

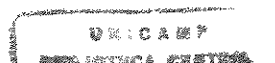
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**

**MECANISMOS DE INTERAÇÃO ENTRE
COBRE E LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO
(TANQUE TIPO IMHOFF)**

Giusepina D' Amico Ferracin

**Campinas
2000**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**MECANISMOS DE INTERAÇÃO ENTRE
COBRE E LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO
(TANQUE TIPO IMHOFF)**

GIUSEPINA D' AMICO FERRACIN

ORIENTADOR: PROF.º. DR. JOSÉ ROBERTO GUIMARÃES

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente

Campinas, SP
2000

Atesto que esta é a versão final da dissertação de mestrado.
08.08.01
Prof. Dr. José Roberto Guimarães
Matrícula: 24.562-5

6144212

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F41m Ferracin, Giusepina D' Amico.
Mecanismos de interação entre cobre e lodo de estação de
tratamento de esgoto doméstico (Tanque tipo Imhoff) /
Giusepina D' Amico Feracin. --Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: José Roberto Guimarães.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

1. Lodo. 2. Cobre. 3. Adsorção. 4. Esgotos. I.
Guimarães, José Roberto. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Civil. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**


**MECANISMOS DE INTERAÇÃO ENTRE
COBRE E LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO
(TANQUE TIPO IMHOFF)**

Giusepina D' Amico Ferracin

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:


Prof. Dr. José Roberto Guimarães
Presidente e Orientador - UNICAMP


Prof. Dr. Edson Aparecido Nour
FEC - UNICAMP


Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini
ICBQ - PUC Campinas

Campinas, 25 de fevereiro de 2000.

Dedico este trabalho ao meu marido
Carlos pelo grande apoio e
companheirismo.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Roberto Guimarães pela orientação, oportunidade e amizade durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim pelo apoio e permissão do desenvolvimento dos experimentos no laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química.

À amiga Soraya Teixeira Silva pela dedicação e apoio exclusivos no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luis Roberto Takiyama pelos materiais cedidos e por sua grande prestatividade.

Aos amigos: Ana Paula, Carol Farah, Prof. Dr. Edson Nour, Prof. Dr. Bruno Couracci Filho e Prof. Dr. Roberto Feijó de Figueiredo pelas boas horas que passamos durante as disciplinas.

Aos amigos do Laboratório de Química Ambiental e do Grupo de Análise Instrumental: Pedro, Cris, Fernanda, Edna, Carlos, Gi, Cláudia, Roberta, Émerson, Pilar, Rodrigo, Ismael, Sérgio, Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder, Prof. Dr. Célio

Pasquini e Prof. Dr. Ivo Milton Raimundo Junior, sempre colaborando, de alguma forma no desenvolvimento de trabalho.

Ao meu pai, minha irmã Ana, meus sobrinhos Rafael, Juliana e Gabriel, meu cunhado Paulo, meu irmão Francesco, minha sogra Mariana, meu sogro Odorico e meu marido Carlos que sempre me incentivaram e deram o apoio necessário.

As grandes amigas e companheiras Lilian Fernanda Mantovani e Aysa Jussara Carrim, sempre me socorrendo nas horas difíceis.

Ao Curso de Ciências Farmacêuticas da PUC Campinas pelo apoio. Agradecimentos especiais Prof. Orlando Mário Soeiro, Prof. José Luiz Aiéllo Ritto, Prof. José Gilberto Jardine, Prof^a. Érica Aparecida Briguetti, Prof^a Patrícia de Oliveira Santos, Prof^a Cristiana Leslie Côrrea e Prof^a Silvia de Oliveira Santos Cazenave.

À minha mãe Maria Passarella D' Amico, embora não presente, sempre me incentivou para que bons acontecimentos ocorressem na vida de seus filhos.

Ao Mauro Aquiles Scalea e Maria Luiza Cruz pela grande prestatividade e amizade no desenvolver deste trabalho.

À todos que de alguma forma colaboraram com o desenvolvimento deste trabalho.

“Em tempo algum perca seus objetivos para não perder a direção da sua vida.”

Sarah Kilimanjara

Sumário

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	iv
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	vi
Resumo.....	vii
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
2.1 Objetivo Principal.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. Revisão Bibliográfica.....	5
3.1 Esgoto Sanitário.....	5
3.1.1 Processos para tratamento do esgoto sanitário.....	9

3.2 Lodo gerado nos processos de tratamento.....	10
3.2.1 Metais Pesados.....	13
3.3 Formas de interação do metal cobre.....	16
3.3.1 Complexação.....	21
3.3.2 Adsorção.....	22
3.3.3 Métodos analíticos aplicados em estudo de especiação química.....	26
4. Metodologia.....	28
4.1 Parte Experimental.....	28
4.1.1 Reagentes e Soluções.....	28
4.1.2 Equipamentos e Acessórios.....	31
4.1.3 Vidraria.....	33
4.2 Amostragem.....	33
4.3 Caracterização do lodo.....	37
4.3.1 Umidade.....	37
4.3.2 Sólidos Totais, Fixos e Voláteis.....	37
4.3.3 Análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio, no analisador Perkin Elmer, modelo 2400 CHN.....	38

4.3.4 Análise qualitativa de metais por Fluorescência de Raio-X (EDXRF), no instrumento Spectrace.....	39
4.3.5 Determinação da concentração de cobre total.....	39
4.3.6 Determinação da área superficial.....	41
4.3.7 Determinação do potencial zeta (pH_{zpc}).....	43
4.4 Verificação do efeito da força iônica nos fenômenos de adsorção e complexação.....	44
4.4.1 Descrição do método para execução do ensaio.....	44
4.4.1.1 Determinação do pH.....	46
4.4.1.2 Determinação da concentração de cobre livre.....	46
4.4.1.3 Determinação da concentração de carbono orgânico total.....	47
4.4.1.4 Determinação da concentração de cobre total dissolvido.....	47
4.4.1.5 Determinação da concentração de cobre adsorvido.....	49
4.5 Verificação do efeito do pH nos fenômenos de adsorção e complexação.....	49
5. Resultados e discussão.....	51
5.1 Caracterização do lodo.....	51
5.2 Avaliação do efeito do pH nos fenômenos de adsorção e complexação entre o metal cobre e o lodo.....	59

5.3 Verificação do efeito da força iônica nas interações entre o cobre e o lodo....	65
6. Conclusão.....	73
7. Referências Bibliográficas.....	75
Abstract.....	88

Lista de Tabelas

3.1 Descarga média estimada de metais no esgoto doméstico.....	8
3.2 Algumas substâncias e nutrientes presentes em lodos de esgotos municipais.....	12
3.3 Faixa típica de concentração de alguns metais em lodo de esgoto.....	15
4.1 Parâmetros operacionais utilizados nas determinações de cobre no polarógrafo modelo 394.....	41
4.2 Parâmetros operacionais utilizados nas determinações de cobre total dissolvido no polarógrafo modelo 394.....	48
5.1 Algumas características físico-químicas de lodo de esgoto.....	52
5.2 Concentração de cobre total na amostra de lodo.....	53
5.3 Condições para operação do instrumento de Fluorescência de Raio X, utilizando-se filtro estreito.....	54

5.4 Condições para operação do instrumento de Fluorescência de Raio X, utilizando-se filtro de celulose.....	55
5.5 Constantes de formação condicional e concentração de ligantes para as suspensões de lodo em diferentes valores de pH.....	63
5.6 Valores das constantes de formação condicional (K') e concentração de ligantes totais (L_t) ao cobre para algumas matrizes naturais.....	64

Lista de Abreviaturas e Símbolos

DBO₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DPASV	Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial
EIS	Eletrodo de íon sensível
K'	Constante de formação condicional
L_t	Ligante Total
pH_{zpc}	pH do ponto de carga zero ou potencial zeta
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

Resumo

Ferracin, Giusepina D' Amico. **Mecanismos de Interação entre cobre e lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico (Tanque tipo Imhoff)**. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 88, 1974. Pág. Dissertação de Mestrado.

Neste trabalho foi realizada a caracterização de uma amostra de lodo anaeróbio e o estudo da variação do efeito de pH, teor de sólidos e força iônica nas interações do metal cobre no lodo. As constantes de formação condicional (K') e a concentração total de ligantes (L_t) foram avaliadas através do modelo de Scatchard para dois sítios de ligação em diferentes valores de pH. A determinação da concentração de cobre dissolvido foi realizada através da técnica de voltametria de redissolução anódica (DPASV), cobre livre através da técnica potenciométrica (eletrodos-íons sensíveis-EIS) e a concentração de cobre adsorvido ao lodo é determinado através do balanço de massas. Cerca de 90 a 95% do cobre foi adsorvido pelo lodo para suspensões de 500 e 1000 mg L⁻¹ e apenas 1% para suspensão de 100 mg L⁻¹ e, um incremento na força iônica provoca uma diminuição deste fenômeno. Para pH 2 e 3 o cobre presente está na forma livre e entre os valores 3 e 4, a concentração total de ligantes aumenta de 0,9 para 7,4 μmol L⁻¹, o que coincide com o resultado obtido na determinação do p H_{zpc} de 3,5. O mecanismo de interação predominante no sistema foi a adsorção.

Palavras chave: adsorção, cobre, lodo de esgoto.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da população e sua grande concentração em centros urbanos, influenciada pelo avanço tecnológico e aumento das indústrias, proporcionaram o surgimento de problemas ambientais relacionados ao tratamento e disposição, cada vez maior, dos resíduos gerados.

Estes problemas, juntamente com a consciência de se proporcionar melhores condições de vida e saúde à população destes grandes centros e de se melhorar as qualidades dos corpos receptores destes resíduos, levaram à instalação de estações de tratamento de esgotos. Estas estações foram implantadas com o objetivo de se obter a depuração das águas residuárias, gerando então um efluente tratado de menor potencial poluidor e o lodo, que contém grande parte da carga orgânica do esgoto bruto original.

A presença de metais pesados no lodo dificulta a sua disposição e impede que ele seja utilizado como condicionador do solo para agricultura, embora possua nitrogênio, fósforo e potássio e por isso um grande valor como fertilizante.

Alguns metais, como o ferro e cobre, embora essenciais, podem ser tóxicos. Contudo, a concentração de metais totais presentes neste material não expressam o

verdadeiros efeitos que eles podem causar, por isso é necessário se entender a quantidade de metal biodisponível e identificar a forma mais tóxica deste metal para o ecossistema.

Estes metais podem se apresentar na forma livre, forma de metais complexados com a matéria orgânica e adsorvidos no material particulado. Estas interações e, conseqüentemente, sua toxicidade são afetados por determinados parâmetros físico-químicos como temperatura, pH (o qual influencia na especiação do metal), Eh (disponibilidade de elétrons no meio), teor de sólidos, concentração dos metais, etc.

Apesar do lodo de estações de tratamento de esgoto, tanto de origem de processos aeróbios como anaeróbios, ser objeto de muitos estudos envolvendo metais e microrganismos patogênicos, ainda hoje poucos são os países que possuem uma legislação específica para uma disposição segura desse material, bem como uma norma para sua utilização como fertilizante na agricultura.

Raros são os trabalhos de investigação de interação de metais com lodo de estações de tratamento de esgotos, principalmente estudos de adsorção e complexação, especiação química, determinação das constantes de dissociação dos ácidos e bases fracas presentes no lodo. Todos estes parâmetros têm influência fundamental no transporte, solubilidade, diferentes formas do metal e principalmente sua toxicidade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

A principal proposta deste trabalho é o estudo sobre as interações do cobre e lodo de uma estação de tratamento de esgotos, examinando-se principalmente os fenômenos de adsorção e complexação em diferentes condições de pH, força iônica, concentrações de lodo e do metal.

2.2 Objetivos Específicos

⇒ A caracterização do lodo envolve:

- determinação da umidade; sólidos totais, sólidos fixos e voláteis;
- análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio;
- avaliação qualitativa de metais presentes na amostra;
- determinação da concentração de cobre total;

- determinação da área superficial e pH_{zpc} ;

⇒ avaliação da concentração de carbono orgânico dissolvido.

⇒ verificação do efeito da força iônica ao sistema nos fenômenos de adsorção e complexação.

⇒ verificação do efeito da variação do pH sobre os fenômenos de adsorção e complexação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresentada neste trabalho está dividida em três partes, conforme os temas abordados: esgoto sanitário, lodo gerado pelo tratamento dos esgotos e interações dos metais no lodo.

