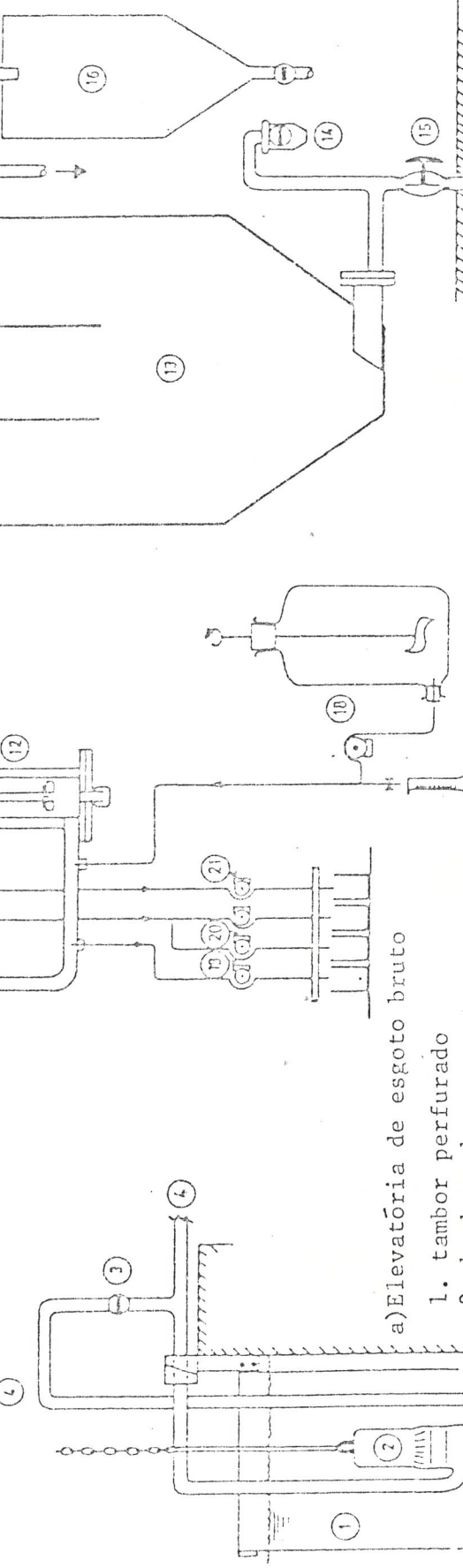
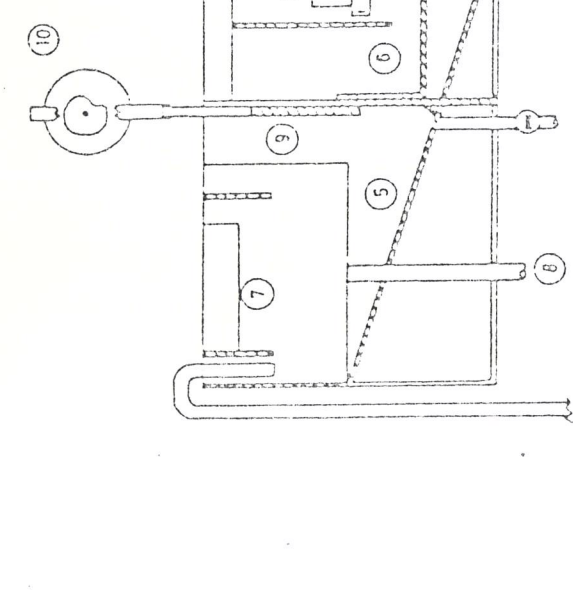
A instalação piloto era composta de sete sistemas:

- (a) elevatória de esgoto bruto;
- (b) sistema de nível constante e de distribuição;
- (c) sistema de mistura rápida;
- (d) tanque de sedimentação;
- (e) sistema de medição de vazão;
- (f) descarga de lodos;
- (g) sistema de amostragem.

Na figura 1 é apresentado o diagrama da instalação. Deve-se ressaltar que a instalação foi projetada para se testar também o efeito de certos produtos químicos na sedimentação primária e daí a razão da existência de um misturador rápido. Entretanto, nos experimentos aqui relatados nenhum produto químico foi adicionado.

