

A influência do ácido nitrilotriacético-NTA na remoção de metais no processo de lodos ativados.

S. STOVELAND, J.N. LESTER E R. PERRY(*)

RESUMO

Em áreas densamente urbanizadas, onde a reutilização da água se faz necessária com certa frequência, não se pode superestimar a importância da remoção de "metais pesados" durante o tratamento dos esgotos. Um fator crítico que controla as formas em que os metais se apresentam nos esgotos é a composição química destes; em razão da sua capacidade quelante, os aditivos empregados na preparação dos detergentes contribuem decisivamente para alterar esta composição. Tem-se estudado as simulações laboratoriais do processo de lodos ativados para se estimar o impacto do aditivo — ácido Nitrilotriacético na remoção de metais pesados dos esgotos neste processo de tratamento.

Realizaram-se também experimentos nos quais a concentração do aditivo no afluente foi duplicada com a finalidade de simular o efeito do "dia de lavar roupa"¹. De acordo com os dados apresentados, evidencia-se

que o NTA, quando presente em qualquer uma destas condições, torna-se responsável não só pela deterioração da capacidade de remoção dos metais através do processo de lodos ativados, mas também pela redissolução destes metais pesados que já se encontravam no lodo.

A mobilização de metais pesados do conteúdo do tanque de aeração para o efluente de unidades de lodos ativados, aclimatados ao NTA, sob a ação de concentrações duplicadas deste ácido, resultou da incapacidade em degradar completamente o NTA adicional.

INTRODUÇÃO

A eutrofização de lagoas e rios constitui problema em alguns países e se manifesta através de um abundante crescimento de algas. Admite-se, geralmente, que o início da eutrofização pode ser provocado por um aumento das descargas de fósforo na água, resultante da atividade humana (1, 2, 3).

Os experimentos têm demonstrado que o fósforo é um dos nutrientes mais importantes no processo de floração de algas (4). Entretanto, é difícil estabelecer uma relação entre

a concentração de fósforo dissolvido em um curso d'água e o seu potencial multiplicador de algas (5).

Uma considerável quantidade de fósforo é lançada nas águas naturais através dos esgotos (6), mas o escoamento superficial em áreas agrícolas também dá uma contribuição significativa. Nos Estados Unidos estima-se que esta contribuição se eleve à casa dos 45% (7), enquanto que para o Reino Unido a estimativa é de 30% (8). Outra fonte de contribuição é constituída pela deposição de materiais presentes na atmosfera (9). O fósforo presente nos esgotos provém principalmente dos excretas humanos e dos detergentes. Embora a contribuição relativa dessas duas frações possa variar em função do consumo de água e da intensidade do uso de detergente, admite-se que a contribuição deste para o aparecimento de fósforo nos esgotos é da ordem de 50% (8, 10, 12).

O tripolifosfato de sódio (STPP) tem sido o principal composto usado como aditivo nos detergentes nos últimos vinte ou trinta anos e é, de acordo com Shannon (3), a sua principal fonte de fósforo. Um detergente extra-forte típico pode conter 13,3% de fósforo (em peso) como P oriundo do STPP (13), enquanto Wernet e Ebert (14) calculam um valor de 10% (em peso).

Admite-se que a eutrofização possa ser controlada pela redução ou remoção dos detergentes fosforados do esgoto. Esta perspectiva tem es-

(*) Public Health Engineering Laboratory, Imperial College, London.

Toda correspondência deverá ser endereçada a:

Dr. J. N. Lester
Public Health and Water Resource
Engineering Section,
Civil Engineering Department,
Imperial College,
London SW7.

¹ Nota: "dia de lavar roupa" — No Reino Unido, este dia geralmente se refere às segundas-feiras. Tal fato é conhecido entre nós como efeito da carga de pico.

estimulado a busca de um aditivo alternativo para o polifosfato. Dentre os compostos estudados, o sal sódico do Ácido Nitrilotriacético (NTA) apresenta considerável interesse. Este material tem sido exaustivamente estudado no Canadá, Suécia e Finlândia (15), enquanto que outros países não aprovam o seu emprego, aguardando informações futuras acerca da sua toxicidade e do seu poder de impacto no meio ambiente.

A biodegradabilidade do NTA tem sido amplamente estudada (16, 21) e o presente trabalho demonstra com clareza que este composto químico é perfeitamente passível deste processo. Entretanto, o início da biodegradação é usualmente precedido de um período de aclimação que varia de sete dias (22) a seis ou mais semanas (10, 23, 26). Parece que o período de aclimação depende de uma série de fatores, entre os quais se incluem temperatura, concentração de NTA, dureza e os principais complexos metálicos formados com NTA.

As bactérias capazes de utilizar o NTA como fonte única de carbono e nitrogênio apresentam crescimento ótimo a 25°C (27). A temperaturas superiores a 30°C, o crescimento foi bastante reduzido; enquanto que a 2°C, foi extremamente lento. Entretanto, estes organismos foram capazes de sobreviver a temperaturas inferiores a 0°C. Em estudos realizados com sistema descontínuo, quando a concentração de NTA no afluente foi de 10 mg/l, observou-se uma degradação de 80% a 85% do NTA a 25°C, enquanto se degradaram apenas 25% a 5°C (10). Em aparelhos capazes de realizar diversos ensaios contínuos, em escala de laboratório, foram obtidos, a 20°C, resultados similares com concentrações de NTA no afluente de 5 mg/l a 10 mg/l, nas quais se observou uma biodegradação de 98% e 95%, respectivamente (28).

Experimentos realizados por Gubernatsch (26) em uma estação de esgotos na Alemanha indicaram que mais de 95% do NTA foram removidos durante os meses de verão, porém a média de remoção verificada nos meses de inverno caiu para, aproximadamente, 50%. Comprovou-se, assim, que as variações sazonais de temperatura têm um efeito marcante na biodegradação do NTA em lagoa aerada (Canadá) (29). Durante os meses de verão, o índice de biodegradabilidade do NTA aproximou-se de 100%; enquanto que nos meses de inverno, este composto atravessou a lagoa sem sofrer alteração.