3.1 Esgoto sanitário

Desde os primórdios o homem vem procurando eliminar os dejetos provenientes de suas atividades sócio-econômicas. Uma de suas principais preocupações tem sido o afastamento das águas residuárias dos centros populacionais. Uma das maneiras por ele encontrada foi o lançamento dos esgotos brutos nos diferentes corpos d'água (rios, lagos e mares) e/ou nos solos. Dependendo das circunstâncias, a natureza tem condições de promover o "tratamento" desta carga poluidora, através da evolução, reprodução e crescimento de microrganismos que decompõem a matéria orgânica. Porém, com o advento da urbanização e do crescimento populacional, este lançamento *in natura* se torna problemático tanto do ponto de vista ambiental, como do ponto de vista econômico.

Campos (1994) salienta que cada ser humano produz cerca de 50 a 60 g de DBO₅ por dia, ou seja, “cada pessoa, através de seus esgotos, provoca um consumo de oxigênio no corpo receptor da ordem de 50 a 60 g” por dia. Assim, o lançamento indiscriminado de grandes volumes de esgotos pode causar a saturação do corpo receptor e, conseqüentemente, a sua “morte”.

Já do ponto de vista econômico, Seroa da Mota *et al* (1994) estimaram para o ano de 1990 o valor monetário das perdas ambientais decorrentes do lançamento *in natura* nos rios o valor da ordem de US\$ 800 milhões. Segundo os autores, as perdas ambientais podem ser consideradas como sendo a soma da produção sacrificada por morbidade e mortalidade humana causadas por doenças relacionadas à poluição hídrica doméstica, com os gastos médicos necessários para tratar estas doenças. O valor estimado não inclui o decréscimo no nível de utilidade dos agentes econômicos causados pela poluição hídrica, sendo portanto, uma estimativa incompleta.

Os esgotos sanitários que poluem os corpos receptores são formado pela reunião de despejos de diversas origens:

- esgoto doméstico: efluentes das residências provenientes dos vasos sanitários, chuveiros, cozinha, etc.;

- esgoto da área comercial: produzidos por restaurantes, bares, aeroportos, teatros, hotéis, postos de gasolina, etc.;

- esgotos da área institucional: basicamente iguais ao esgoto doméstico, porém gerados nas escolas, hospitais, prisões, repartições públicas, etc. (Von Sperling, 1996).

Além do conhecimento da formação dos esgotos é importante conhecê-los sob dois aspectos: o da quantidade e o da qualidade. A quantidade de esgoto produzida por uma cidade depende, em primeiro lugar, do volume de água consumido. Quanto mais água é utilizada, mais esgoto é produzido, e o consumo de água pode ser bastante diferente de uma cidade para outra. Entretanto, admite-se como razoável uma faixa de

uso de água de 250 L/pessoa/dia. Cerca de 60 a 80 % dessa água utilizada se transforma em despejos, mas ainda existem outras contribuições para as tubulações de esgoto, como: infiltrações, água de chuva, etc. Assim, o volume de esgoto pode ser maior que o consumo de água em certos casos. Com relação à sua qualidade, desde que não haja significativa contribuição de despejos industriais, a composição do esgoto sanitário varia de região para região em função dos costumes alimentares de uma determinada comunidade. Este efluente é formado por cerca de 99,9 % de água e 0,1% de sólidos orgânicos e inorgânicos, bem como microrganismos. Para se avaliar o potencial poluidor de um despejo são utilizados parâmetros que definem a qualidade do esgoto. Tais parâmetros são divididos em três categorias: parâmetros físicos, químicos e biológicos (Tchobanoglous e Burton, 1991).

Parâmetros Físicos: São parâmetros baseados em espécies cuja presença afeta as características do esgoto, como a temperatura do local, odor, e a presença de sólidos insolúveis que alteram na transparência da mesma e precipitam-se na forma de lodo (Von Sperling, 1996)

Parâmetros Químicos: Constituem-se em função da presença de substâncias orgânicas, minerais solúveis e insolúveis. A fração orgânica do esgoto é representada por proteínas, gorduras, fenóis e por uma série de substâncias artificiais, de origem antrópica, como detergentes, desinfetantes, etc.. As substâncias minerais mais importantes são: nitrogênio, fósforo, enxofre, metais pesados, cloretos, carbonatos e bicarbonatos (Von Sperling, 1996).

As fontes de metais em esgotos compreendem despejos de efluentes industriais e despejos domésticos. Os esgotos das indústrias de eletrodeposição, baterias e fotografias, pigmentos e aço possuem uma grande concentração de metais pesados (Tchobanoglous e Burton, 1991).

Os despejos domésticos são fontes significativas de metais pesados. Jenkins e Russel (1994) publicaram que a contribuição dos produtos de limpeza doméstico contribuem na contaminação dos esgotos e estão na proporção de 13 % de arsênio e

0,5 % de outros metais como o cádmio, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco em uma estação de tratamento de esgotos localizada na Califórnia. A tabela 3.1 mostra a descarga média estimada de alguns metais para o efluente doméstico do Japão

Tabela 3.1: Descarga média estimada de metais no esgoto doméstico.

METAL	Cd(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cr_{total}	Mn(II)	Cu(II)	Zn(II)	Fe(II)
CONCENTRAÇÃO (mg/dia/pessoa)	0,19	1,66	6,75	0,78	8,19	55,8	44,3	111,1

Fonte: (Chino *et al*, 1991).

Parâmetros biológicos: estes são representados pelos organismos vivos liberados junto com os dejetos humanos, como bactérias que podem ser patogênicas causando principalmente doenças intestinais, fungos, vírus (que provocam doenças e são de difícil remoção no tratamento do esgoto), leveduras, protozoários (alguns são patogênicos) e ovos de helmintos que causam doenças (Von Sperling, 1996).

A fim de minimizar os impactos ambientais e econômicos do lançamento *in natura* do esgoto sanitário nos rios, foram desenvolvidos diversos tipos de tratamento de esgotos (tratamento químico, biológico ou uma associação dos processos).

O objetivo de se tratar os esgotos é remover, dentre outros, as substâncias químicas, sólidos suspensos e principalmente os organismos patogênicos. Os tratamentos biológicos são muito utilizados e basicamente, nestes processos ocorre a exploração dos microrganismos que se proliferam naturalmente no solo e na água, procurando otimizar a eficiência e minimizar os custos. Eles podem se classificar em aeróbio, se for fornecido oxigênio ao sistema; anaeróbio se o oxigênio estiver ausente e facultativo se, no mesmo tratamento existirem regiões aeróbias e anaeróbias.

3.1.1 Processos para tratamento do esgoto sanitário

Alguns dos processos mais utilizados no tratamento biológico dos esgotos consistem na utilização de lagoas facultativas, anaeróbias e aeróbias, filtros biológicos, lodo ativado, reator anaeróbio e disposição no solo (Tchobanoglous e Burton, 1991).

Basicamente, os tratamentos diferem entre si em função do nível tecnológico empregado e da eficiência de remoção da carga poluidora. Abaixo, serão descritos o processo de lodo ativado por ser amplamente utilizado e os decanto-digestores (Tanques Imhoff) que produziram o material para este estudo. Uma descrição mais detalhada dos principais tipos de tratamento pode ser obtida em Tchobanoglous e Burton (1991). Porém, existe um ponto em comum entre todos os tratamentos: a geração de um resíduo sólido (lodo de esgoto) representado pela proliferação dos microrganismos que promovem a digestão do esgoto.

O sistema de lodo ativado é amplamente utilizado mundialmente, para o tratamento de despejos domésticos e industriais. No reator ocorrem reações bioquímicas para oxidação da matéria orgânica. Os microrganismos se utilizam do substrato (matéria orgânica) presente no esgoto bruto para se desenvolver. No decantador ocorre a sedimentação dos sólidos que parte serão recirculados por bombeamento ao reator, aumentando a concentração de microrganismos no mesmo garantindo elevada eficiência no processo. A matéria orgânica digerida na fase anterior é separada no decantador secundário, através da propriedade de precipitação e floculação, o que facilita a sua sedimentação.

No tanque de aeração, devido a entrada contínua de matéria orgânica proveniente do esgoto, os microrganismos crescem e se reproduzem continuamente, atingindo concentrações elevadas. No decantador secundário, a presença excessiva de lodo poderia dificultar a sedimentação do mesmo, podendo sair com o efluente final o que prejudicaria sua qualidade. Para manter o sistema em equilíbrio, é necessário que se retire aproximadamente a mesma quantidade de microrganismos que aumentaram

por reprodução. Este é portanto, o lodo biológico excedente que deve sofrer tratamento e correta disposição (Von Sperling,1997).

Para o tratamento do esgoto de pequenas comunidades (cerca de 2000 a 3000 habitantes) são recomendados Tanque Imhoff. Os decanto-digestores, possuem eficiência de remoção de DBO em torno de 35 – 60 % e reúnem em uma mesma unidade, os fenômenos simultâneos de decantação, sedimentação, flotação dos sólidos e digestão anaeróbio dos sólidos sedimentados (lodo). Neste tipo de tratamento o efluente do tanque ainda contém matéria orgânica e patógenos, requerendo disposição e tratamento adequado. Recomenda-se tratar o efluente através do uso de um filtro anaeróbio de fluxo ascendente. Segundo Campos *et al* (1999), neste processo o decantador e o digestor trabalham associados, porque propiciam o tratamento anaeróbio da fase líquida em escoamento, devido à mistura natural do lodo com os esgotos. Com um tempo de detenção hidráulica maior que nos decantadores usuais, acumulam o lodo digerido no fundo do tanque, por longos períodos. Este lodo deve ser periodicamente removido para garantir um bom funcionamento da unidade e ser adequadamente disposto, pois pode possuir grande quantidade de metais e patógenos (Von Sperling,1996 e Campos *et al*,1999).

3.2 Lodo gerado nos processos de tratamento

Lodos de esgotos são considerados resíduos sólidos e como tais, são classificados pela Norma Brasileira 10.004 - Resíduos Sólidos 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 se baseia na análise do lixiviado segundo a Norma Brasileira 10.005 - Lixiviação dos Resíduos e do Solubilizado, obtido

no ensaio de solubilização, segundo a Norma Brasileira 10.006 - Solubilização de Resíduos.

Segundo Santos *et al* (1997), a produção de lodo nos sistemas de tratamento da SABESP, na região metropolitana de São Paulo, passará de 100 toneladas/dia (base seca) para 566 toneladas/dia em 2005 e 784 toneladas/dia em 2015 decorrentes do crescimento dos índices de tratamento dos esgotos. Ele afirma ainda, que o volume de lodo produzido na região metropolitana de São Paulo corresponde a 93% do total produzido no estado, sendo que o interior e litoral com 5 e 2%, respectivamente.

O volume de lodo gerado depende de alguns fatores, entre eles: a composição da água residuária a ser tratada, tipo de tratamento, grau de estabilidade ou mineralização e tipo de processo (van Voorneburg & van Veen, 1993).

Segundo Shiota & Rocha (1997), o lodo pode ser caracterizado como um material rico em matéria orgânica, com alto teor de umidade e com concentração relativamente elevada de nitrogênio e outros minerais. A revisão da literatura internacional mostra inúmeros trabalhos que caracterizam o lodo de esgoto quanto à sua composição físico-química. Na tabela 3.2., pode-se observar a composição química típica de lodos digeridos anaerobiamente e lodos digeridos aerobiamente.

Os sistemas de tratamento do lodo englobam variadas operações que compreendem o adensamento (remoção da umidade), estabilização (remoção da matéria orgânica, condicionamento (preparação para a desidratação), desidratação (remoção da umidade) e disposição final (destinação final dos subprodutos) (Sperling, 1996 e Tchobanoglous e Burton, 1991).

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Tabela 3.2: Algumas substâncias e nutrientes presentes em lodos de esgotos municipais.

Substâncias e Nutrientes	Em lodos digeridos anaerobiamente	Em lodos digeridos aerobiamente
C orgânico (%)	18,0 a 39,0	27,0 a 37,0
N total (%)	0,5 a 17,6	0,5 a 7,6
N-NH ₄ (mg/kg)	120,0 a 67.600,0	30,0 a 11.300,0
N-NO ₃ ⁻ (mg/kg)	2,0 a 4900,0	7,0 a 830,0
P total (%)	0,5 a 14,3	1,1 a 5,5
S total (%)	0,8 a 1,9	0,6 a 1,1
K (%)	0,02 a 2,6	0,08 a 1,1
Na (%)	0,01 a 2,2	0,03 a 3,1
Ca (%)	1,9 a 20,0	0,6 a 13,5
pH	6,5 a 7,5	6,5 a 8,0

Fonte: Adaptado da USEPA (1983).