O esgoto bruto, após tratamento preliminar de gradeamento e desarenação, era bombeado até a instalação piloto, utilizando

- b) Sistema de nível constante e de distribuição
- c) Sistema de mistura rápida
- d) Sistema de sedimentação primária
- e) Sistema de medição



- a) Elevatória de esgoto bruto
- f) Sistema de dosagem

- 1. tambor perfurado
- 2. bomba submersa
- 3. válvula de controle de vazão
- 4. tubo de alimentação
- 5. compartimento de nível constante
- 6. compartimento de distribuição
- 7. vertedouro retangular
- 8. tubo de descarga
- 9. vertedouro triangular
- 10. programador
- 11. vertedouro retangular
- 12. câmara de mistura
- 13. tanque de sedimentação primária
- 14. válvula de coleta de lodos
- 15. tubo de descarga de lodos
- 16. tanque de medição
- 17. válvula de três vias
- 18. reservatório e bomba dosadora
- 19. bomba de amostragem do afluente (antes da mistura)
- 20. bomba de amostragem do efluente (após a mistura)
- 21. bomba de amostragem do afluente (antes da mistura)

- g) Sistema de amostragem

Figura 1 - Diagrama da instalação piloto de sedimentação primária

do-se bomba submersa. O sistema de nível constante e distribuição foi projetado para possibilitar a obtenção de vazão variável através da movimentação programada de um vertedouro triangular (ângulo =  $30^{\circ}$ ) e assim possibilitando a simulação de vazões variáveis comumente encontradas em instalações de tratamento de esgotos domésticos. Este sistema foi construído em acrílico, devido à sua baixa concentração metálica.

O tanque de sedimentação era cilíndrico na parte superior com um diâmetro de 1 m e altura de 1,10 m e de fundo cônico ( $60^{\circ}$ ). Sua altura total era de 1,90 m. A capacidade total do tanque era de  $0,915 \text{ m}^3$ . Escolheu-se fibra de vidro para a confecção dos tanques, devido seu baixo teor metálico e facilidade de transporte. Os lodos eram descarregados pela parte inferior do tanque e o sistema dispunha de ponto de amostragem do lodo decantado.

A vazão durante os experimentos era medida verificando-se o tempo de enchimento de um tanque de 60 l de capacidade que poderia receber o efluente do tanque de sedimentação, bastando para tanto a operação de uma válvula de três vias, colocada no tubo de saída do efluente.

O lodo primário era descarregado através de bombeamento para um tanque de aço inox calibrado, possibilitando sua medição. O sistema de amostragem era composto por bombas peristálticas que bombeavam as amostras até os frascos de amostragens colocados em uma bandeja fixa sobre a qual movimentava-se uma ponte, na qual os tubos flexíveis de borracha-silicone de descargas de amostras estavam fixos. O movimento da ponte se dava devido à presença de um motor com redutor que, acionado por um dispositivo automático, possibilitava a descarga das amostras em frascos diferentes e em tempos diferentes. Dois pontos de amostragem foram selecionados, de modo a se obter amostras de esgoto bruto e de esgoto decantado. Com este sistema era possível a obtenção de amostras individuais ou compostas.

## Programa operacional para o estudo de remoção de metais em sedimentação primária

Foi programada a execução de três grupos de experimentos, cujas condições estão apresentadas na tabela 5. Cada experimento foi repetido quatro vezes, a fim de se obter maior número de informações. Normalmente os experimentos começaram às 15:00 h e a instalação era mantida em funcionamento durante a noite para entrar em regime. Às 9:00 h do dia seguinte iniciava-se a coleta de amostras a cada três horas. Às 12:00 h do terceiro dia parava-se o funcionamento do tanque e a coleta de amostras.

## Controle operacional na sedimentação primária

Os parâmetros normais de operação, como sólidos em suspensão (SS) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), foram determinados baseados nas normas utilizadas na Inglaterra (Government of Great Britain, 1972).

## Instalação piloto de lodos ativados

A instalação piloto de lodos ativados consistia em um tanque de aeração e um decantador, feitos em vidro borossilicato e empregando o processo de mistura completa. A figura 2 apresenta um diagrama da instalação piloto. O efluente da decantação primária da Estação de Tratamento de Hogsmill Valley era bombeado para o tanque de aeração da instalação piloto (63 l), passando antes por um trocador de calor, a fim de manter constante a temperatura durante os experimentos ( $17^{\circ}\text{C} \pm 2.0^{\circ}\text{C}$ ).

A instalação piloto fora projetada para operar a vazão constante de  $15 \text{ l h}^{-1}$ , o que resultou em um tempo de retenção nos tanques de aeração de 4,2 h. O decantador com um volume de 20 l oferecia um tempo de retenção de 1,3 h e uma carga superficial de  $9 \text{ m.d}^{-1}$ . O lodo era removido da parte inferior do decantador e bombeado para o tanque de aeração. O ar era adicionado através de difusores de vidro poroso, utilizando-



-se uma bomba diafragma.

A descarga de excesso de lodo produzido no tratamento era feita automaticamente por uma bomba peristáltica que descarregava um volume pré-determinado a cada hora e com isto era possível estabelecer-se diferentes idades de lodos.