Se o STPP for completamente substituído pelo NTA como principal aditivo de um detergente, estima-se (3, 30, 31) que as concentrações de NTA no esgoto doméstico estariam na faixa de 10 a 20 mg/l. Verificou-se que a eficiência de remoção do NTA

em termos de porcentagem é influenciada pela sua concentração no afluente, mas os resultados apresentados não foram conclusivos.

A uma concentração de 8 mg/l no afluente, uma estação de tratamento de esgotos por lodos ativados apresentou um índice de biodegradabilidade do NTA de 90%, enquanto que encontraram-se somente 75% quando a concentração inicial foi dobrada. (24).

Uma vez que o NTA é um forte agente quelante, no caso da sua biodegradação incompleta seria de se esperar um efeito adverso sobre a remoção de metais pesados nos processos de tratamento de esgotos. A redissolução destes metais pelo NTA nos sedimentos de rios e lagoas tem sido objeto de diversos estudos (32, 33). Tem-se verificado, também, uma redução na remoção de metais pesados pelo processo de lodos ativados na presença de NTA (34). Em muitos países em que há um alto grau de reuso da água, felizmente o tratamento de esgoto remove de 80 a 90% das concentrações de metais pesados do afluente (35, 37). Se isto não acontecesse, ou se esta situação fosse invertida, então o esgoto efluente da estação poderia provocar a contaminação do corpo receptor por metais pesados, podendo torná-lo inaproveitável como fonte de abastecimento de água, tendo em vista os padrões exigidos para aqueles metais (38, 39).

Dispõe-se de poucas informações sobre o efeito do NTA na transferência de metal pesado no sistema de lodos ativados, embora Shannon e Kamp (40) tenham apresentado alguns resultados obtidos durante um estudo sobre a substituição dos detergentes; tais resultados, no entanto, foram inconclusivos.

O presente estudo teve como objetivo investigar a eficiência de remoção dos metais pesados em escala de laboratório, onde foram simuladas unidades de lodos ativados na presença de NTA, permitindo comparações com experimentos em que se utilizou o STPP no lugar do NTA.

O EXPERIMENTO

ANÁLISE DO NTA

Usou-se o método Zinco-Zincon (41) sem modificações para a análise do NTA em amostras do afluente de esgoto sintético e do efluente após a filtração da amostra.

ANÁLISE DE FOSFATOS

Os Ortofosfatos foram determinados colorimetricamente (42) bem como os polifosfatos totais (piro e tri-poli), depois da hidrólise ácida para ortofosfato (43).

DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) dos efluentes foi determinada pelo método padrão (43).

SÓLIDOS SUSPENSOS

Os sólidos suspensos, tanto no conteúdo do tanque de aeração como no efluente final, foram estimados por filtração (43).

ÍNDICE VOLUMÉTRICO DE LODO

Mediu-se o Índice Volumétrico de Lodo (IVL) usando-se um cilindro graduado de 100 ml em lugar do cilindro recomendado de 1000 ml (43), já que a remoção de 1000 ml de lodo ativado resultaria num choque sério para o sistema biológico. Uma série de testes realizada no sistema indicou que, multiplicando-se os resultados obtidos com o cilindro de 100 ml por 1,35, foram conseguidos resultados comparáveis com aqueles registrados quando se fez uso de cilindros de 1000 ml.

ANÁLISE DOS METAIS

Empregou-se a técnica rápida de espectrometria de absorção atômica sem chama, envolvendo pré-tratamento da amostra por homogeneização e análise de todas as amostras (conteúdo do tanque de aeração, afluentes e efluentes). A conveniência deste método para análise deste tipo foi anteriormente mencionada (44-46).

ADIÇÃO DO NTA

Estima-se que se o STPP fosse completamente substituído pelo NTA como um aditivo no preparo dos detergentes, a concentração de NTA no esgoto doméstico deveria estar entre 10 mg/l e 20 mg/l (3, 30, 31). Assim sendo, o NTA foi dosado em unidades de lodos ativados para resultar numa concentração afluente de 10 mg/l como NTA. Para se conseguir-lo, alimentou-se o reator como uma solução padrão contendo 1462 mg/l do sal trisódico do NTA, $N(CH_2CO_2Na)_3 \cdot H_2O$ (Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, EUA) através de uma bomba peristáltica à razão de 10 ml/h. Com o objetivo de simular a elevada concentração resultante das atividades verificadas no "dia de lavar roupas", aumentou-se o teor de NTA no afluente para 20 mg/l (como NTA^3), bombeando-se à razão de 20 ml/h.

ADIÇÃO DE STPP

A solução preparada para simular a adição de fosfato existente no detergente às unidades de lodos ativa-

dos continha ortofosfato, pirofosfato e tripolifosfato, uma vez que se tem observado que enquanto a hidrólise do STPP na água pura é lenta, ela ocorre mais rapidamente nas águas residuárias (47). Para os afluentes foram escolhidas as concentrações de 2 mg/l de tripolifosfato, 2 mg/l de pirofosfato e 6 mg/l de ortofosfato (todos expressos em P), considerando os resultados apresentados por Lewin (48). Adicionou-se uma solução padrão contendo 2630 mg/l de Dihidrogênio Ortofosfato de Potássio (K_2HPO_4) (B.D.H. Chemicals Ltd., Poole, U.K.), 1440 mg/l de Pirofosfato tetrasódico ($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) (B.D.H. Chemicals Ltd., Poole, U.K.) e 790 mg/l de "Empiphos STPP", Tripolifosfato de Sódio ($Na_5P_3O_{10}$) (Albright and Wilson, Ltd., Whitehaven, U.K.), utilizando-se uma bomba peristáltica de velocidade constante a uma vazão de 10 ml/h para simular o aumento da concentração resultante das atividades que ocorrem no "dia de lavar roupas". Não se verificou nenhuma hidrólise do polifosfato presente na solução padrão antes da adição.