O desenvolvimento de estratégias apropriadas para a disposição e tratamento do lodo das estações de tratamento de esgotos têm sido amplamente discutido, pois o custo deste processo não só representa metade do custo de todo processo de tratamento, como também o grande impacto ao meio ambiente, caso ele seja disposto sem uma verdadeira avaliação de sua composição (Hall e Zmyslowska, 1997)

Como demonstrou a tabela 3.2., o lodo possui muitos compostos orgânicos que quando aplicados no solo são excelentes “condicionadores” do mesmo, por conterem nitrogênio, fósforo e potássio e por isso um grande valor como fertilizantes.

No entanto, ele pode apresentar em sua composição elementos químicos e biológicos indesejáveis do ponto de vista ambiental, ou seja, pode conter elementos que em contato com o homem e/ou com a fauna e flora, podem causar doenças e contaminações diversas. Portanto, qualquer decisão sobre o destino final mais apropriado para o lodo depende da avaliação e minimização dos riscos de contaminação do ambiente e do homem. Vários são estes elementos que podem ser classificados em dois grandes grupos: contaminantes químicos e contaminantes biológicos.

Entre os contaminantes químicos do lodo de esgoto, os metais pesados constituem o maior grupo e devem ser constantemente monitorizados. Alguns traços destes elementos químicos inorgânicos podem ser prejudiciais para plantas e animais (Manahan, 1994). São eles os chamados metais pesados.

3.2.1 Metais pesados

Rudd (1987) define como um possível critério, a partir de uma consulta na literatura que metais pesados seriam aqueles cuja densidade fosse aproximadamente maior do que 5 g cm^{-3} . Estão incluídos nesta categoria a série de transição e os grupos IIA, IIIB, IVB, VB e VIB da tabela periódica. Contudo, o termo metal pesado é freqüentemente aplicado quando há conotação de toxicidade, o que faz com que seja muito comum uma aplicação não muito rígida da classificação, quando se tratando do contexto ambiental.

Estes compostos possuem um importante papel ambiental principalmente devido ao seu caráter de não degradabilidade. Alguns metais como ferro e cobre, embora essenciais, podem ser tóxicos em altas concentrações (Xue e Sigg, 1993). Na tabela 3.3, encontram-se destacados alguns metais presentes em lodos de esgotos:

Schafer *et al.*(1998) avaliaram a transferência de metais pesados presentes no solo pelas plantas executando um ensaio que se baseava no plantio de várias espécies de planta em quatro solos com diferentes concentrações de paládio, platina, cobre, cádmio, zinco e chumbo. Eles puderam concluir que houve uma maior transferência do metal cobre para as plantas do que os demais metais estudados nos experimentos.

Dentre os vários metais pesados o cobre terá um destaque especial nesta revisão bibliográfica por ser objeto de estudo nos experimentos.

Tabela 3.3 – Faixa típica de concentração de alguns metais em lodo de esgoto.

lodo seco (mg/kg)		
Metal	Faixa	Média
Arsênio	1,1 – 230	10
Cádmio	1 – 3410	10
Cromo	10 – 99000	500
Cobalto	11,3 – 2490	30
Cobre	84 – 17000	800
Ferro	1000 – 154000	17000
Chumbo	13 – 26000	500
Manganês	32 – 9870	260
Mercúrio	0,6 – 56	6
Molibdênio	0,1 – 2140	4
Níquel	2 – 5300	80
Selênio	1,7 – 17,2	5
Estanho	2,6 – 329	14
Zinco	101 – 49000	1700

Fonte: Tchobanoglous e Burton (1991).

3.3. Formas de interações do metal cobre

O cobre (Cu) pertence ao grupo IB da tabela periódica, juntamente com a prata (Ag) e o ouro (Au), e se encontra na natureza no estado elementar como sulfeto, arsenito, cloreto e carbonatos. Dentre os estados de oxidação em que o cobre se encontra na natureza, a forma mais abundante é o metal com o estado de oxidação (II), formando um grande número de sais de vários ânions sendo a maioria hidrossolúveis, além de uma variedade de complexos (Seiler *et al*, 1989).

O uso industrial do cobre está associado a vários processos. Dentre eles, podemos destacar a indústria têxtil, eletro-eletrônica, na galvanoplastia e como catalisador em vários processos químicos, dentre outros (Tsalev e Zaprianov, 1984).

É considerado um elemento essencial para o homem, tendo como função a síntese de hemoglobina e o desenvolvimento de tecidos. Sua deficiência pode causar perda de massa, anemia e deficiência na formação de ossos e cartilagens. Com ingestão excessiva pode ocorrer acúmulo no fígado, e a longo prazo no cérebro e nos rins, podendo causar anemia, problemas hepáticos e renais (Tsalev e Zaprianov, 1984, Seiler *et al*, 1988; Casarett e Doull's, 1996).

A quantidade total de cobre encontrada no corpo humano varia entre 100 e 150 mg. A ingestão diária de cobre deve ser entre 2 e 3 mg. Pode ser encontrado no solo entre 2 e 100 mg Cu kg⁻¹, no ar entre 0,01 e 0,57 µg m⁻³ e na água potável entre 0,01 a 1,0 mg L⁻¹ (Tsalev e Zaprianov, 1984; Casarett e Doull's, 1996).

A concentração total de cobre no esgoto sanitário está geralmente abaixo de 250 µg L⁻¹ (Oliver e Cosgrove, 1974; Brown e Lester, 1979;)

Alguns metais têm sido utilizados na investigação dos processos que ocorrem naturalmente, sendo o cobre o mais comumente citado na literatura. Isto se deve, em parte, por este metal possuir grande afinidade por matéria orgânica, além de ser encontrado em concentrações basais relativamente altas frente aos outros metais.

Para se avaliar a toxicidade do cobre em qualquer sistema, deve-se ter em mente que a concentração do metal total nos fornece pouca informação a respeito (Florence *et al*,1992; Zhang e Florence, 1987; Xue e Sigg, 1983, Verweij *et al*, 1992; Florence e Batley,1977; Morrison e Wei,1991; Tubbing *et al*, 1994). Para isto dois termos devem estar bem definidos: especiação e biodisponibilidade (Chakrabarti *et al.*, 1994). O primeiro termo refere-se às diferentes formas físico-químicas do metal, as quais juntas representam a concentração total na amostra, ao passo que o segundo refere-se a fração de metal que está disponível para ser assimilada pelos seres vivos (Paulsen e Amy, 1993).

A presença do cobre (ou outro metal) no sistema em estudo se apresenta como íons livres dissolvidos, por associações com ligantes orgânicos e inorgânicos formando complexos, combinação com sólidos e colóides presentes pelos mecanismos de adsorção e precipitação (Nordstrom,1996). É importante salientar que a definição de material dissolvido e particulado é puramente operacional e depende da porosidade do filtro utilizado para se separar as duas frações. Assim sendo, substâncias coloidais podem ser incluídas no material particulado ou em solução, conforme porosidade do filtro utilizado.

As associações estudadas neste trabalho entre o metal cobre e o lodo anaeróbio estão representados de uma forma esquemática na figura 3.1.

Allen e Hansen (1996) relatam que as formas mais tóxicas do cobre são Cu^{+2} e CuOH^+ , mas que $\text{Cu}_2 [(\text{OH})_2]^{2+}$ pode ser mais tóxica em alguns casos.

No entanto, para acessar disponibilidade e toxicidade de uma fase para outra é necessário entender a sua distribuição entre a fase líquida e sólida, ou melhor, em que forma química o metal se apresenta para avaliar seu verdadeiro risco ambiental (Grassi *et al*, 1997;Silva, 1996).

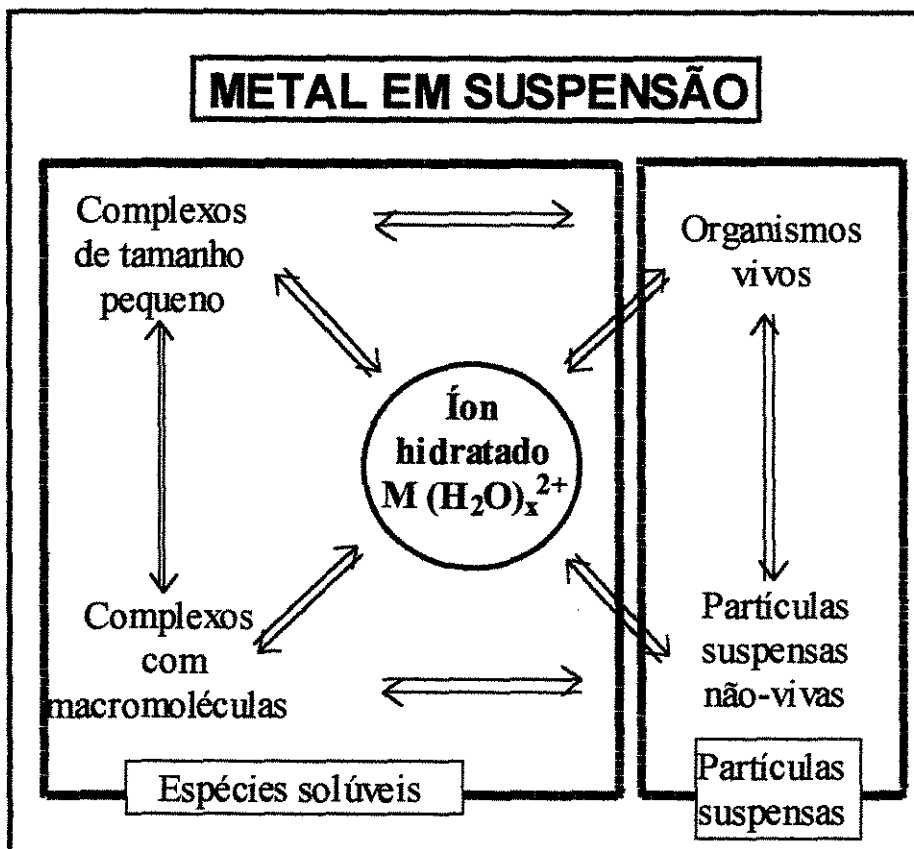


Figura 3.1: Representação esquemática da distribuição do cobre na suspensão de lodo em estudo.

A toxicidade do cobre está relacionada com a fração do metal que pode ser transportada através da membrana celular. Existem dois processos que permitem a passagem do metal através da membrana celular para o interior da célula (Florence et al, 1992; Casarett et al., 1996)

1. **Difusão facilitada (transporte ativo):** o metal na forma de complexos orgânicos e inorgânicos hidrossolúveis é transportado através da membrana com o auxílio de receptores. A associação metal-receptor entra no interior da membrana e libera o metal dentro da célula. O receptor retorna a superfície da célula a fim de se associar com outro íon metálico.

2. **Lipossolubilidade (transporte passivo):** por este processo o metal atravessa a membrana celular sem precisar de moléculas receptoras. Por este mecanismo, complexos que têm afinidade por gordura atravessam a membrana celular. A velocidade de difusão do complexo pela membrana será diretamente proporcional a solubilidade nesta. Um exemplo de complexo lipossolúvel é o 8-hidroxiquinolato de cobre que é amplamente utilizado como fungicida.

Estes mecanismos estão representados esquematicamente na figura 3.3.