A coleta de amostras era feita usando-se um sistema idêntico ao empregado na instalação de sedimentação primária. Três pontos de amostragem foram selecionados, possibilitando a coleta de amostras do afluente, dos lodos ativados e do efluente do decantador secundário.

#### Programa operacional para estudo de remoção de metais no processo de lodos ativados

Operou-se a instalação piloto com três idades de lodos diferentes, ou seja, 4,9 e 12 dias, utilizando-se esgoto primário e com baixa concentração de metais. Em uma segunda etapa, as mesmas idades de lodo foram usadas, somente que, adicionou-se metais de modo a simular o esgoto proveniente de áreas altamente industrializadas. A recirculação de lodo geralmente foi mantida na razão de 1:1 com relação à vazão afluente, entretanto, por limitados períodos, esta razão foi aumentada para 1.5:1 num esforço de prevenir perdas de sólidos durante períodos de "bulking". Para iniciar a operação, empregou-se semente de lodo ativado da Estação de Tratamento de Esgotos de Hogsmill Valley, cuja idade de lodos era em média de 6 dias.

#### Controle operacional no processo de lodos ativados

Foram determinados, durante os experimentos, os sólidos em suspensão (SS) e a demanda bioquímica do oxigênio (DBO) no afluente, lodos ativados e efluente secundário. Também era frequente a determinação do Índice Volumétrico de Lodo (IVL). Estes parâmetros foram determinados utilizando-se as normas empregadas na Inglaterra (Government of Great Britain, 1972).

### Determinações de metais pesados

As análises de cádmio, chumbo, cobre, cromo níquel e zinco foram realizadas utilizando-se espectrofotometria de absorção atômica sem chama e baseadas em trabalhos apresentados por Carrondo et al., (1979) e Stoveland et al., (1979). As amostras eram preservadas com ácido nítrico P.A a 1% (V/V). Amostras de lodos ativados eram homogenizadas usando-se um triturador (Ultra Turrax) e diluídas dez vezes com uma solução a 1% (V/V) de ácido nítrico.

### RESULTADOS

#### A influência da concentração afluyente de metais na sua remoção durante a sedimentação primária

Foram realizados doze experimentos para se verificar a remoção de metais pesados durante a sedimentação primária. Durante o período dos experimentos (cerca de quatro meses) teve-se oportunidade de se utilizar esgotos com uma grande variação na concentração de metais. As concentrações dos metais em estudo, de sólidos em suspensão e de DBO, determinadas no afluyente e efluente da instalação piloto de sedimentação primária, são apresentadas na tabela 4.

As faixas de variações das concentrações de metais durante os experimentos foram: cádmio 0,37 - 2,09  $\mu\text{gl}^{-1}$ , chumbo 29 - 117  $\mu\text{gl}^{-1}$ , cobre 57 - 267  $\mu\text{gl}^{-1}$ , cromo 7,8 - 36,3  $\mu\text{gl}^{-1}$ , níquel 6,3 - 22  $\mu\text{gl}^{-1}$  e zinco 105 - 314  $\mu\text{gl}^{-1}$ . Comparando-se a concentração de metais no afluyente com os valores de eficiência de remoção na tabela 4, torna-se aparente que a remoção de metais não é influenciada pela concentração afluyente.

#### Influência da taxa de aplicação superficial na eficiência da remoção de metais durante a sedimentação primária

Determinou-se a remoção de metais pesados durante os experimentos realizados com taxa de aplicações de 0,56  $\text{mh}^{-1}$ , 1,68  $\text{mh}^{-1}$

Tabela 4 - Percentagem de remoção e contrações médias de metais pesados, sólidos em suspensão (SS) e demanda química de oxigênio (DQO) no processo de sedimentação primária