ADIÇÃO DE METAIS PESADOS

Seis dos assim chamados "metais pesados" (Cádmio, Cromo, Cobre, Chumbo, Níquel e Zinco) foram adicionados às unidades de lodos ativados para produzir uma concentração no afluente com as mesmas características daquelas encontradas em esgotos municipais (30, 37, 49, 50, 51). A Tabela 1 indica os sais usados no preparo das soluções a serem adicionadas, as concentrações selecionadas para o afluente, as concentrações máximas destes metais encontradas no meio sintético original. Como consequência da contaminação do esgoto sintético e das variações na vazão da bomba, a concentração real do metal no afluente variou levemente em relação àquelas selecionadas. Deste modo, determinaram-se experimentalmente as concentrações dos metais pesados no afluente.

TABELA 1

Concentrações de metais pesados selecionados para o afluente, sais usados para preparar soluções de dosagem e valores das concentrações iniciais de metais encontrados no esgoto sintético

Metal	Sais usados tipo "Analar"	Concentrações selecionadas para afluente em mg/l	Concentrações máximas no esgoto sintético em mg/l
Cd	Cd (NO_3) ₂ 4H ₂ O	0,010	< 0,002
Cr	Cr K (SO_4) ₁₂ H ₂ O	0,10	< 0,003
Cu	Cobre Metálico	0,10	< 0,01 — 0,25
Ni	Ni (NO_3) ₂ 6H ₂ O	0,10	< 0,003
Pb	Pb (NO_3) ₂	0,10	< 0,003
Zn	Zn (NO_3) ₂ 6H ₂ O	0,50	< 0,03

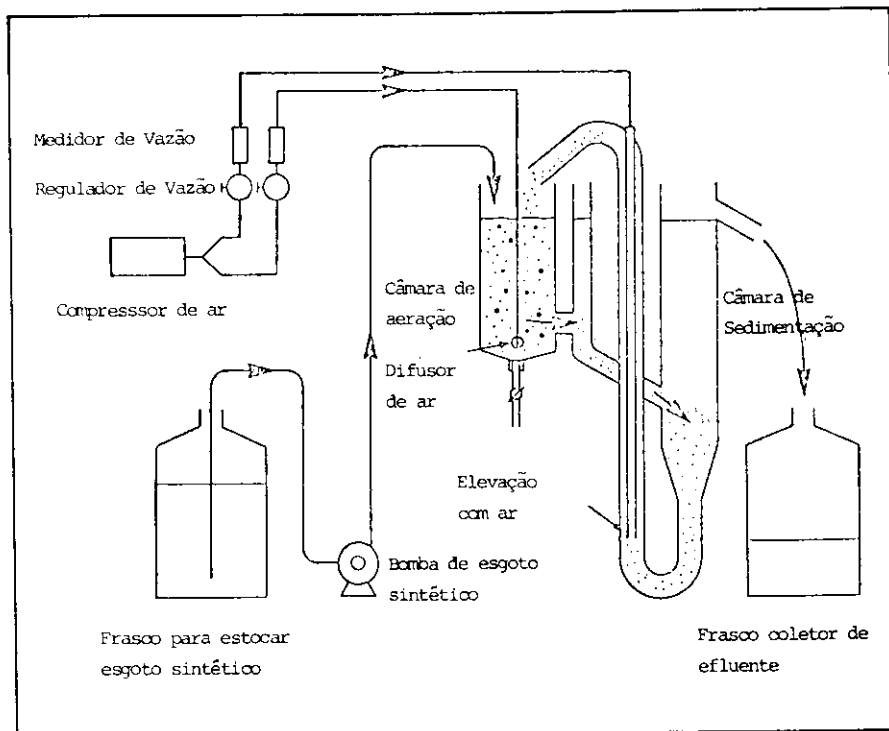


FIGURA 1 — Modificações do Aparelho Alemão para determinação da biodegradabilidade dos detergentes.

SIMULAÇÃO DOS LODOS ATIVADOS

Os aparelhos empregados se assemelham bastante ao "Sistema Oficial Alemão" para teste de biodegradabilidade de detergentes (52). O projeto original de Husmann (53) foi ligeiramente modificado para este experimento (Fig. 1).

O reator de 3 l e o sedimentador de 2,1 l foram construídos em vidro de borossilicato para evitar contaminação por chumbo. Os experimentos foram realizados a $18^\circ C \pm 2^\circ C$.

ESGOTO SINTÉTICO

Na Tabela 2 apresenta-se a composição do esgoto sintético. Este meio se assemelha àqueles usados nos estudos de biodegradabilidade de tensoativos (52).

AMOSTRAGEM

Foram coletadas, no mínimo, duas amostras diárias de afluente, de efluente e do conteúdo do tanque de aeriação para análise de metais pesados. Estas amostras foram guardadas em frascos volumétricos de borossilicato depois de acidificação com 1% v/v Acido Nítrico Aristar². Toda a vidraria usada para coleta, estocagem e manipulação das amostras para análise de metais pesados foi limpa de acordo com método recentemente proposto (54).

² NT = Aristar — Marca Registrada — Alta Pureza.

TABELA 2

Composição do Esgoto Sintético Usado

Constituintes	Concentração mg/l
Oxoid Neutralised Bacteriological peptone (L34, Oxoid Ltd.)	156
Oxoid "Lab Lemco" powder (L29, Oxoid Ltda.)	234
Cloreto de sódio (GPR) NaCl	9,5
Cloreto de Cálcio (GPR) CaCl ₂	4,8
Sulfeto de Magnésio (GPR)	
MgSO ₄ 7H ₂ O	1,5
Cloreto de Amônia (GPR)	
NH ₄ Cl	72,0

RESULTADOS E DISCUSSÃO

HIDRÓLISE DO STPP

A solução preparada para simular a adição de detergentes contendo fosfato às unidades de lodos ativados continha ortofosfato, pirofosfato e tripolifosfato, já que todas estas formas tinham sido identificadas em esgoto decantado por Sewin (48). Assim, selecionaram-se concentrações de afluentes com 2 mg/l de tripolifosfato, 2 mg/l de pirofosfato e 6 mg/l de ortofosfato (medido em P).