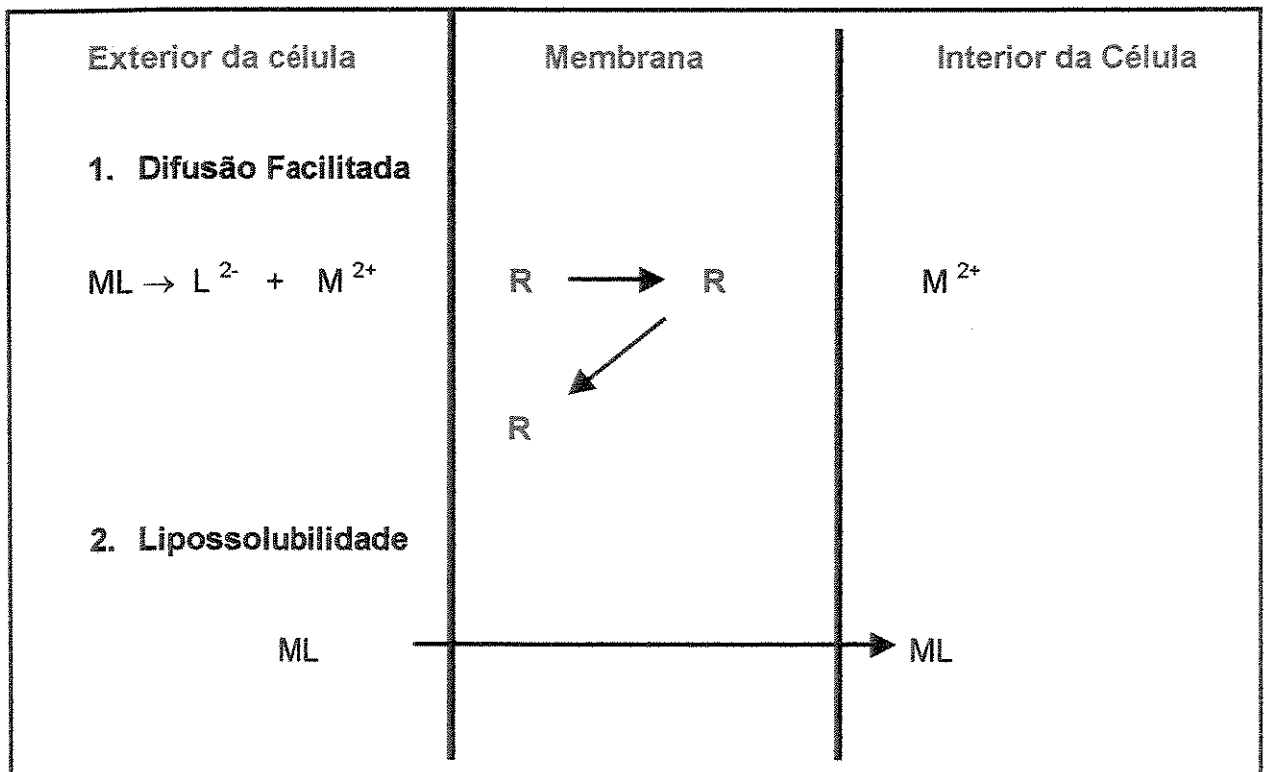


Figura 3.2: Transporte do metal através da membrana celular (Florence *et al*, 1992)

O valor da constante de formação (K) definido para a formação do complexo $ML^{(n-m)}$ não leva em consideração interações que possam existir entre o metal e outros ânions diferentes de L^{m-} , entre o ligante e outros cátions que não o metal M^{n+} , nem parâmetros como pH e força iônica. Assim, é necessário definir uma constante de formação condicional (K') que leva em consideração estes efeitos e cuja relação está representada na equação 3.3 (Jardim e Allen, 1984; Holm,1990; Fletcher e Beckett,1987).

$$K' = \frac{K \cdot \alpha_L \cdot \alpha_M}{\alpha_{ML}} \quad (3.3)$$

Alguns fatores como pH, quantidade de matéria orgânica presente, concentração dos metais, influenciam o fenômeno de complexação dos metais no sistema (Fletcher *et al*,1987; MacBride *et al*,1997).

É importante lembrar que os processos de complexação e adsorção não se apresentam separados, mas de forma concorrente, competindo entre si, apesar de uma grande quantidade de publicações tratá-los de maneira independente.

3.3.2 Adsorção

As formas de sorção comumente encontradas em estudos ambientais são a sorção física, a química e a de troca iônica (O'Neill,1985). A absorção, processo difusional na qual uma espécie química aquosa passa para o interior da estrutura de uma fase sólida, é um processo que frequentemente acontece com microrganismos (Kasan,1993).

A adsorção física ocorre quando uma espécie é adsorvida na superfície externa de uma partícula sólida através de interações fracas chamadas de forças de van der Waals. Neste tipo de interação não há um arranjo molecular, ocorrendo, principalmente, a adsorção do metal por matéria orgânica (Nakashina, 1985).

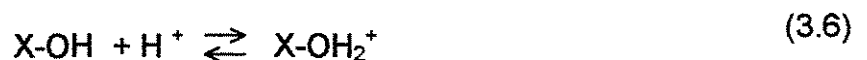
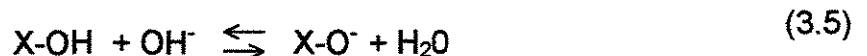
A adsorção química caracteriza-se pela associação química direta entre íons ou moléculas em solução ou na fase sólida, por exemplo, entre óxidos metálicos e sulfetos (Gargioni, 1991).

Na troca iônica, os metais em solução passam para a fase sólida substituindo íons que estavam compensando cargas positivas ou negativas da estrutura mineral.

Das hipóteses propostas para descrever e interpretar a adsorção de íons metálicos sobre superfícies sólidas, a que mais contribui é a teoria da adsorção na superfície dos óxidos metálicos hidratados, chamado de modelo de complexação de superfície (do inglês, Surface Complexation Model – SCM). Este modelo foi desenvolvido a partir de estudos de compostos tais como FeOOH (goetita), Fe₂O₃ (hematita), Al₂O₃ (alumina) e vários outros silicatos. O modelo assume que a superfície do óxido funciona como um ácido que pode receber um par de elétrons (Stumm, 1995).

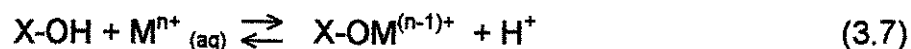


O óxido hidratado, representado por X-OH comporta-se como ácido ou base fraca, diante das variações de pH do sistema.

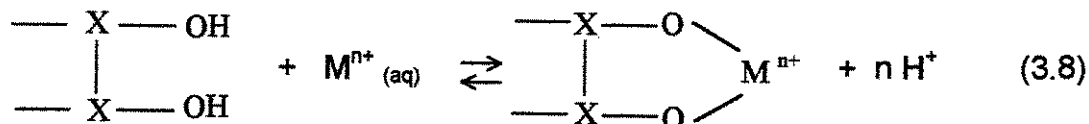


O metal presente pode interagir com a superfície hidroxilada, por 2 processos:

a) complexação:

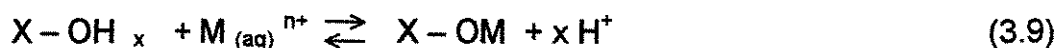


b) quelação.



Na presença de ligantes, a adsorção na superfície pode ser coordenada pelo ligante ou pelo metal. Este fenômeno de adsorção do íon metálico é previsto pelo modelo citado através de fatores específicos do adsorvente tais como a densidade dos sítios de adsorção e acidez; ou do adsorbato, através da constante de dissociação entre o metal e os sítios da superfície (Gschwend e Wu, 1985). A presença de agentes complexantes, a força iônica do meio e a competição entre os solutos pelos sítios de ligação são fatores que podem afetar a adsorção e também são previstos neste modelo.

A reação global da adsorção do metal no sólido é:



Cujo coeficiente de partição condicional (Kp') é:

$$Kp' = \frac{[X-OM] \cdot [H^+]_x}{[X-OH] \cdot [M_{(aq)}]} \quad (3.10)$$

Sendo:

[X – OM]: soma dos sítios ocupados pelo metal

[X – OH]: concentração de sítios livres

x : coeficiente de troca H/M_(aq)

[M_(aq)]: concentração de metal em solução.

Os parâmetros x e K_p' são empíricos e variam com o pH, força iônica, tipo e concentração do adsorvente (Honeymann e Santschi, 1988).

Embora este modelo tenha alcançado êxito como ferramenta no entendimento das interações básicas adsorção/dessorção, apresenta algumas limitações, como, por exemplo, a desconsideração da heterogeneidade de sítios de ligação e o efeito não somatório da sorção em múltiplos adsorventes.

Os fatores que afetam a adsorção de metais na superfície dos sólidos são: o pH, a concentração do íon metálico, a característica da origem da superfície do material particulado (Dzombak e Morel, 1987; Oden *et al.*, 1993).

Todos estes fatores, além de outros como força iônica, número de oxidação, temperatura, dentre outros devem ser considerados para avaliar quantitativamente a especiação de traços de metais.

Chang *et al.* (1997) publicaram um artigo referente a utilização de bactérias para adsorção do cobre e cádmio. Investigaram a influência do pH neste processo e avaliaram que em determinadas faixas de pH as bactérias adsorviam uma maior quantidade deste metal representando uma alta remoção dos mesmos nos sistemas.

3.3.3 Métodos analíticos aplicados em estudos de especiação química.

As técnicas para determinação do cobre na forma complexada são empregadas isoladas ou, em muitos casos combinadas, visando a obtenção de resultados confiáveis, com limites de detecção mais baixos. Os métodos que têm sido empregados, podem ser divididos nas categorias de física, química e bioquímica (Caroli,1995). Incluem bioensaios, resinas trocadoras de íons, solubilização, amperometria, fluorescência, diálise e voltametria e potenciometria (Florence,1983; Neubecker e Allen, 1983).

A técnica da solubilização é pouco utilizada e já na época de 70 foi criticada (Campbell *et al* , 1977) por requerer um pH em torno de 10, que é diferente da maioria dos sistemas aquáticos.

A troca iônica é um método muito utilizado em especiação química. Várias resinas têm sido testadas, mas a mais conhecida e utilizada é a resina Chelex-100. Paulson e Amy, (1993) utilizaram Chelex-100 para pré-concentração de cobre dissolvido em águas entre 1981 e 1986 com eficiência de extração maiores que 90 % em amostras com concentrações de cobre inferiores a $1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os métodos de bioensaios possuem alta sensibilidade frente ao metal na forma iônica e produzem dados passíveis de interpretação biológica. Contudo, podem existir outras substâncias que provocam efeito tóxico aos organismos limitando a utilização de amostras com composição química variada.

A matéria orgânica presente em ambientes aquáticos é constituída, principalmente, de substâncias húmicas. A fluorescência natural destas substâncias é reduzida pela complexação com alguns íons como Cu^{+2} . Assim, a técnica de fluorescência pode também ser empregada na determinação da capacidade de complexação (Ryan e Weber, 1982).

A potenciometria empregando eletrodos sensíveis aos íons é uma técnica que permite a medida direta da concentração através da interpolação do potencial lido em uma curva de calibração previamente executada. Esta técnica se complementa à voltametria, mais utilizada, principalmente por possuir um limite de detecção mais baixo, além de gerar um dado que apresenta ótima correlação do metal biodisponível (Buckley,1994; Florence,1986; Verweij *et al*,1992).

Neste trabalho utilizou-se a técnica de eletrodo íon seletivo e a voltametria, pois atendia as necessidades do trabalho, além de apresentar as vantagens acima mencionadas.

4. METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho se apresenta dividida em 3 partes, sendo que a primeira demonstra detalhadamente o preparo das soluções e vidrarias utilizadas nos ensaios, bem como a relação de materiais necessários para execução dos experimentos. A segunda etapa apresenta o método de amostragem e a última descreve o procedimento utilizado para realização dos ensaios, visando atender aos objetivos propostos.

4.1. Parte Experimental

4.1.1 Reagentes e Soluções

4.1.1.1 Solução Estoque de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (1 mol L^{-1})

Para preparar-se esta solução utilizou-se sulfato de cobre (II) P.A. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – Synth). Esta solução foi padronizada potenciometricamente com

EDTA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em meio tamponado com acetato pH 4,6 (segundo Basset *et al*,1981).

4.1.1.2 Solução de EDTA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

Esta solução foi preparada a partir do ácido etilenodiaminotetracético dissódico P.A.(Merck) conforme descrito em Basset *et al*,1981.

4.1.1.3 Solução tampão acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,6)

Para a preparação deste tampão utilizou-se ácido acético P.A. (Merck) e acetato de sódio P.A. (Reagen).

4.1.1.4 Solução estoque de HNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

Foi preparada a partir do ácido nítrico concentrado P.A. (Merck). A padronização foi realizada com Na_2CO_3 (Nuclear) conforme descrito por Baccan *et al* (1979).

4.1.1.5 Solução estoque de KOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

Esta solução foi obtida a partir do hidróxido de potássio P.A. (Nuclear). A solução foi preparada com água desionizada, previamente levado a ebulição por 20 minutos. A solução foi padronizada com HNO_3 fatorado utilizando-se solução alcoólica de fenolftaleína 0,1 % como indicador e estocada em frasco de polietileno.