Concentração\*

Carga Superficial Experimento m.h <sup>-1</sup>	nº	Cádmio		Chumbo		Cobre		Cromo		Níquel		Zinco		S S		DQO									
		Afl. Efl. % R	Afl. Efl. % R	Afl. Efl. % R	Afl. Efl. % R	Afl. Efl. % R	Afl. Efl. % R	Afl. Efl. % R	Afl. Efl. % R	Afl. Efl. % R	Afl. Efl. % R	Afl. Efl. % R	Afl. Efl. % R	Afl. Efl. % R											
0,56	1	0,37	0,27	29	31	26	16	70	43	36	7,8	5,9	25	8,7	7,4	15	145	116	36	274	172	37	374	295	
	2	2,07	1,43	31	52	27	48	267	117	56	36	30	15	12	15	120	314	140	55	251	131	38	370	210	
	3	1,58	0,87	45	117	106	10	158	79	50	9,9	6,7	32	10	7,0	28	185	127	32	262	136	48	362	272	
	4	-	-	-	45	17	63	-	110	51	54	17	11	33	22	16	27	256	188	26	322	162	50	495	318
1,68	Valores Médios		1,34	1,30	35	62	59	34	151	73	49	18	13	26	13	11	12	225	143	37	277	150	46	400	274
	5	1,92	1,60	17	54	29	47	133	100	24	36	28	23	9,5	7,6	20	209	163	22	458	164	64	646	330	
	6	1,24	1,03	17	31	14	56	110	102	7	11	8,8	17	10	7,0	30	184	131	28	391	134	66	454	259	
	7	0,72	0,66	8	36	18	50	118	75	57	11	8,3	22	15	12	18	184	161	12	309	157	47	410	241	
8	0,64	0,30	52	38	13	65	100	40	57	25	17	34	7,5	4,6	39	151	84	44	393	162	59	471	246		
Valores Médios		1,13	0,90	23	40	19	54	115	79	36	21	16	24	11	7,8	27	182	135	27	388	154	59	495	269	
Variável	9	0,86	0,81	3	29	22	24	57	49	18	14	13	3	6,9	6,5	7	105	80	23	224	143	44	-	-	
	10	0,70	0,70	5	45	43	4	102	84	19	9,2	8,4	12	20	19	5	237	222	7	155	121	22	-	-	
	11	1,05	0,80	26	32	21	34	65	44	33	8,8	7,0	24	6,3	5,9	14	170	126	26	190	133	30	-	-	
	12	1,44	1,03	30	38	22	35	100	49	40	8,5	6,9	11	7,8	7,5	3	145	119	30	146	67	51	-	-	
Valores Médios		1,01	0,84	16	36	27	24	81	57	27	10	8,8	12	10	9,7	7	164	137	19	179	116	39	-	-	

\* Concentrações de metais em µg/l, SS e DQO em mg/l.

e de valores variáveis simulando as condições normais de funcionamento de uma instalação real. Os resultados são apresentados na tabela 4. Observa-se que a média da eficiência das remoções foram 37% para cobre e chumbo, 28% para o zinco, 24% para cádmio, 21% para cromo e 19% para níquel. Cobre e chumbo apresentaram as maiores reduções, ou seja, de 57% e 65%, respectivamente. A menor remoção foi para o níquel com somente 3%.

Apesar da variação dos resultados encontrados na remoção de metais pesados, a média dos valores que constam da tabela 4 apresentam alguns pontos a serem considerados. A remoção de cádmio, cobre, cromo e zinco foi alta para taxa de aplicação de  $0,56 \text{ mh}^{-1}$ , baixa quando a taxa foi aumentada três vezes e muito baixa durante a taxa variável. A remoção de níquel, por outro lado, não obedeceu a mesma variação, entretanto, as menores remoções ocorreram durante os experimentos a taxa variável. A remoção de sólidos em suspensão não pareceu estar correlacionada com a taxa de aplicação superficial, entretanto, foi encontrada alguma correlação entre sólidos em suspensão no afluente e percentagem de remoção. A remoção de chumbo, que não se comportou analogamente aos outros elementos, pareceu estar relacionada com a remoção de sólidos em suspensão, indicando que o chumbo poderá ter ocorrido predominantemente na forma insolúvel.

#### A influência da idade de lodos na remoção de metais pesados no processo de lodos ativados

Determinou-se a eficiência da remoção de metais pesados durante o funcionamento da instalação piloto com idade de lodo de 4,9 a 12 dias. Também as remoções foram determinadas usando-se duas concentrações de metais no afluente, ou sejam: concentrações normalmente encontradas nos esgotos e altas concentrações de metais, sendo esta última obtida pela adição de soluções de sais metálicos nos esgotos decantados.

As remoções para diferentes concentrações de metais nos afluentes são apresentadas na tabela 5.

Tabela 5: Eficiência de remoção de metais pesados no processo de lodos ativados operando a diferentes idades de lodo e diferentes concentrações de metais no afluente

Idade de lodo	Concentração de metal	Cádmio		Chumbo		Cobre		Cromo		Níquel		Zinco	
		conc. $\mu\text{gl}^{-1}$	R %	conc. $\mu\text{gl}^{-1}$	R %	conc. $\mu\text{gl}^{-1}$	R %	conc. $\mu\text{gl}^{-1}$	R %	conc. $\mu\text{gl}^{-1}$	R %	conc. $\mu\text{gl}^{-1}$	R %
4	normal	0.43	68	16.6	66	46.4	81	42.0	10	21.0	11	88	41
9		1.40	33	24.0	80	56.2	70	5.6	55	17.6	36	156	51
12		2.98	8	29.3	32	65.9	74	5.8	49	20.8	22	127	39
4	alta	7.13	60	56.3	69	176	83	112	46	173	16	545	55
9		12.2	80	64.3	77	137	82	80	62	119	16	576	68
12		8.4	60	66.2	82	138	84	35.6	68	94.7	33	675	40