Enquanto que as soluções aquosas contendo STPP e tetrasódio pirofosfato eram estáveis na água, a razão de hidrólise destes fosfatos condensados no conteúdo do tanque de aeração era tal que eles não foram detectados no efluente. Da mesma maneira, quando as concentrações no efluente foram dobradas para 4 mg/l de STPP e 4 mg/l de pirofosfato (todos expressos em P), nenhum fosfato condensado foi detectado no efluente. Esta observação está de acordo com aquela de Heinke e Normann (55), os quais demonstraram um aumento drástico na razão de hidrólise do STPP, quando em contacto com lodo ativado. Estes autores demonstraram que menos de 5% do STPP adicionado permaneceram depois de 4 a 5 h a 22°C. Igualmente, Finstein e Hunter (56) mostraram que enquanto 42-91% de Fósforo que entrava em uma estação de tratamento biológico consistiam de ortofosfato, os valores comparáveis no efluente variavam de 91 a 100% de ortofosfato, o que indica uma substancial hidrólise dos fosfatos condensados.

BIODEGRADAÇÃO DO NTA

Quando se conseguiu uma condição biológica estável nas unidades, isto é, quando foram mantidos os Sólidos Suspensos nos Lodos Ativados, os Sólidos Suspensos no Efluente e a DQO dentro dos valores predeterminados, adicionou-se, então, NTA para produzir uma concentração de 10 mg/l no lodo ativado.

Seguiu-se um período de aclimação que variou de 16 a 31 dias, com uma média de 3 experimentos de 23 dias, durante os quais a concentração no efluente foi maior que 95% da concentração no afluente. No fim deste período, iniciou-se a biodegradação e durante um espaço de tempo de 6 a 9 dias a concentração de NTA no efluente reduziu-se para valores de 0 a 1,7 mg/l, indicando que 83 a 100% do NTA contido no afluente tinham sido biodegradados. Depois de um novo período de 35 dias, durante os quais a concentração do NTA variou de 0 a 1,7 mg/l, a concentração deste composto no afluente foi aumentada para 20 mg/l, simulando assim o aumento das concentrações do NTA associadas a carga de pico resultante do "dia de lavar roupas".

A resposta foi um incremento na concentração de NTA no efluente que passou para um valor médio de 4 mg/l nos três experimentos, variando de 3,6 mg/l a 4,4 mg/l, o que indica uma biodegradação de 80% no NTA contido no afluente. Durante um período de mais de 10 dias, as concentrações do NTA no efluente diminuíram para valores consistentes com aqueles observados antes do aumento da concentração de NTA no afluente, sugerindo que se degradava uma média de 95% de NTA do

afluente. A fig. 2 mostra a variação da concentração do NTA no efluente com o tempo, para um experimento típico.

Ficou claro que após a introdução no NTA em um sistema de tratamento de esgotos previamente livre deste ácido, há necessidade de se aguardar um período antes que a biodegradação comece (22, 24, 25). Uma vez iniciada a biodegradação, uma grande quantidade de NTA no afluente pode ser biodegradada. No experimento aqui relatado, com uma dosagem constante do NTA no afluente, observou-se uma degradação de 83 a 100%. Entretanto, parece que, quando a carga de NTA varia, a biodegradação não acompanha estes valores. Assim, grandes concentrações de NTA podem permanecer não degradadas. Quando se aumentou a concentração de NTA no afluente de 10 para 20 mg/l, o seu teor no efluente aumentou de 0 a 1,7 mg/l para 3,4 a 4,4 mg/l. Além disso, foram necessários de 7 a 10 dias antes de se conseguir que a biodegradação alcançasse valores similares àqueles obtidos antes do aumento da con-

TABELA 3

Concentração média de metais pesados no afluente (A), no efluente (E) e no conteúdo do tanque de aeração (CTA) das unidades de lodo ativado alimentadas com esgoto sintético nas quais foram adicionados ou Ácido Nitriltriácético (NTA) ou Tripolifosfato de Sódio (STPP).

Metal	Amostra	Concentrações de metais pesados em mg/l	
		NTA	STPP
Cd	A	0,0120	0,100
	E	0,0080	0,0045
	CTA	0,13	> 0,12
Cr	A	0,120	0,090
	E	0,021	0,008
	CTA	3,0	> 1,7
Cu	A	0,150	0,100
	E	0,140	0,082
	CTA	1,7	0,35
Ni	A	0,15	0,11
	E	0,14	0,10
	CTA	0,48	0,34
Pb	A	0,100	0,050
	E	0,044	0,004
	CTA	5,0	> 0,5
Zn	A	0,54	0,60
	E	0,44	0,09
	CTA	4,9	> 6,0