4.1.1.6 Solução estoque do corante New Coccine Red #18 da marca Aldrich Chemical Company, Inc. (0,01 mol L⁻¹)

Esta solução foi preparada a partir do corante new coccine red (Aldrich) e água desionizada. A solução depois de preparada foi estocada em frasco de polietileno.

4.1.1.7 Solução de KNO₃ (0,1 mol L⁻¹)

Esta solução foi preparada a partir do nitrato de potássio P.A. marca Nuclear.

4.1.1.8 Solução de KNO₃ (0,01 mol L⁻¹ e 0,001 mol L⁻¹)

Estas soluções foram preparadas a partir da solução de KNO₃ 0,1 mol L⁻¹ .

4.1.1.9 Solução de HNO₃ (aproximadamente 0,1 e 1,0 mol L⁻¹)

Estas soluções foram preparadas a partir do ácido nítrico concentrado P.A. (Quimex).

4.1.1.10 Outros reagentes

Mercúrio metálico (Hg⁰) grau polarográfico (99,99999%) Carlo Erba.

Mercúrio metálico (Hg⁰) grau eletrônico (99,99999%) Aldrich.

Mercúrio metálico (Hg^0) comercial.

Zinco granulado (Zn^0 - 20 mesh) Nuclear

Água oxigenada 30 %

Metavanadato de amônio (NH_4VO_3), 1 mol L^{-1} marca NUCLEAR

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada (sistema Milli-Q^RPlus Millipore).

4.1.2 Equipamentos e Acessórios

- Potenciômetro perphect LogR, Orion modelo 370
- Agitador magnético marca Corning
- Eletrodo de vidro combinado marca Orion modelo Perphect log R 370
- Eletrodo sensível a íons Cu^{+2} , para a quantificação da atividade de íons cobre, modelo Orion 94-92
- Eletrodo de referência Ag/AgCl, dupla junção, marca Analion
- Analisador de carbono orgânico total Shimadzu modelo TOC 5000, para a quantificação de carbono orgânico

- Bomba de vácuo Primar
- Papel de filtro Whatman nº 41
- Módulo de Filtração de polissulfonato Cole-Parmer
- Polarógrafo modelo 394 e módulo de eletrodos modelo 303A EG&C- Princeton Applied Research, para a quantificação de cobre.
- Microcomputador 486 DX4, para o gerenciamento do funcionamento do polarógrafo e módulo de eletrodos.
- Pipetador automático 5-40 μ L, Finnepipette
- Pipetador automático 10-100 μ L, Eppendorf
- Pipetador automático 100-1000 μ L, Eppendorf
- Pipetador automático 0,5-5 mL, Eppendorf
- Membrana Filtrante com 0,45 μ m de porosidade.
- Microbureta marca Gilmont com capacidade de 0,2 a 2,0 mL.
- Estufa de secagem e esterilização marca FANEM, modelo 315 SE.
- Espectrofotômetro marca Bausch & Lomb, modelo Spectronic 88
- Centrífuga marca FANEM, modelo 205 N
- Sistema Milli-Q ®, marca Millipore para produção de água desionizada
- Agitador Orbital marca FANEM, modelo 255.

4.1.3 Vidraria

Toda vidraria utilizada foi acondicionada em HNO_3 10 % (v/v) por um dia, antes do uso e após este período foram lavadas com água desionizada. Nos experimentos, os bequeres utilizados foram de polietileno por apresentarem uma menor adsorção de metal comparado aos de vidro.

4.2 Amostragem

As amostras de lodo de esgoto sanitário foram coletadas no leito de secagem da Estação de Tratamento de Esgotos da Sanasa da Vila Costa e Silva na cidade de Campinas. O tratamento do esgoto é feito através de um Tanque tipo Imhoff, para uma vazão de 20 L s^{-1} . O processo consiste em um tratamento preliminar a fim de remover os sólidos grosseiros, como pneus, trapos, etc. sendo a limpeza da grade feita manualmente. Em seguida, o efluente passa através de uma caixa de areia, devidamente dimensionada para esta vazão a fim de remover os sólidos sedimentáveis. Posteriormente, o esgoto entra pela parte superior do tanque e é decantado, enquanto o lodo vai aos poucos se acumulando no fundo e entra em decomposição anaeróbia sendo removido a cada 6 meses, o que garante o bom funcionamento da unidade. O tempo de detenção é de 19 horas aproximadamente e a eficiência de remoção de DBO no sistema é de 30 %. O esgoto tratado flui pela parte superior do tanque como está apresentado na figura 4.1 e o lodo, quando retirado é disposto sobre um leito de secagem para posterior descarte, como demonstram as figuras 4.2, 4.3, 4.4. e 4.5.

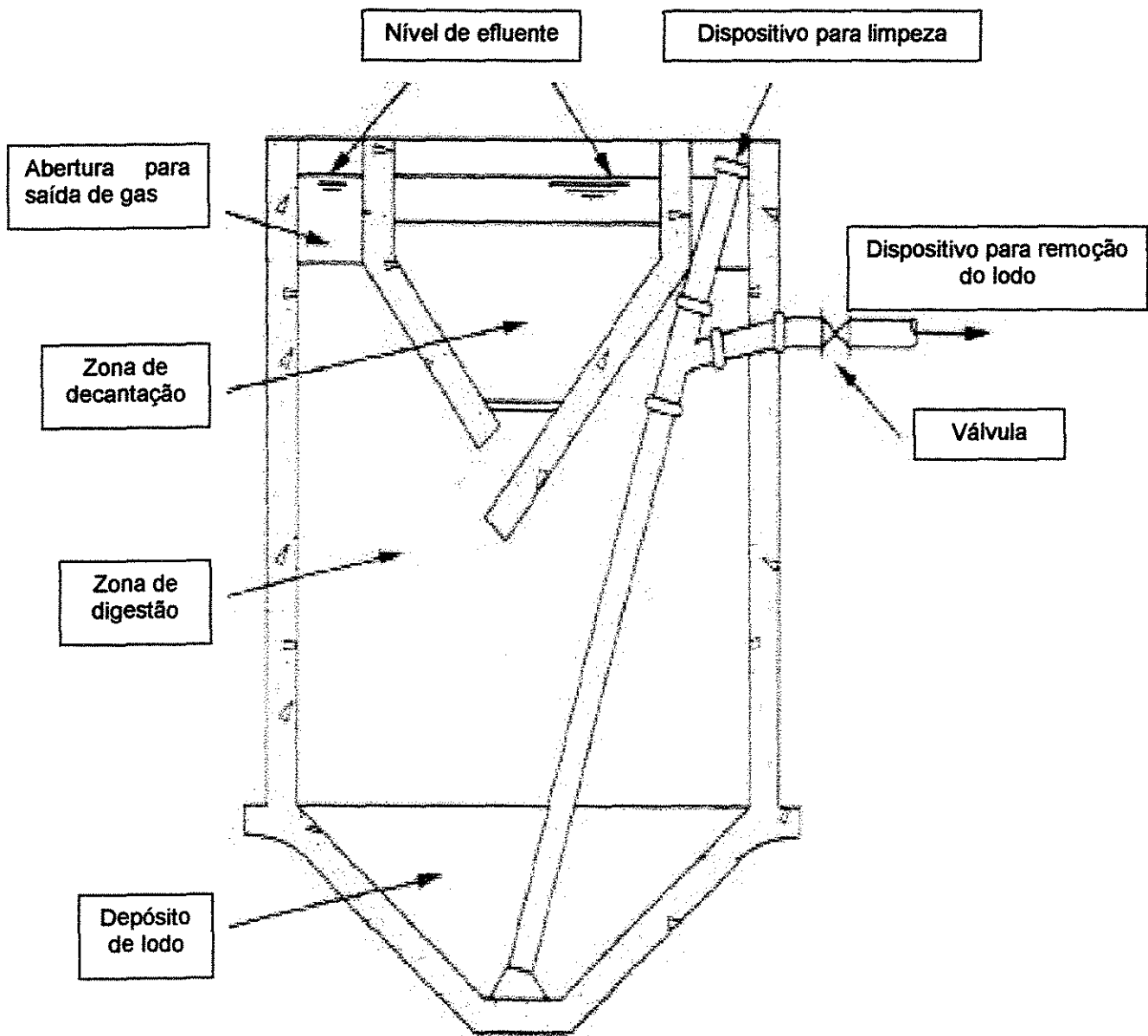


Figura 4.1: Corte transversal do Tanque tipo Imhoff para tratamento de esgoto sanitário