Na tabela 5 pode-se observar que o níquel sempre apresentou baixa remoção, na faixa de 11 - 36%, enquanto a remoção do cobre, chumbo, cádmio, cromo e zinco foi relativamente eficiente. A remoção durante os experimentos com baixo teor de metais no afluente foi mais variável que a remoção quando se adicionou metais. Baixas remoções para o cádmio e cromo, de 8 e 10%, respectivamente, coincidiram significativamente com altas concentrações destes metais no afluente, sugerindo que um aumento repentino poderá resultar em uma redução na eficiência de remoção destes metais.

Quanto, entretanto, adicionou-se metais no esgoto, houve um aumento na remoção de cádmio, cromo, cobre e zinco comparada com a remoção com baixo teor de metais no afluente. Isto poderá ser resultado de modificações ocorridas na forma do metal presente. Deve-se, entretanto, ressaltar que, apesar da remoção ser maior, no caso de alto teor de metais no afluente, como o afluente apresentou alta concentração, isto resultou em altas concentrações de metais no efluente comparativamente com os valores obtidos durante os experimentos com baixo teor de metais.

Influência da idade de lodos no acúmulo de metais pesados nos lodos ativados

O acúmulo de metais pesados nos lodos ativados a diferentes idades de lodo, como função da concentração da biomassa e da quantidade de metais no afluente, são apresentadas na tabela 6. O fator de acumulação está expresso em mg de metal acumulado por g de biomassa (SSLA = Concentração de sólidos em suspensão nos lodos ativados) por  $\text{mg l}^{-1}$  do metal no afluente.

Tabela 6: Fator de acumulação de metais pesados no lodo ativado a diferentes idades de lodo.

Idade de lodo d	Conc. Metais	SSLA $\text{mg l}^{-1}$	Fator de Acumulação *					
			Cádmio	Chumbo	Cobre	Cromo	Níquel	Zinco
4	normal	1641	4,9	6,0	4,8	3,3	1,6	3,1
9		2934	3,1	7,8	10,6	5,7	2,0	2,8
12		3687	1,6	3,7	8,8	5,3	1,7	4,6
4	alta	1414	4,1	9,0	7,7	3,8	1,1	3,5
9		2640	5,8	7,8	9,7	4,0	1,6	3,2
12		3742	7,6	10,7	9,7	6,7	2,4	3,7

\* mg de metal acumulado por grama de SSLA por  $\text{mg l}^{-1}$  de metal no afluente.

Observa-se que durante os experimentos quando adicionou-se metais, com exceção do zinco, houve uma tendência geral de se ter um maior acúmulo de metal na biomassa com o aumento da idade de de lodo. Entretanto, a mesma tendência não foi observada quando se utilizou esgotos com concentrações normais de metais e neste caso, em particular, a acumulação de cádmio no lodo ativado diminuiu com o aumento da idade de lodo. Para todos os metais a maior remoção ocorreu a uma idade de lodo de 12 dias, nos experimentos com adição de metais, enquanto que somente o zinco apresentou a maior remoção a 12 dias quando foram utilizadas as concentrações normais de metais. Neste último caso a maior remoção de cromo, cobre, níquel e chumbo ocorreu com uma idade de lodo de 9 dias.

As seguintes séries em ordem decrescente de remoção de metais, baseada em valores médios encontrados na tabela 6,<sup>q</sup> pode ser escrita:

- baixa concentração de metal: Cu > Pb > Cr > Zn > Cd > Ni
- alta concentração de metal : Pb > Cu > Cd > Cr > Zn > Ni

Apesar do grau de acumulação de alguns metais ter sido influenciado por sua concentração e forma química nos esgotos, estas séries indicam que o cobre e o chumbo foram bastante removidos enquanto que o zinco e o níquel estiveram pouco associados com a biomassa. Isto em geral está em acordo com os dados contidos na tabela 5.

### DISCUSSÃO

É inevitável a descarga de metais pesados no ambiente, devido às atividades industriais e domésticas. Apesar de que algum controle pode ser imposto a um processo industrial, seria impossível reduzir as concentrações de metais pesados nas águas de superfície, devido ao escoamento superficial e particularmente aos efluentes domésticos, que muitas vezes são mais significantes que os industriais (Klein et al., 1974).

Assim é desejável qualquer processo que resulte na imobilização dos metais pesados das águas residuárias, reduzindo como consequência a poluição por tais poluentes das águas superficiais usadas para o abastecimento público, irrigação e aquacultura.