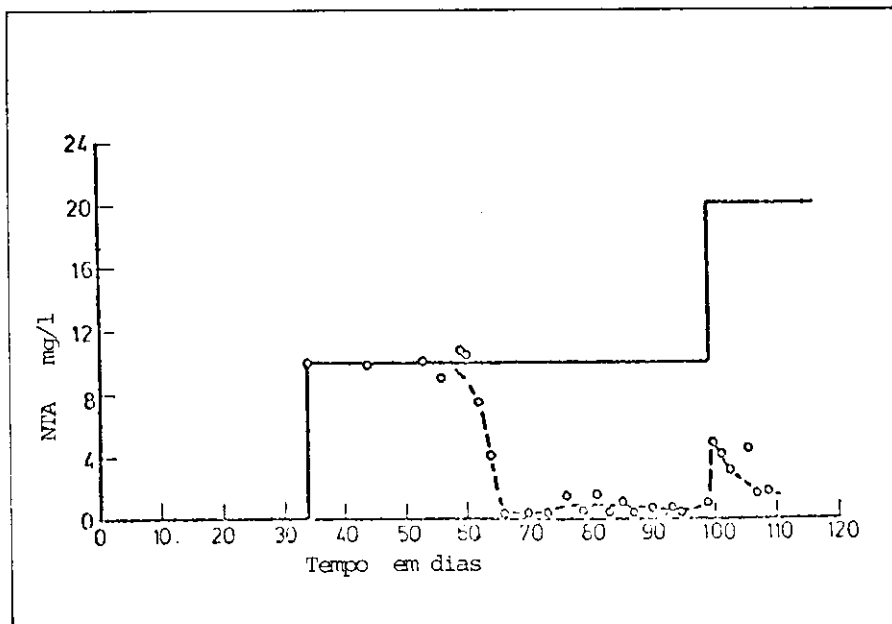


FIGURA 2 — Variações na concentração de NTA no afluente (—) e efluente (—○—) em unidades de lodos ativados com águas duras.

centração de NTA no afluente. Estes resultados estão de acordo com aqueles previamente relatados (3, 18, 40).

INFLUÊNCIA DO STPP E NTA NA REMOÇÃO DE METAIS EM ESGOTO SINTÉTICO A CARGA CONSTANTE

Observando-se a tabela 3, pode-se verificar a influência dos dois aditivos na concentração dos metais pesados no conteúdo do tanque de aeração. Estes metais foram adicionados aos sistemas contendo os aditivos após aclimação com os mesmos. No caso do STPP, isto foi instantâneo; no caso do NTA, considerou-se que a aclimação tinha ocorrido quando o efluente apresentou concentrações entre 0 e 1,7 mg/l. Como vimos anteriormente foi necessário um período de 16 a 31 dias para se conseguir a biodegradação de mais de 80% do NTA adicionado; deixou-se o sistema funcionar no mínimo 7 dias depois de se conseguir uma situação normal e, a partir daí, iniciou-se a adição de metais pesados. Observou-se que a eficiência de remoção de todos os metais pesados, com exceção do Cobre e, possivelmente, do Níquel, foi maior na presença da solução de fosfatos condensados do que com o NTA. A remoção do Níquel em ambas as situações foi muito pequena e pareceu-nos que este metal é pouco removível em qualquer um dos sistemas, o que é consistente com observações em escala normal em uma estação de tratamento de esgotos⁽³⁵⁾.

Utilizando-se os dados apresentados na tabela 3, calcularam-se as eficiências de remoção de todos os metais em cada um dos experimentos através de dois métodos. Primeiramente, deduziu-se a concentração de metal pesado no efluente da concentração no afluente, apresentando-se o resultado como uma percentagem do afluente (Método A). Como consequência da dispersão das concentrações de alguns dos metais no conteúdo do tanque de aeração, o que torna o cálculo das eficiências de remoção mais baixas menos preciso por este método, as eficiências de remoção também foram calculadas pelo balanço de massa (Método B). Os dados constantes da tabela 4 mostram claramente que a presença de traços de NTA em um sistema de lodos ativados que está biodegradando o material satisfatoriamente tem efeitos adversos na remoção de Cádmio e Zinco.

A capacidade quelante do NTA com metais está bem definida. A este respeito, Pollard (13) estimou que o NTA é duas vezes mais eficaz que o EDTA. Tem-se observado grande mobilização de Cádmio e Cobre

de sedimentos em rios na presença de NTA (32). O Zinco e o Níquel também têm sido mobilizados, porém em menor grau. Estes autores não observaram nenhuma mobilização do Cromo, o que é consistente com os resultados apresentados aqui. Tem-se relatado a mobilização de metais pesados de sedimentos na presença de baixas concentrações de NTA (31, 33). A mobilização de metais pesados dos sedimentos, con-

forme foi demonstrado por Chau e Shiomi (57), é proporcional à concentração de NTA.

Tem sido relatado um aumento da solubilidade de Cádmio, Cobre e Níquel quando se adiciona NTA em esgoto decantado (58). Tal aumento na solubilidade dos metais reduz suas afinidades pelos sólidos do lodo, bem como sua eficiência de remoção em estações de tratamento biológico. Tem-se observado também (34) uma diminuição da remoção de Cobre e Níquel pelos lodos ativados na presença de NTA.

TABELA 4

Eficiência média de remoção de metais pesados encontrados nas unidades de lodos ativados alimentados com esgoto sintético nos quais foram adicionados ou Ácido Nitrotriacético (NTA) ou Tripolifosfato de Sódio (STPP).

Metal	Método de Cálculo	Percentagem de remoção	
		NTA	STPP
Cd	A	33	55
	B	35	65
Cr	A	83	91
	B	79	89
Cu	A	5	18
	B	21	12
Ni	A	7	11
	B	9	9
Pb	A	56	92
	B	56	87
Zn	A	19	85
	B	23	71

*A percentagem de remoção foi calculada por dois métodos:

$$A. \text{ Percentagem removida} = \frac{(Ic - Ec) \times 100}{Ic}$$

$$B. \text{ Percentagem removida} = \frac{(LAC \times ELA \text{ vol}) \times 100}{Ic \times Q \times 24}$$

Ic = concentração média no afluente

Ec = concentração média no efluente

LAC = concentração média no lodo ativado

ELA vol = volume do excesso de lodo ativado descarregado diariamente.

Q = vazão do afluente.

INFLUÊNCIA DO AUMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE NTA E STPP NO AFLUENTE SOBRE A TRANSFERÊNCIA DE METAIS EM PROCESSOS SIMULADOS DE LODOS ATIVADOS

A tabela 5 mostra a influência dos dois aditivos para detergentes em doses elevadas sobre as concentrações de metais pesados nos afluentes de unidades de lodos ativados aclimatadas com tais aditivos.