Figura 4.2: Preparação do leito de secagem

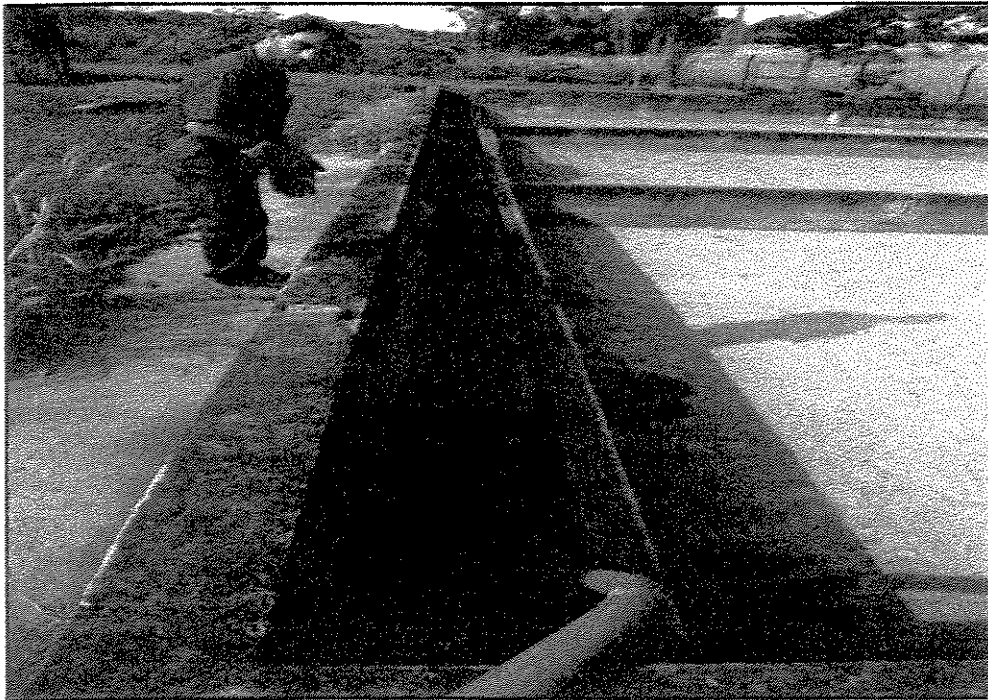


Figura 4.3: Início da disposição do lodo em leito de secagem

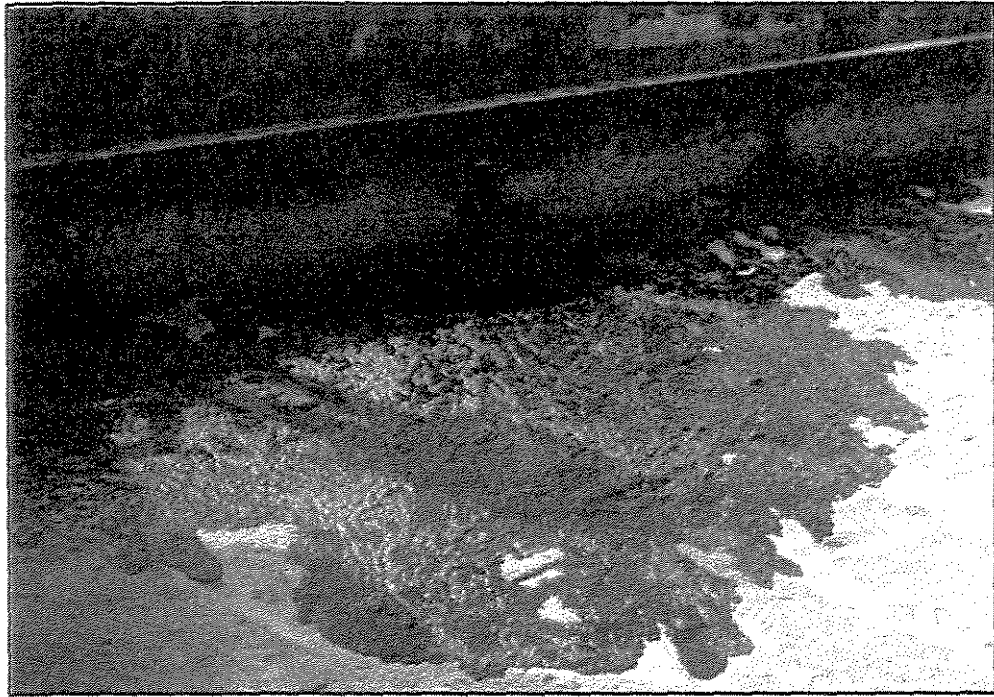


Figura 4.4: Descarga do lodo no leito de secagem

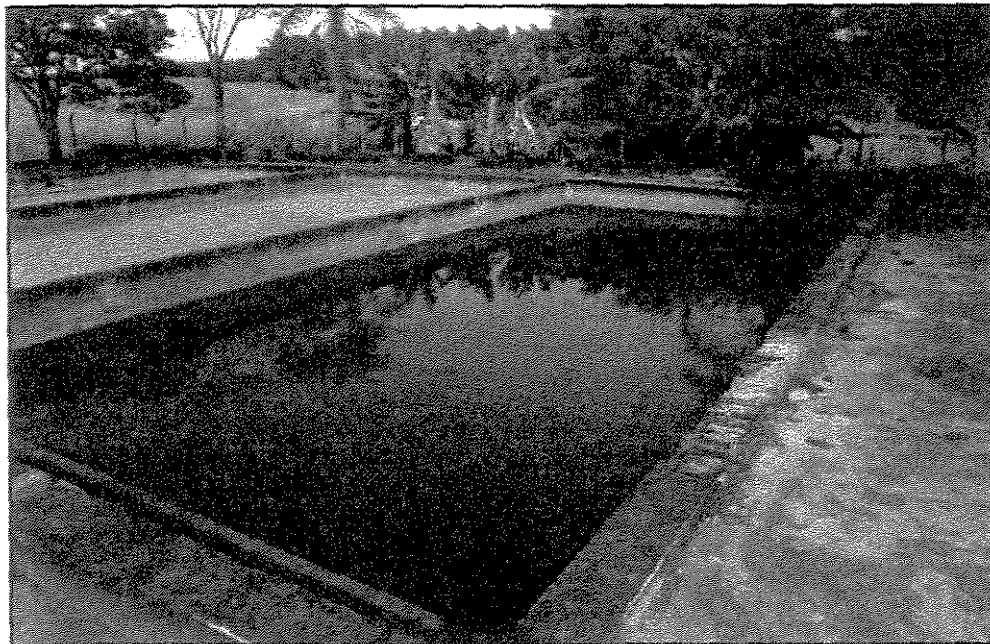


Figura 4.5: Lodo disposto em leito de secagem

O material original foi coletado no leito de secagem após aproximadamente 24 horas da sua disposição, em seguida foi passado por uma peneira de plástico de 2 mm de malha para remover o material mais grosso e, principalmente, cabelo. O material da peneira foi lavado com água desionizada para a obtenção do máximo em material (lodo).

O lodo muito úmido e livre de cabelo foi seco na sombra e em temperatura ambiente por aproximadamente 45 dias, sempre isolado de insetos (mosquitos, pernilongos, formigas, etc.). Após a secagem, o lodo foi triturado passando por uma peneira de malha fina a fim de remover os grãos médios e, em seguida, foi passado através de tamiz com malha de 150 mesh (0,106 mm) a fim de se obter partículas com granulometria uniforme. Foram empregados materiais plásticos, previamente tratados com HNO₃ 10 % (v/v) por um dia a fim de evitar problemas de contaminação.

4.3 Caracterização do lodo

4.3.1 Umidade

Colocou-se um cadinho de porcelana em estufa a uma temperatura de 103 – 105 °C, por um período de cerca de 2 horas. Após este período o cadinho foi levado para um dessecador para resfriamento. Pesou-se, exatamente cerca de 3 gramas do lodo no cadinho tarado (massa inicial). Posteriormente o cadinho foi colocado em estufa por 2 horas a temperatura de 103 – 105 °C. Retirou-se o conjunto cadinho + amostra de lodo da estufa e foi determinada sua massa (massa final). Este procedimento foi

repetido até que a massa do conjunto permanecesse constante. O teor de umidade foi obtido pela diferença entre a massa final e a massa inicial. (Greenberg *et al*,1995).

4.3.2 Sólidos Totais, Fixos e Voláteis

A determinação dos sólidos totais foi realizado adicionando-se uma massa exata de aproximadamente 3 gramas em um cadinho de porcelana previamente seco em estufa e tarado. Posteriormente o cadinho foi colocado em uma estufa a temperatura de 103 a 105 °C, até massa constante. (Greenberg *et al*,1995)

Os sólidos fixos foram determinados colocando-se o cadinho + a amostra de lodo utilizado para determinação dos sólidos totais em mufla a 550 ° C por uma hora. Posteriormente o cadinho foi resfriado em dessecador e determinada a sua massa. Os sólidos voláteis correspondem à porção da amostra de lodo referente à diferença entre o inicial e o fixo. (Greenberg *et al*,1995)

4.3.3 Análise Elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio, no analisador Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN.

Nas determinações do teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio, uma alíquota do lodo foi seca em estufa por 2 horas a 110 – 120°C, resfriada em dessecador e pesada até massa constante e em seguida submetida às determinações.

O analisador elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio utilizado neste estudo, foi um aparelho da marca Perkin-Elmer modelo 2400. Este equipamento utiliza a combustão para converter os elementos de interesse em gases (CO_2 , H_2O e N_2). A amostra é primeiramente oxidada num ambiente de oxigênio puro; os gases resultantes são então controlados e ajustados para exatas condições de pressão, temperatura e volume. Finalmente, os gases produzidos são separados por uma coluna cromatográfica e medidos em função de sua condutividade térmica.

4.3.4 Análise qualitativa de metais por Fluorescência de Raio-X (EDXRF), no instrumento Spectrace.

A amostra de lodo é colocada na bandeja do equipamento, onde foram emitidas ondas de raio-x. Uma fração destas ondas emitidas foram absorvidas pela amostra e outra fração espalhada. A fração espalhada das ondas de raio-x passam por um detector de $\text{Si}(\text{Li})$ onde é feita a leitura da amostra. Neste equipamento são utilizados filtros devido a seletividade dos metais presentes na amostra de lodo. Este procedimento foi realizado no equipamento previamente calibrado.

O método de Fluorescência de Raio-X é um método não destrutivo e tem capacidade multielementar simultânea.

4.3.5 Determinação da concentração de cobre total

Para determinação da concentração de cobre foi necessário digerir a amostra acrescentando-se, exatamente, cerca de 1 grama de lodo e adicionando-se 10 mL de HNO_3 1:1 em um balão de destilação, sob agitação. O sistema foi aquecido a $95 \pm 5^\circ\text{C}$

e mantido em refluxo por 10 a 15 minutos, sem fervura. Depois da amostra aquecida, adiciona-se 5 mL de HNO_3 concentrado e mantém-se o refluxo por 30 minutos. Vapores de coloração castanha são liberados indicando a oxidação da amostra pelo ácido nítrico. Repetiu-se esta etapa do procedimento (adição de 5 mL de HNO_3 concentrado) até a suspensão da liberação de vapores castanhos, o que indicou a completa reação do lodo com o HNO_3 . A mistura foi evaporada até aproximadamente 5 mL, sem ebulição e adicionou-se 2 a 3 mL de H_2O desionizada. A esta suspensão adicionou-se H_2O_2 30%, em alíquotas de aproximadamente 1 mL (não excedendo um volume total de 10 mL) até quando não houvesse a produção de efervescência. O sistema foi aquecido a $95 \pm 5^\circ\text{C}$ sem ebulição, até que o volume fosse reduzido para aproximadamente 5 mL. Depois do aquecimento, a mistura foi diluída para 100 mL e filtrada em papel de filtro Whatman nº 41, previamente lavado com uma porção de 2 mL de HNO_3 10% e 5 porções de 5 mL de água desionizada. A amostra digerida foi armazenada em frasco plástico para posterior determinação da concentração de cobre.

Foi utilizada a técnica da voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DPASV) para determinação de cobre total. Foram transferidas 10,00 mL da amostra digerida para a cela voltamétrica e, após 15 minutos de desaeração com argônio, obteve-se um voltamograma. Através de uma curva analítica previamente constituída, foi calculada a concentração de cobre total presente no lodo. Os parâmetros utilizados estão mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros operacionais utilizados nas determinações de cobre no polarógrafo modelo 394.

Tempo de deposição	90 s
Tempo de Equilíbrio	30 s
Potencial de Deposição	-0,3 V
Potencial Final	+0,2 V
Tamanho da gota	Médio
Varredura	6,67 mV/s
Pulso	25 mV
Gás de Purga	Argônio
pH	< 2

4.3.6 Determinação da área superficial

O método de adsorção proposto por Smith e Coachley (1983) foi selecionado para determinação da área superficial das partículas do lodo neste estudo. Um corante chamado comercialmente new coccine red # 18 (Aldrich), foi utilizado no ensaio. Este

corante tem um massa molar de 604,48 e uma área molecular planar de 196 Å², com sua estrutura demonstrada na figura 4.6.

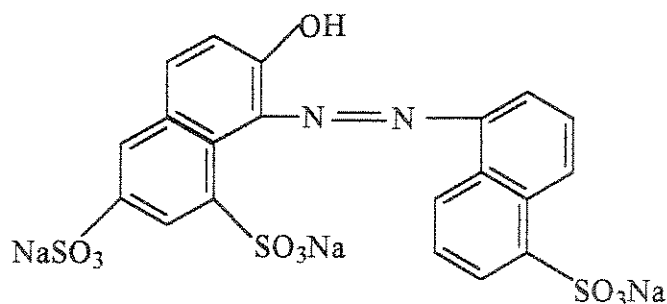


Figura 4.6: Estrutura do corante New Coccine (Aldrich)

A área superficial foi determinada preparando-se uma suspensão de lodo com concentração de 2 g L⁻¹ e ajustando-se o pH desta suspensão para 2, utilizando-se HNO₃ 1 mol L⁻¹. Necessitou-se conhecer a concentração de sólidos suspensos, que foi determinado pelo método descrito no Greenberg *et al*, 1995. Este método consiste em filtrar um volume de 150,00 mL da suspensão em membrana (diâmetro do poro 0,45 µm) previamente seca em estufa e determinada a sua massa. Posteriormente a membrana é seca em estufa por 2 horas a 110-120°C e resfriada em dessecador até massa constante. Distribuiu-se 50 mL da suspensão em frascos plásticos e adicionou-se diferentes quantidades da solução estoque do corante nos mesmos, obtendo-se concentrações de 5 x 10⁻⁵, 1 x 10⁻⁴, 2 x 10⁻⁴, 3 x 10⁻⁴, 4 x 10⁻⁴, 6 x 10⁻⁴, 8 x 10⁻⁴ e 1 x 10⁻³ mol L⁻¹. Colocou-se os frascos em um agitador orbital por 30 minutos, centrifugou-se cada mistura em 10.000 rpm por 10 minutos para separar o lodo do sobrenadante. Mediu-se a absorvância do sobrenadante por método colorimétrico utilizando-se 505 nm de comprimento de onda e calculou-se a concentração de corante remanescente na amostra utilizando-se uma curva de calibração previamente executada. Determinou-se experimentalmente o máximo de adsorção do corante e a área superficial foi obtida através da equação 4.1.

$$S = \Gamma_m N A \quad (4.1)$$

Onde, S = área superficial dos sólidos ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$); Γ_m = máximo de adsorção do corante (mol g^{-1}); N = número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ molécula mol^{-1}); A = área ocupada por uma molécula do corante ($\text{m}^2 \text{molécula}^{-1}$).

4.3.7 Determinação do potencial zeta (pH_{zpc})

A determinação do potencial zeta foi avaliada através de titulações potenciométricas da suspensão do lodo, empregando-se pHmetro Perphect LogR, Orion modelo 370, eletrodo de vidro combinado Orion e uma microbureta de 2 mL marca Gilmont para a determinação das densidades de cargas superficiais e, por conseguinte, do potencial pH_{zpc} (Schwarz et alli, 1984; Park e Huang, 1987; Kuo e Yen, 1988 e Park e Regalbuto, 1995).