Quantidades significantes de metais pesados, originários de diversas fontes, são finalmente transportadas até os sistemas de esgotamento. Quando atingem o sistema de tratamento de esgotos, ou passam pelo sistema e são descarregados nas águas receptoras ou são concentrados nos lodos. Apesar de que esta última disposição nos lodos poderá, potencialmente, resultar em um risco à saúde, devido à contaminação do solo arável ou poluição das águas subterrâneas, ela poderá ser considerada a mais desejável, por concentrar os metais no lodo, facilitando

o controle da sua disposição final.

†

A remoção de metais pesados nos esgotos domésticos já vem sendo estudada há muito tempo (Stones, 1955; 1958; 1959 a; 1959 b; 1960) e vários estudos têm mostrado que típicas eficiências de remoção estão na ordem de 50% a 80%.

A remoção de metais é, entretanto, uma decorrência do principal objetivo do tratamento de esgotos e os fatores que controlam a sua eficiência de remoção não são totalmente conhecidos.

A eficiência de um processo de tratamento de esgotos na remoção de metais depende de dois fatores principais: a existência do metal em formas particuladas sedimentáveis e a conversão de formas solúveis em formas sedimentáveis durante o processo de tratamento.

Assim espera-se que num processo puramente físico, a remoção de metais solúveis seja muito pequena e que a eficiência de remoção será relacionada com a razão entre as formas solúveis e particuladas presentes no afluente. Oliver e Cosgrove (1974) encontraram eficiências de remoção para metais dissolvidos, durante a sedimentação primária, menores que 1% para cobre, chumbo, níquel e zinco.

Durante os experimentos aqui relatados, as eficiências de remoção de metais pesados, durante a sedimentação primária, variaram consideravelmente, não somente devido ao efeito das cargas hidráulicas no processo como devido ao método de amostragem empregado.

A presença de metais nos esgotos não é um processo contínuo e foi observado que em amostras coletadas a cada 3 horas no afluente da Estação de Tratamento de Esgotos de Hogsmill Valley as concentrações de cádmio, cobre, chumbo e zinco aumentaram de 2 a 3 vezes dos valores originais e retornaram aos valores iniciais após um período de 12 horas. Semelhantes variações fo

ram encontradas durante experimentos realizados por Oliver e Cosgrove (1974) e neste caso até 10 vezes dos valores iniciais foram observados após um período de 6 horas. Isto sugere que o período de amostragem poderá interferir e introduzir erros no cálculo das eficiências de remoção. Tal erro será mais pronunciado quanto maior for a variação das concentrações dos metais e quanto maior o intervalo entre amostragens. Os dados obtidos durante os experimentos demonstraram que há pouca evidência para sugerir que variações na concentração de metais no afluente possam interferir na eficiência de remoção dos mesmos durante o tratamento primário.

Em contraste com esta observação a remoção de metais pesados durante o processo de lodos ativados demonstram que baixas remoções de cádmio e cromo coincidiram com altas concentrações destes metais no afluente.

Baixas remoções podem ser resultantes da falha da biomassa em adsorver grandes concentrações de cádmio e cromo. Tem sido proposto que o lodo ativado tem uma capacidade fixa em remover metais pesados (Esmond e Petrasek, 1974; Kunz et al., 1976), tal que se uma carga extra de metais for introduzida, o número disponível de pontos de absorção dos metais poderá ser significativamente reduzido (Forster, 1976). Tem sido observado um declínio na capacidade do lodo em absorver metais com o aumento de sua concentração no afluente (Sterritt et al., 1981) embora isto não foi considerado como sendo devido à saturação dos pontos de absorção disponíveis.

Embora exista alguma evidência para sugerir que a remoção de metais pesados no processo de lodos ativados está inversamente relacionada com a concentração afluente do metal pesado, as eficiências de remoções observadas neste estudo, quando adicionou-se metais no efluente primário, eram razoavelmente similares com as remoções observadas quando usou-se esgoto normal. Isto pode sugerir que os lodos ativados têm capacidade de remover significantes concentrações de metais pesados em condições estabilizadas.

As eficiências de remoções de metais pesados observadas neste estudo são difíceis de serem comparadas quantitativamente com

aquelas encontradas por outros autores já que as condições operacionais das diversas instalações são diferentes. Estas variações podem ser vistas no caso do chumbo durante a sedimentação primária, cuja gama de remoção variou de 4% a 65% durante experimentos a vazão variável, e do cádmio no processo de lodos ativados com remoções variando de 8 a 80%. Entretanto, remoções típicas de cádmio, cromo, cobre, chumbo e zinco durante a sedimentação primária com taxas de aplicações superficiais normais eram da ordem de 30 - 50%, enquanto a remoção de níquel foi um pouco mais baixa. Isto está de acordo com estudos feitos em instalações normais por Stones (1955, 1958, 1959 a, 1959 b e 1960), Oliver e Cosgrove (1974) e Roberts et al., (1977).