Uma unidade de lodo ativado aclimatada com NTA, na qual a biodegradação estava se processando normalmente, conforme exemplificado na figura 2, foi submetida a um aumento na concentração do afluente de 10 a 20 mg/l. Este aumento na concentração foi proposto para simular o efeito do "dia de lavar roupas". A concentração do NTA no esgoto bruto dependerá do dia em que ocorre a operação "lavagem de roupa", uma vez que não há uma distribuição uniforme durante a semana, mas concentrada em determinados dias (segunda-feira no Reino Unido).

Como consequência da incapacidade de uma instalação de lodos ativados, aclimatada ao NTA, biodegradar toda a quantidade adicional de NTA, ocorreu a mobilização de metais pesados. O Chumbo foi o metal mais afetado, a concentração no afluente aumentou de 0,04 mg/l para 0,30 mg/l com uma redução no conteúdo do tanque de aeração de 30 mg/l para 1,2 mg/l num período de 45 h.

A concentração de Cádmio no efluente aumentou de 0,009 mg/l para 0,021 mg/l, enquanto que a de Zinco cresceu de 0,60 mg/l para 1,0 mg/l. Da mesma maneira, observaram-se também aumentos, apesar de menores, nas concentrações de efluentes de cromo-0,03 para 0,04 mg/l, Cobre-0,13 para 0,17 mg/l e Níquel-0,13 para 0,17 mg/l. Em todos os casos, estes aumentos estavam associados ao decréscimo da concentração no conteúdo do tanque de aeração. Dobrando-se a concentração afluente de fosfatos condensados, verificaram-se apenas pequenas mudanças nas concentrações de to-

TABELA 5

Concentrações médias de metais pesados no afluente do esgoto sintético (A), conteúdo do tanque de aeração (CTA), efluente (E) e máxima concentração no efluente (EM), das unidades de lodos ativados sujeitas a um aumento nas concentrações afluentes de STPP e NTA.

Metal	Amostra	Concentração	
		de metais na presença NTA	STPP
Cd	A	0,12	0,009
	CTA	0,10	0,12
	E	0,009	0,004
	EM	0,021	0,006
Cr	A	0,12	0,09
	CTA	3,5	2,5
	E	0,30	0,008
	EM	0,040	0,008
Cu	A	0,15	0,09
	CTA	0,90	0,40
	E	0,130	0,076
	EM	0,170	0,080
Ni	A	0,130	0,110
	CTA	0,45	0,35
	E	0,130	0,12
	EM	0,170	0,10
Pb	A	0,10	0,50
	CTA	2,6	1,0
	E	0,040	0,004
	EM	0,300	0,015
Zn	A	0,54	0,60
	CTA	4,5	10
	E	0,60	0,10
	EM	1,0	0,12

TABELA 6

Percentagem de mobilização (-) ou absorção (+) de metais pesados na presença de aumentos na dosagem de NTA ou STPP em um processo simulado de Lodos Ativados.

Metal	NTA	STPP
	Con. dupla no afl.	Con. dupla no afl.
Cd	0%	+ 30%
Cr	+ 12,5%	+ 13%
Cu	- 10%	0%
Ni	- 25%	+ 20%
Pb	- 60%	+ 40%
Zn	- 31%	+ 39%

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro recebido do Centro Europeu de Estudos de Polifosfatos E.V. para a realização deste trabalho.

dos os metais pesquisados no conteúdo do tanque de aeração e no efluente. A remoção de Cromo, Cobre, Chumbo e Zinco não foi afetada. A remoção de Cádmio talvez tenha sido afetada de modo adverso por um breve período. Isto, entretanto, foi difícil de se estimar já que a mudança foi pequena e próxima dos limites do erro experimental. A longo prazo, foi realçada a remoção de Cádmio; a de Níquel foi acentuada pelo aumento dos fosfatos condensados. Concentrações menores no efluente refletiram-se em concentrações maiores no conteúdo do tanque de aeração.

As concentrações médias e máximas constantes na tabela 5 dão uma idéia a respeito dos efeitos do NTA e os dados da tabela 6 indicam a percentagem de cada metal mobilizado do conteúdo do tanque de aeração na 50.^a hora após a adição ou o aumento da concentração dos aditivos. É fácil de verificar que quando se dobrou a concentração de NTA no afluente, provocou-se a deterioração da remoção de todos os metais, com exceção do Cromo. A adição da solução de fosfato condensado resultou em uma melhoria nas eficiências de remoção de todos os metais, com exceção do Cobre. Ficou também provado que os fosfatos condensados causaram um aumento mínimo nas concentrações de metais pesados nos efluentes, provavelmente como consequência de sua hidrólise para ortofosfatos. As concentrações de metais pesados nos efluentes das unidades de lodos ativados, às quais se adicionaram soluções de fosfatos condensados, foram comparáveis àquelas encontradas nos efluentes de uma série de estações de tratamento de esgotos (35, 50, 51, 59, 63).

CONCLUSÕES

O NTA será substancialmente biodegradado quando presente em concentrações constantes no afluente, de tal maneira que os metais pesados poderão ser absorvidos pelos sólidos suspensos do conteúdo do tanque de aeração. Ocorrerá inevitavelmente variação na concentração de NTA no afluente de uma estação de tratamento de esgotos como resultado do uso irregular de produtos contendo tal aditivo e haverá uma consequente deterioração na biodegradação do NTA. Sob tais condições, qualquer metal acumulado nos sólidos suspensos do conteúdo do tanque de aeração poderá ser mobilizado para o efluente. A não remoção de metais pesados, com lodo produzido durante o tratamento de esgotos, com a consequente contaminação do corpo receptor, poderá ter uma variedade de efeitos, dependendo das concentrações de metais pesados no afluente da estação de tra-

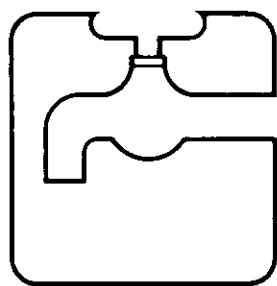
tamento, diluição do efluente pelo corpo receptor e do uso a que este se destina. Em áreas onde o reuso da água é grande, a contaminação pode ser tal que os padrões de potabilidade poderão ser violados (38, 39), tornando a água imprópria para o abastecimento público. Recomendações semelhantes se aplicam às águas de irrigação (64). Se a contaminação for relativamente aguda, então a flora e a fauna do corpo receptor poderão ser afetadas e a sua capacidade de auto-depuração poderá ser prejudicada.