Para realização da titulação potenciométrica foram preparadas três suspensões de lodo com concentração de 1 g L^{-1} , em base seca, e cada uma destas suspensões contendo 5×10^{-1} , 5×10^{-2} e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Foram utilizados frascos de polietileno para a realização do ensaio. Estas suspensões foram agitadas em um agitador orbital por 12 horas e cerca de metade dos volumes preparados das suspensões foram filtrados através de uma membrana com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$. Posteriormente, para um volume de 150,00 mL das amostras filtradas e não filtradas foram adicionados volumes conhecidos de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (solução com fator de correção conhecido) com uma variação de 0,2 unidades na escala de pH até se atingir pH 3. O ensaio foi realizado com borbulhamento de N_2 constante e sempre observado o tempo de 30 minutos aproximadamente, para que o sistema atingisse o equilíbrio. O mesmo procedimento foi realizado para titulação com KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (solução com fator de correção conhecido) até pH 10. A curva de titulação foi obtida pela diferença dos volumes de titulantes gastos na suspensão e no filtrado para os mesmos valores de pH.

A carga da superfície foi calculada , utilizando-se a equação 4.2, apresentada abaixo:

$$\sigma_0(\text{C/m}^2) = \frac{(\Delta V) \times (M) \times (96500 \text{ C mol}^{-1}) \times (100)}{(S) \times (A) \times (V)} \quad (4.2)$$

Onde: σ_0 (C/m²) = carga da superfície do lodo; (ΔV) = diferença de volume gasto na titulação da suspensão do lodo e do filtrado para cada valor de pH (mL); M = molaridade do ácido e/ou da base utilizado na titulação (mol L⁻¹); S = área da superfície do lodo (m² g⁻¹); A = concentração da suspensão (g L⁻¹) e V = volume usado na titulação (mL).

4.4 Verificação do efeito da força iônica nos fenômenos de adsorção e complexação

Para o efeito da força iônica foi realizado o experimento com suspensões de lodo de concentração de 100, 500 e 1000 mg L⁻¹, concentração de 10⁻⁴ mol L⁻¹ do cátion cobre e a força iônica foi ajustada com KNO₃ para concentrações de 0,001, 0,01 e 0,1 mol L⁻¹.

4.4.1 Descrição do método para execução do ensaio

O cobre se apresenta de várias formas no sistema, a saber: complexado com a matéria orgânica presente, na forma livre em solução e adsorvido ao material particulado.

Os experimentos de adsorção foram constituídos de duas etapas:

1ª Etapa: Estabilização do sistema:

Esta etapa consiste na pesagem da amostra de lodo seco previamente calculado, para que a solução final tenha as concentrações de 100, 500 e 1000 mg L⁻¹. Este lodo foi transferido para um erlenmeyer com capacidade de 5000 mL e a ele foi adicionado 5000 mL de água desionizada. A força iônica foi ajustada para as concentrações de 0,1, 0,01 e 0,001 mol L⁻¹ com KNO₃ e então foi iniciada a agitação do sistema, retirando-se alíquotas de 100 mL, que foram divididas em duas partes para se realizar as determinações que foram propostas. Cerca de 50 mL de alíquota foi retirada e determinada a concentração de Cu_{livre} em solução e pH pelas técnicas que serão descritas nos itens 4.4.1.1 e 4.4.1.2, respectivamente. Posteriormente, cerca de 50 mL da alíquota retirada foi filtrada através de uma membrana com porosidade de 0,45 µm, previamente lavada com 100 mL de uma solução de HNO₃ 10 % e 3 porções de 150 mL de água desionizada, a fim de se retirar qualquer resíduo de metais encontrados na membrana de filtração. Com um volume de 20 mL determinou-se a concentração de carbono orgânico dissolvido e, após a digestão de cerca 20 mL do filtrado, determinou-se a concentração de cobre dissolvido presente através da técnica voltamétrica. As determinações da concentração de carbono orgânico dissolvido e cobre dissolvido serão descritas nos itens 4.4.1.3 e 4.4.1.4. Nesta parte do experimento foi avaliada a possível dessorção do metal cobre e quando os resultados dos parâmetros analisados atingiram a estabilidade indicou-se que o sistema atingiu o equilíbrio.

2ª Etapa: Introdução de cobre em concentração de 1 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ :

Com o sistema em equilíbrio foi adicionada uma solução padronizada de CuSO₄ . 5 H₂O em quantidade suficiente para que a solução final tivesse uma concentração de 1 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de íons cobre. Foram retiradas alíquotas de 100 mL em

intervalos de tempo de 10 a 30 minutos e repetiu-se os procedimentos e as quantificações descritas na ***Etapa 1*** do ensaio.

4.4.1.1 Determinação do pH

A determinação do pH foi feita utilizando-se um eletrodo de vidro combinado Orion modelo Perphect 9242 em 50 mL das amostras retiradas da suspensão de Iodo, antes da filtração.

4.4.1.2 Determinação da concentração de cobre livre

Para a determinação da concentração de cobre livre, foi utilizado um eletrodo de íon sensível a cobre, marca Orion, modelo 370 e a técnica utilizada foi a potenciometria direta. O eletrodo sensível ao analito em questão possui uma membrana cristalina constituída de uma mistura de sulfeto de cobre (CuS) e sulfeto de prata (Ag₂S). O íon prata deve estar presente para conduzir eletricidade porque íons bivalentes não possuem mobilidade em cristais (Skoog et alli, 1992). A mudança do potencial obtido frente a um eletrodo de referência é função do deslocamento do equilíbrio do sulfeto de cobre da membrana, causado pela variação da atividade dos íons cobre em solução. Desta forma, é possível inferir uma concentração de cobre em solução por meio de uma curva analítica feita previamente.

4.4.1.3 Determinação da concentração de carbono orgânico total dissolvido

A análise baseia-se na determinação de carbono total (CT) e inorgânico (CI) contido nos 20 mL do filtrado. A quantificação do carbono total (CT) é feita utilizando a técnica de oxidação catalítica a alta temperatura (HTCO – do inglês High Temperature Catalytic Oxidation) convertendo todo o carbono a CO_2 e H_2O . A amostra é injetada através de uma válvula de amostragem de volume variável que a leva para o tubo de reação, no qual se encontra o catalisador em temperatura elevada (680°C). Os gases produzidos passam por um separador, onde se elimina o excesso de umidade e são levados até o detector de infravermelho não-dispersivo, onde é determinada a quantidade de CO_2 produzida, proporcional à concentração de Carbono Total presente na amostra.

A quantificação de carbono inorgânico (CI) é realizada com uma nova injeção da amostra que reage com ácido fosfórico 25% reduzindo o pH para um valor menor que 2, convertendo todo o carbono inorgânico presente na amostra (carbonatos, bicarbonatos) em CO_2 . Novamente, o CO_2 produzido foi quantificado pelo detector de infravermelho, não dispersivo.

A correlação entre os sinais gerados pelo detector e as concentrações de CT e CI da amostra são realizadas por meio de curvas analíticas previamente construídas, e a concentração de carbono orgânico total (COT) é obtida pela diferença entre CT e CI.

4.4.1.4 Determinação da concentração de cobre total dissolvido

Em cerca de 20 mL do filtrado foi adicionado 10 mL de HNO_3 (1:1). O sistema foi mantido em ebulição, por 10 minutos. Posteriormente evaporou-se a solução até a

secura e ressuspendeu-se com solução 0,1, 0,01 e 0,001 mol L⁻¹ de KNO₃ (eletrólito suporte), dependendo da concentração em estudo. A determinação da concentração de cobre dissolvido utilizando-se a técnica da voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DPASV), cujos parâmetros operacionais estão descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros operacionais utilizados nas determinações de cobre total dissolvido no polarógrafo modelo 394.

Tempo de deposição	90 s
Tempo de Equilíbrio	30 s
Potencial de Deposição	-0,3 V
Potencial Final	+0,2 V
Tamanho da gota	Médio
Varredura	6,67 mV/s
Pulso	25 mV
Gás de Purga	Argônio
pH	< 2

4.4.1.5 Determinação da concentração de cobre adsorvido

Com os resultados da concentração de cobre na forma livre e na forma dissolvida, da concentração basal de cobre na suspensão obtidos nos ensaios realizados e sabendo-se a concentração exata de cobre adicionado no sistema foi possível determinar a concentração de cobre adsorvido no lodo através das equações 4.3, 4.4 e 4.5.

$$Cu_{\text{dissolvido}} = (Cu_{\text{livre}} + Cu_{\text{complexado}}) \quad (4.3)$$

$$Cu_{\text{total}} = (Cu_{\text{adicionado}} + Cu_{\text{basal}}) \quad (4.4)$$

$$Cu_{\text{adsorvido}} = (Cu_{\text{total}} - Cu_{\text{dissolvido}}) \quad (4.5)$$

No figura 4.7, estará apresentado o ensaio executado de uma forma compacta a fim de se ter uma maior clareza das etapas desenvolvidas.

4.5 Verificação do efeito do pH fenômenos de adsorção e complexação

O efeito do pH foi estudado preparando-se uma suspensão de lodo com concentração de 500 mg L^{-1} em base seca e força iônica ajustada para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com KNO_3 . Na suspensão preparada foi introduzida a concentração de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do íon metálico cobre e o pH foi ajustado com soluções de HNO_3 e KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e HNO_3 e KOH 1 mol L^{-1} . A faixa pH estudada compreende o intervalo de 2 a 7 e foi determinada a concentração de cobre livre, utilizando-se um eletrodo de íon sensível a cobre e a técnica utilizada foi potenciometria direta com eletrodo sensível a íons cobre. A concentração de cobre em solução para cada unidade de pH foi determinada por meio de uma curva analítica construída previamente.

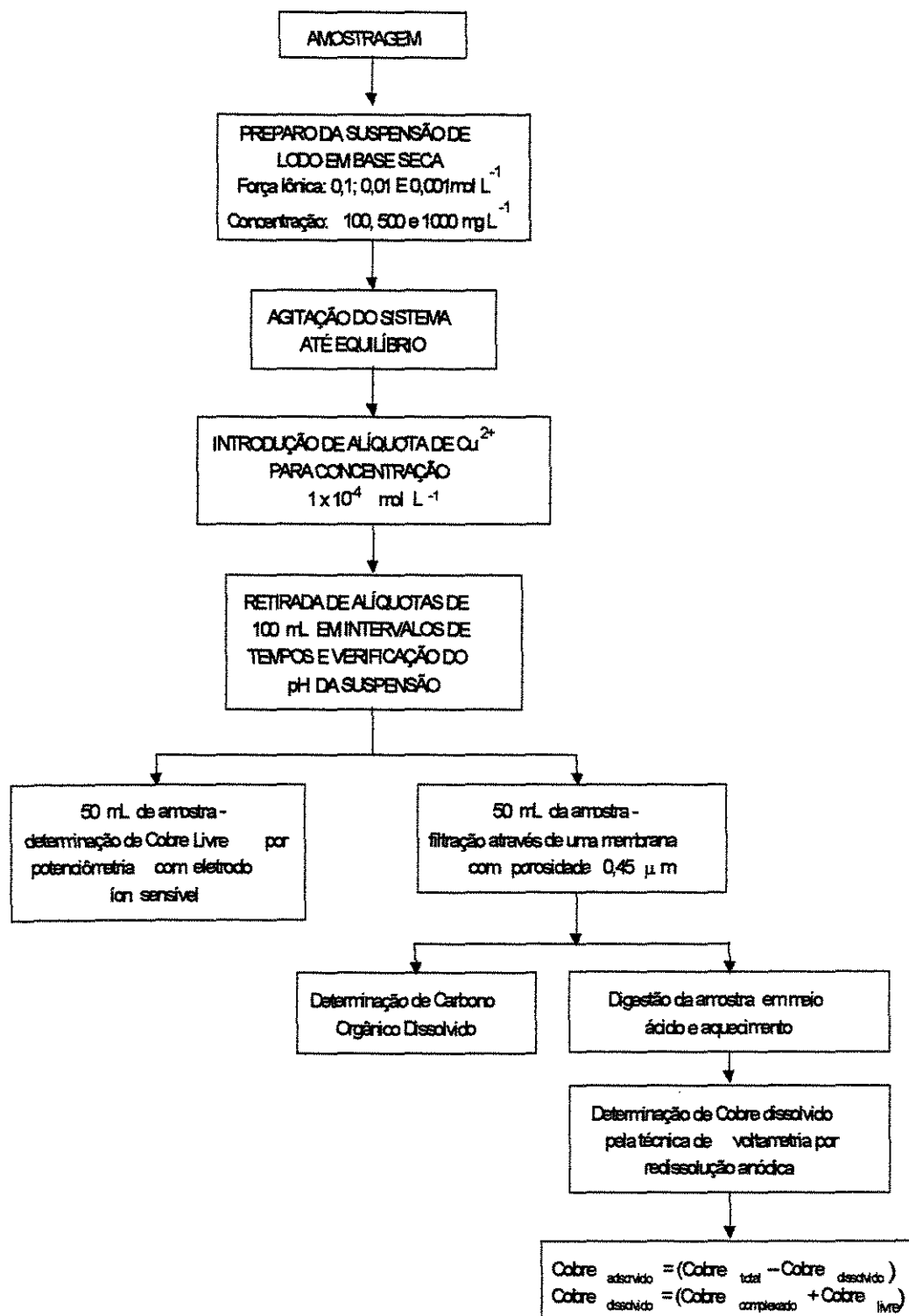


Figura 4.7: Fluxograma das etapas do ensaio executado

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante os estudos realizados no decorrer deste projeto.