Remoções típicas de cádmio, cromo, cobre e chumbo na instalação piloto de lodos ativados foram maiores que 50%, sendo que para o zinco a remoção foi baixa e para o níquel observou-se valores menores que 40%. Tais valores estão de acordo com estudos anteriores (Oliver e Cosgrove, 1974; Chen et al., 1974; Brown et al., 1973). A grande variação na remoção de metais pesados na sedimentação primária e no processo de lodos ativados durante os experimentos aqui relatados sugerem que os parâmetros operacionais destes processos têm uma influência significativa na remoção dos metais pesados.

Durante a sedimentação primária, a remoção de cádmio, cromo, cobre e zinco foi negativamente afetada por um aumento de vazão ou pela operação da instalação em condições variáveis. Entretanto, a remoção de sólidos em suspensão não foi afetada. Tebbutt e Christoulas (1975) encontraram que a remoção de sólidos em suspensão na sedimentação é influenciada pela concentração dos sólidos em suspensão no afluente e não pelas taxas de aplicação superficial. Assim, apesar do fato de que formas particuladas de metais pesados são removidas na sedimentação primária (Oliver e Cosgrove, 1974), a remoção dos metais pesados neste estudo, com exceção do chumbo, não pareceu ser relacionada com a remoção de sólidos em suspensão. Isto sugere que a distribuição dos metais pesados na forma particulada não é semelhante à distribuição dos sólidos em suspensão presentes.

Na instalação piloto de lodos ativados, quando adicionou-se metais no sistema, observou-se um aumento na remoção de cromo, chumbo e níquel, à medida que se aumentou a idade de lodos. A acumulação de metais pela biomassa também aumentou à medida que a idade de lodo foi aumentada. A remoção de cobre demonstrou ser independente da idade de lodo, enquanto que máxima remoção de cádmio e zinco ocorreu com idade de lodo de 9 dias.

Em experimentos utilizando-se esgoto sem adição de metais as remoções de zinco, chumbo, níquel e cromo apresentaram maiores valores com idades de lodos de 9 dias, quando também a acumulação destes metais pela biomassa foi máxima. Sterritt e Lester (1981) em simulação feita em escala de laboratório encontraram que a acumulação de vários metais pela biomassa aumentou à medida que a idade de lodo aumentou de 3 a 12 dias e decresceu quando a idade de lodo aumentou de 12 a 15 dias. Estes resultados indicam que a remoção de metais pesados ocorre com altas idades de lodo, entretanto, existe um limite após o qual há uma redução na eficiência de remoção, sugerindo que outros fatores, além da idade de lodo, interferem no processo de remoção. Assim sendo, a eficiência de remoção está relacionada com as características do efluente final do processo de tratamento. A remoção de chumbo no processo de lodo ativado parece ser dependente da remoção de sólidos em suspensão do efluente. Isto está de acordo com Chen et al., (1974) que encontrou uma associação entre chumbo e níquel com partículas presentes no efluente do proceso de lodos ativados.

A presença de certos compostos que formam complexos com os metais durante o processo de tratamento deve ser levada em consideração, já que grande maioria destes complexos são solúveis e de difícil remoção durante o tratamento de esgotos. Existe um considerável número de substâncias naturais e artificiais que formam complexos com os metais nos esgotos. Substâncias artificiais na sua maioria são provenientes dos detergentes e materiais de limpeza, portanto, durante o estudo da remoção de metais no tratamento de esgotos, deve-se levar em conta a forma e concentração destes complexos (Rossin, 1981).