Do estudo apresentado, torna-se evidente que a presença de fosfatos nos esgotos não só impedirá a mobilização dos metais pesados do conteúdo do tanque de aeração, como também aumentará a sua remoção. A remoção dos metais pesados dos esgotos garante o lançamento de quantidades mínimas destes metais no corpo receptor como efluente, mantendo assim sua conveniência para os mais diferentes usos.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Beeton, A.M. (1965) Eutrophication of the St. Lawrence Great Lakes. *Limnol. Oceanogr.*, 10, 240-254.
2. Dobson, H.F.H., Gilbertson, M. and Sly, P.G. (1974) A summary and comparison of nutrients and related water quality in Lakes Erie, Ontario, Huron and Superior. *J. Fish. Res. Board Can.*, 31, 731-738.
3. Shannon, E.E. (1975) Effects of detergent formulation on wastewater characteristics and treatment. *J. Wat. Pollut. Contr. Fed.*, 47, 2371-2383.
4. Vollenweider, R.A. (1968) The scientific basis of lake and stream eutrophication, with particular reference to the phosphorous and nitrogen as eutrophication factors. Tech., Rep. OECD. Paris. DAS/CSI/68, 27 1968.
5. Jenkins, D., Kaufman, W.J., McGauhey, P.H. Horne, A.J. and Gasser, J. (1973) Environmental impact of detergent builders in California water. *Wat. Res.*, 7, 265-281.
6. Holtan, H. (1976). Forurensingssituasjonen i Mjøsa. *Norsk institutt for vannforskning, aarbok for 1976*. Oslo, 1977, p. 11-16.
7. Engelbrecht, R.S. and Morgan, J.J. (1959) Studies on the occurrence and degradation of condensed phosphate in surface waters. *Sewage Industr. Wastes*, 31, 458-478.
8. Owens, M. and Wood, G. (1968) Some aspects of the eutrophication of water. *Water Res.*, 2, 151-159.
9. Coughlin, F.J. (1967) Pollution and Eutrophication. A.P.H.A. Engineering and Sanitation Section, San Francisco, California, November 1966. (Public Report).
10. Bouveng, H.O., Davisson, G. and Steinberg, E. (1968) NTA in sewage treatment. *Vatten*, 4, 348-359.
11. Bunch, R.L. and Ettinger, M.B. (1967) Biodegradability of potential organic substitutes for phosphates. *Proc. 22nd, Ind. Waste Conf.*, 393-396.
12. Enforms, S.A. and Molin, N. (1973) Biodegradation of Nitrotriacetate (NTA) by bacteria 1. Isolation of bacteria able to grow anaerobically with NTA as a sole carbon source. *Wate Res.*, 7, 881-888.