CONCLUSÃO

1. A eficiência de remoção de metais pesados na instalação piloto de sedimentação primária não foi afetada pelas variações das concentrações dos mesmos no afluente. A remoção também não foi afetada pela remoção de sólidos em suspensão, apesar de que somente formas particuladas de metais pesados são removidas na sedimentação primária.
2. Remoção de metais pesados na sedimentação primária foi influenciada pela taxa de aplicação superficial. As melhores remoções foram encontradas com baixa taxa de aplicação superficial e vazão constante. Quando a vazão foi aumentada para três vezes, houve um efeito adverso na remoção de metais, enquanto que as menores remoções foram observadas à vazão variável. Assim, é de se esperar que o uso de tanques de equalização de vazões venha a beneficiar a remoção de metais pesados durante a sedimentação primária.
3. A remoção de metais pesados na instalação-piloto de lodos ativados foi um pouco menor quando se utilizou esgotos com baixas concentrações de metais do que com altas concentrações. As eficiências de remoções foram também menos variáveis durante os experimentos em que se adicionou soluções de metais e a biomassa foi capaz de imobilizar relativamente grandes concentrações de metais solúveis, indicando que a forma do metal presente no esgoto influi na eficiência de remoção.
4. Quando se adicionou metais pesados no esgoto sedimentado, provavelmente resultando em uma distribuição mais consistente da forma dos metais, as remoções foram influenciadas pela idade de lodo, com remoções ótimas, ocorrendo com idade de lodo de 12 dias. Esta observação foi consistente com a acumulação de metais pela biomassa, indicando que a capacidade de remoção de metais pelos lodos ativados foi influenciada pela taxa de crescimento dos organismos e que pode-se conseguir uma otimização na remoção de metais no processo de lodos ativados através do controle deste parâmetro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brown, H.G., Hensley, C.P., McKinney, G.L. e Robinson, J.L. (1973), Efficiency of heavy metals removals in municipal sewage treatment plants. Environ. Lett., 5, 103 - 114.
2. Brown, M.J. e Lester, J.N. (1979), Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymers. Water Res., 13, 817 - 837.
3. Carrondo, M.J.T., Perry, R. e Lester, J.N. (1979), Comparison of a rapid flameless atomic absorption procedure for the analysis of the metallic content of sewage and sewage effluent with flame atomic absorption methods. Sci. Total Environ., 12, 1-12.
4. Chen, K.Y., Young, C.S. e Rohatgi, N. (1974), Trace metals in waste water effluents. J. Water Pollut. Control Fed., 46, 2663 - 2675.
5. Cheng, M.H. (1974) Interaction of heavy metals in the activated sludge process. Ph. D. thesis, Illinois Inst. Tech. USA.
6. Esmond, S.E. e Petrasek, A.C. (1974), Trace metal removal. Ind. Water Engng., 11, 14 - 17.
7. Forster, C.F. (1976), Bioflocculation in the activated sludge process. Water S.A., 2, 119 - 125.
8. Government of Great Britain, Department of the Environment (1972), Analysis of Raw, Potable and Waste Water. HMSO, London.
9. Klein, L.A., Lang, M., Nash, N. e Kirschner, L.S. (1974), Sources of metals in New York City waste water. J. Water Pollut. Control Fed., 46, 2653 - 2662.
10. Kunz, R.G., Gianelli, J.F. e Steuzel, M.P. (1976), Vanadium removal from industrial waste water. J. Water Pollut. Control Fed., 48, 762.
11. Lester, J.N. (1981), Removal of heavy metals in conventional waste water treatment. Proc. Int. Conf. Heavy Metals in Environm., WHO/EEC, Amsterdam, in press.
12. Oliver, B.G. e Cosgrove, E.G (1974), The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant. Water Res., 8, 869 - 874.
13. Purves, D. (1977), Trace element contamination of the environment. Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam, 9 - 12.
14. Robert, P., Hegi, H.R., Weber, A. e Krühenbühl, H.R. (1977), Metals in municipal waste water and their elimination in sewage treatment. Prog. Water Technol., 8, 301 - 306.

15. Rossin, A.C. (1981), Influence of detergent builders on heavy metals in waste water treatment. Ph. D thesis, Civil Engineering Dept., Imperial College of Science and Technology, London University, U.K.
16. Sterritt, R.M. e Lester, J.N. (1981), The influence of sludge age on heavy metal removal in the activated sludge process. Water Res., 15, 59 - 65.
17. Sterritt, R.M., Brown, M.J e Lester, L.N. (1981), Metal removal by adsorption and precipitation in the activated sludge process. Environ. Pollut. (Series A), 24, 313 - 323.
18. Stones, T. (1955), The fate of chromium during the treatment of sewage. Inst. Sewage Purif., 345 - 347.
19. Stones, T. (1958), The fate of copper during the treatment of sewage. Inst. Sewage Purif., 82 - 83.
20. Stones, T. (1959 a), The fate of nickel during the treatment of sewage. Inst. Sewage Purif., 252 - 254.
21. Stones, T. (1959 b), The fate of zinc during the treatment of sewage. Inst. Sewage Purif., 254 - 257.
22. Stones, T. (1960), The fate of lead during the treatment of sewage. Inst. Sewage Purif., 221 - 223.
23. Stoveland, S e Lester, J.N. (1980), A study of the factors which influence metal removal in the activated sludge process. Sci. Total Environ., 16, 37 - 54.
24. Stoveland, S., Astruc, M. Perry, R. e Lester, J.N. (1979), Comparison of flameless atomic absorption for the analysis of the metallic content of sewage sludge with flame atomic absorption and colorimetric methods. Sci. Total Environ., 13, 33 - 45.
25. Tebbutt, T.H.Y. e Christoulas, D.G. (1975), Performance relationship for primary sedimentation. Water Res., 9, 347 - 356.