13. Pollard, R.R. (1966) Amino acid chelating agents in detergent applications. **Soap Chem. Special**, 42, 58-62 and 130-135.
14. Wernet, von J. and Ebert, J. (1977) Über die Relevanz von Tripolyphosphat als Komplexbildner in Abwasser und Oberflächenwasser. **Z. F. Wasser-und Abwasser-Forschung**, 1, 24-30.
15. Allen, H.E. and Boonlayangoor, C. (1977) Mobilization of metals from sediment by NTA. **International Limnological Congress**, Copenhagen, Denmark, August 7-14, 1977.
16. Focht, D.D. and Joseph, H.A. (1971) Bacterial degradation of nitrilotriacetic acid (NTA). **Can. J. Microbiol.**, 17, 1553-1556.
17. Warren, C.B. and Malec, E.J. (1972) Biodegradation of nitrilotriacetic acid and related imino and amino acids in river water. **Science**, 1976, 277-279.
18. Renn, C.E. (1974) Biodegradation of NTA detergents in a wastewater treatment system. **J. Wat. Pollut. Contr.**, 46, 2363-2371.
19. Thompson, J.E. and Duthie, J.R. (1968) The biodegradability and treatability of NTA. **J. Wat. Pollut. Contr. Fed.**, 40.
20. Tredge, J.M., Mason, B.B., Warren, C.B. and Malec, E.J. (1973) Metabolism of Nitrilotriacetate by cells of *Pseudomonas* species **Appl. Microbiol.**, 25, 811-818.
21. Wong, P.T.S., Lui, D. and Dukta, B.J. (1972) Rapid biodegradation of NTA by a novel bacterial mutant. **Wat. Res.**, 6, 1577-1584.
22. Pfeil, B.H. and Lee, G.F. (1968) Biodegradation of nitrilotriacetic acid in anaerobic systems. **Envir. Sci. Tech.**, 2, 543-546.
23. Gudernatsch, von H. (1970) Verhalten von Nitrilotriessigsäure in Klarprozess und im Abwasser. **gwf/abwasser**, 111, 511-516.
24. Shumate, K.S., Thompson, J.E., Bookhart, J.D. and Dean, C.L. (1970) NTA removal by activated sludge — field study. **J. Wat. Pollut. Contr. Fed.**, 42, 631-640.
25. Swisher, R.D., Crutchfield, M.M. and Caldwell, D.W. (1967) Biodegradation of nitrilotriacetate in activated sludge. **Envir. Sci. Tech.**, 1, 820-827.
26. Gudernatsch, H. (1974) Biologischer Abbau von Nitrilotriessigsäure. **gwf/wasser/abwasser**, 115, 418-421.
27. Forsberg, C. and Linquist, G (1967) Experimental studies on bacterial degradation of nitriloacetate. **Vatten**, 4, 265-277.
28. Eden, G.E., Culley, G.E. and Rootham, R.C. (1972) Effect of temperature on the removal of NTA (Nitrilotriacetic acid) during sewage treatment. **Wat. Res.**, 6, 872-883.
29. Rudd, J.W., Townsend, B.E. and Hamilton, R.D. (1973) Discharge of nitrilotriacetate (NTA) from two sewage treatment facilities located in a midcontinental climate. **J. Fish. Res. Board, Can.**, 30, 1026-1030.
30. Swisher, R.D., Tauli, T.A. and Malec, E.J. (1973) Biodegradation of NTA metal chelates in river water, in **Trace metals and metal-organic interactions in natural waters**. Singer P.C. Ed. Ann Arbor Sci. Publ. Inc., Ann Arbor, Mich., p. 237-263.
31. Zitko, V. and Carson, W.V. (1972) Release of heavy metals from sediments. **Chemosphere**, 3, 113-118.
32. Banat, K., Förstner, U. and Müller, G. (1974) Experimental mobilization of metals from aquatic sediments by nitrilotriacetic acid. **Chem. Geo.**, 14, 199-207.
33. Gregor, C.D. (1972) Solubilization of lead in lake and reservoir sediments by NTA. **Environ Sci. Tech.**, 6, 278-279.
34. Cheng, M.H., Patterson, J.W. and Minear, R.A. (1975) Heavy metal uptake by activated sludge. **J. Wat. Pollut. Contr. Fed.**, 47, 262-276.
35. Oliver, B.G. and Cosgrove, E.G. (1974) The efficiency of heavy metal removal by conventional activated sludge treatment plant. **Wat. Res.**, 8, 869-874.
36. Roberts, P., Hegli, H.R., Webber, A. and Kräthenbühl, H.R. (1977) Metals in municipal wastewater and their elimination in sewage treatment. **Prog. Wat. Tech.**, 8, 301-306.
37. Davies, J.A. and Jacknow, J. (1975) Heavy metals in wastewater in three urban areas. **J. Wat. Pollut. Contr. Fed.**, 47, 2292-2297.
38. World Health Organisation, **International Standards for drinking water**, Geneva, 1971.
39. World Health Organisation, **European standards for drinking water**, 2nd Edn., Geneva, 1970.
40. Shanon, E.E. and Kamp, L.J. (1973) Detergent substitution studies at C.F.S. Gloucester. Environmental Protection Service. Environment Canada, Report N.º EPS4-WP-73-3.
41. Longman, G.F., Stiff, M.J. and Gardiner, D.K. (1971) The determination of Nitrilotriacetic acid in sewage and sewage effluent. **Wat. Res.**, 5, 1171-1175.
42. Murphy, J. and Riley, J.P. (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Anal. Chim. Acta**, 27, 31-36.
43. Government of Great Britain (1972) Department of Environment, **Analysis of Raw, Potable and Waste Waters**, HMSO, London.



noticiário sabesp

SABESP TREINA OPERADORES PARA "SHIELD" DO INTERCEPTOR BARUERI

A Sabesp está treinando o pessoal que vai trabalhar em ambiente de ar comprimido na operação de dois equipamentos "shield". Os dois "shield", adquiridos pela própria Sabesp, escavarão os túneis do interceptor Leopoldina-Barueri nos trechos onde não é recomendável o trabalho a céu aberto.

Com 12 km de extensão, 4,5 metros de diâmetro e profundidade média de 20 metros, o interceptor ligará a atual estação de tratamento de esgotos de Vila Leopoldina à es-

tação de Barueri, em construção. Um dos "shields" começará a operar em Osasco.

Treino

Para realizar o treinamento do pessoal, a Sabesp comprou uma eclusa médica no valor de 2,8 milhões de cruzeiros, que reproduz com perfeição a pressão atmosférica sob a qual os operários do "shield" irão trabalhar.

Além de servir para treinamento, a eclusa será usada posteriormente como pronto-socorro para eventuais casos de emergência ocorridos no ambiente de trabalho com ar comprimido.

Nessa fase de treinamento, os operários estão sendo submetidos a uma rigorosa bateria de exames médicos, que vão desde eletrocardiograma até um completo levantamento radiológico da ossatura de cada um. Levando-se em conta que eles operarão num meio ambiente com uma pressão duas vezes maior que o normal, esses trabalhadores precisarão ter condições excepcionais de saúde. Um simples resfriado, com a consequente obstrução de vias nasais, pode acarretar-lhes sérios transtornos à saúde.

Por isso, mesmo após os exames e a seleção do pessoal, a Sabesp

manterá uma equipe médica no canteiro de obras em plantão permanente. Uma vez deixado o trabalho no interior dos túneis, os operários terão que ficar ainda duas horas em observação no local de trabalho para se ter absoluta segurança do seu bom estado.

Cuidados Especiais

Nessa fase inicial de treinamento, já estão sendo escolhidos também os guias de equipe, que serão os responsáveis por determinados grupos de trabalhadores e terão a seu cargo todo o serviço de orientação tanto em períodos de rotina como em momentos de emergência.

Além da necessidade de um bom estado de saúde, uma série de cuidados precisam ser tomados com o pessoal que operará os "shields". Eles só podem entrar para a dupla pressão atmosférica, depois de um processo lento de compressão do ar. Passam, portanto, por uma antecâmara onde a pressão do ar vai sendo aumentada aos poucos. Também para evitar problemas (o mais grave deles é a embolia traumática por ar), na saída o operário passará por um processo muito lento de descompressão, que varia conforme o número de horas que ele ficou exposto ao ar comprimido.