5.1 Caracterização do lodo

Nesta etapa do trabalho foram feitos experimentos a fim de se obter os principais parâmetros característicos do lodo anaeróbio em estudo.

A literatura brasileira é ainda bastante limitada no que se refere aos dados de composição do lodo de esgoto no Brasil. A tabela 5.1 mostra os resultados obtidos nos ensaios de umidade, sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis, teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes na amostra de lodo em estudo, juntamente com valores médios encontrados em análises de amostras de lodo provenientes de processos de lodos ativados em estações de tratamento de esgoto da Região Metropolitana de São Paulo pesquisados por Fernandes (1997).

TABELA 5.1: Algumas características físico-químicas de lodo de esgoto

Parâmetros (%)	Fernandes (1997)	Lodo em estudo
Umidade	8,0 – 10,0	6,7
Sólidos Fixos	38,0 - 40,0	33,7
Sólidos Voláteis	60,0 – 65,0	66,3
Carbono	33,3	37,6
Nitrogênio	3,0 – 3,2	3,4
Hidrogênio	4,5 – 5,0	5,9

Os resultados apresentados encontram-se muito próximos daqueles encontrados na literatura (Fernandes,1997), havendo algumas diferenças devido, provavelmente, ao tipo de tratamento e à fonte de esgoto distintos nos dois trabalhos.

A importância da determinação da umidade neste trabalho deve-se ao fato de que todo ensaio realizado se baseou no preparo de suspensões do lodo com concentrações conhecidas, pois o teor de sólidos presentes nestas suspensões interferem nos fenômenos de adsorção e complexação entre o metal e o lodo. Todos os ensaios foram baseados na massa seca de lodo.

Foram realizadas as análises para determinação da quantidade de sólidos fixos e voláteis, de carbono, hidrogênio e nitrogênio no lodo, a fim de se conhecer o teor de matéria orgânica. Analisando os dados obtidos, verifica-se um alto teor de carbono, que segundo Braile e Cavalcanti (1993) é de origem basicamente orgânica. Como já citado

na literatura, o metal cobre possui grande afinidade pela matéria orgânica e, portanto, a importância do conhecimento deste parâmetro.

Continuando a fase de caracterização físico-química do lodo estudado, na tabela 5.2 estão demonstradas a concentração de cobre total presente na amostra e os valores de concentração citados na literatura brasileira e internacional. O valor determinado se encontra próximo dos valores encontrados na literatura.

TABELA 5.2: Concentração de cobre total na amostra de lodo.

Fonte	Cobre Total (mg kg ⁻¹) de lodo seco
Lodo em estudo	85
Tchobanoglous e Burton (1991)	84-17000
Fernandes (1997)	100-120
EPA (1996)	114-120

É importante o conhecimento da concentração de cobre total na amostra, pois nos ensaios realizados para avaliação do efeito da força iônica e do pH é necessário o conhecimento exato da concentração do metal nas suspensões preparadas para uma perfeita avaliação dos efeitos de dessorção e adsorção do metal pelo lodo.

Além da avaliação quantitativa do metal é importante o conhecimento dos demais metais que estão presentes no lodo, pois podem dificultar os fenômenos estudados, interferindo nos ensaios. Para isso, foi realizada uma análise qualitativa dos metais na amostra em questão, que está representada na Figura 5.1 e 5.2.

As condições de operação do aparelho de Fluorescência de Raio X para realização do espectro da amostra de lodo estão apresentadas na Tabela 5.3 e 5.4.

Tabela 5.3: Condições para operação do instrumento de Fluorescência de Raio X, utilizando-se filtro estreito.

Voltagem do tubo	30kV
Corrente do tubo	0,02 mA
Atmosfera	ar
Filtro	estreito
Tempo de vida	100 segundos

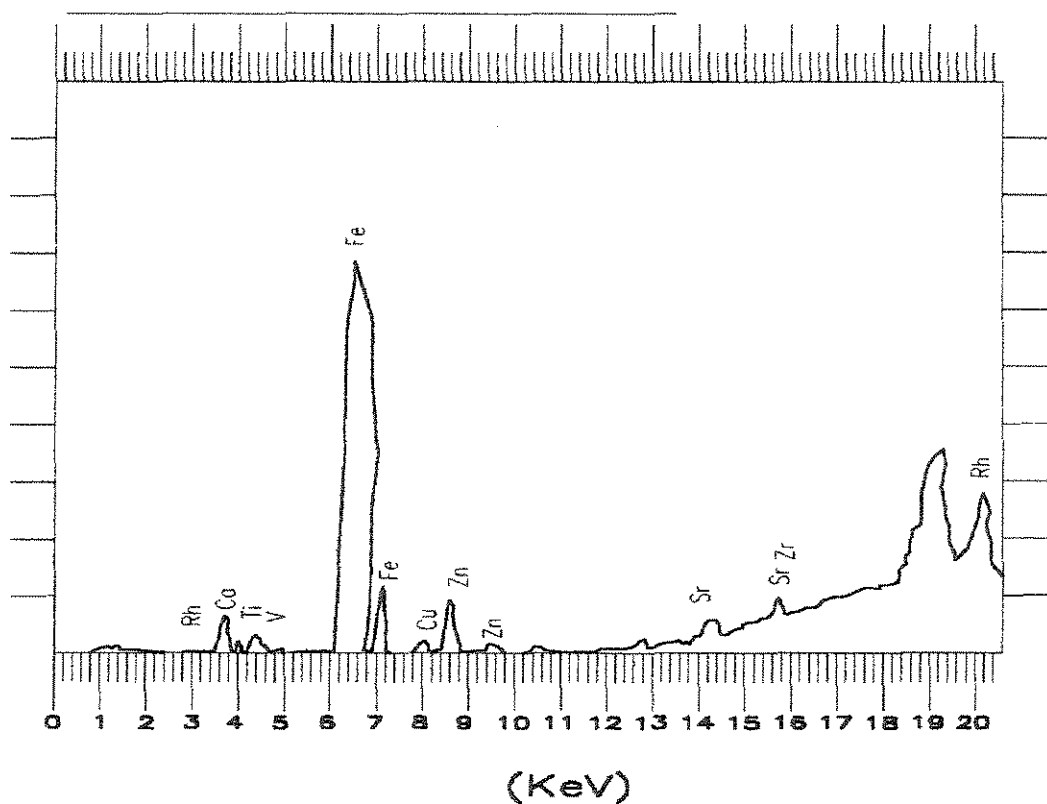


Figura 5.1: Espectro qualitativo dos metais na amostra de lodo utilizando filtro fino na determinação.

Tabela 5.4: Condições para operação do instrumento de Fluorescência de Raio X, utilizando-se filtro de celulose

Voltagem do tubo	15kV
Corrente do tubo	0,02 mA
Atmosfera	Vácuo
Filtro	Celulose
Tempo de vida	100 segundos

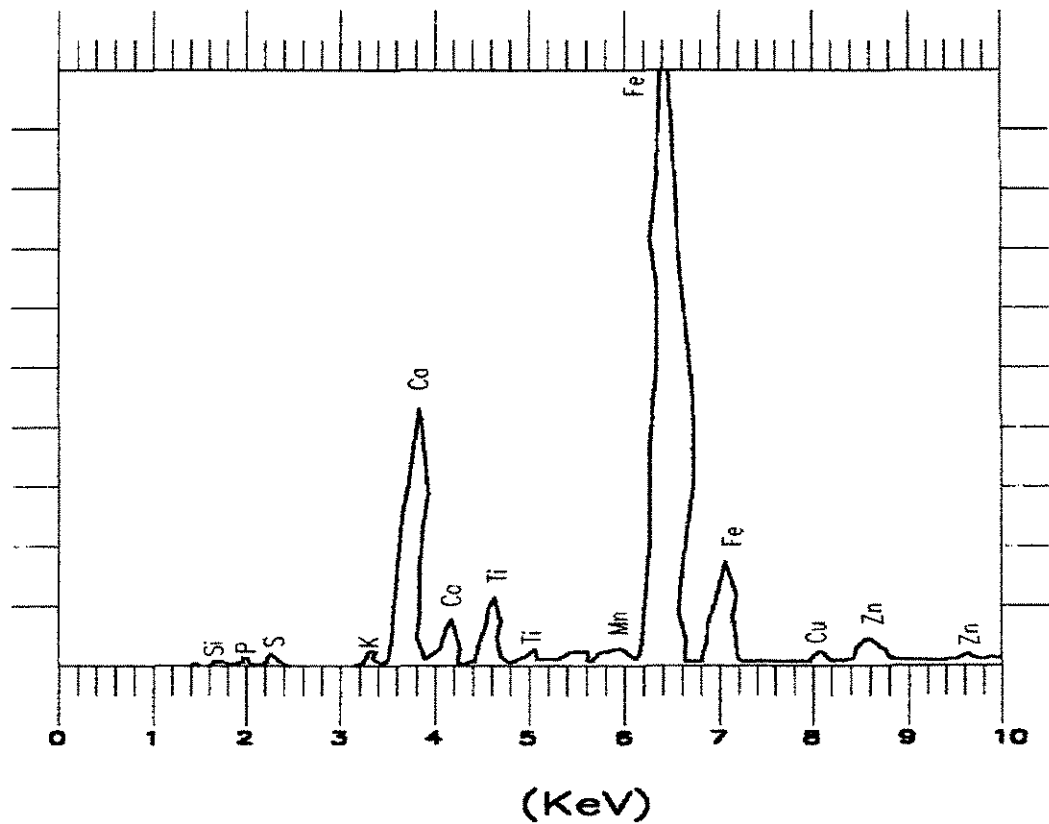


Figura 5.2: Espectro qualitativo dos metais na amostra de lodo utilizando-se filtro de celulose na determinação.

Através das figuras 5.1 e 5.2 é possível verificar uma grande variedade de metais presentes na amostra em estudo. Os picos mais altos não significam que o referido metal esteja presente em concentrações superiores aos demais. Isto ocorre em função dos filtros utilizados, já que a análise é puramente qualitativa.

Para completar a fase de caracterização do lodo proposta neste trabalho, determinou-se a área superficial e pH_{zpc} , através dos métodos descritos em capítulos anteriores (item 4.3.6). O conhecimento destes parâmetros é importante para o estudo da especiação do metal cobre na suspensão de lodo.

A determinação da área superficial de um material adsorvente é uma propriedade importante porque está relacionada com a capacidade de adsorção do material; normalmente, quanto maior o valor da área, maior a capacidade do metal ser adsorvido por este material. O valor encontrado neste trabalho foi de $53,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o lodo em estudo. Este resultado é muito próximo do valor por exemplo, do dióxido de titânio ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e dos valores encontrados por Takyama (1996) para lodo de esgoto.

Takyama (1996), estudando a interação do metal cobre em lodos, determinou a área superficial (utilizando mesmo método deste trabalho) de lodos digeridos aerobiamente provenientes das plantas das Estações de Tratamento de Esgotos de Wilmington, Philadelphia e Baltimore nos Estados Unidos e avaliou que os valores encontrados foram 55, 45 e $54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Para lodo digerido aerobiamente proveniente da Estação de Tratamento de Esgotos Seneca, a área superficial encontrada foi de $91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Bruno (1996), utilizando o método BET determinou a área superficial de sedimento da Lagoa da FEF- UNICAMP e obteve como resultado desta amostra o valor de $35,08 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para realização de experimentos de adsorção de metal cobre e chumbo nestes materiais.

As curvas de titulação da amostra de lodo para determinação do pH_{zpc} está demonstrada na figura 5.3

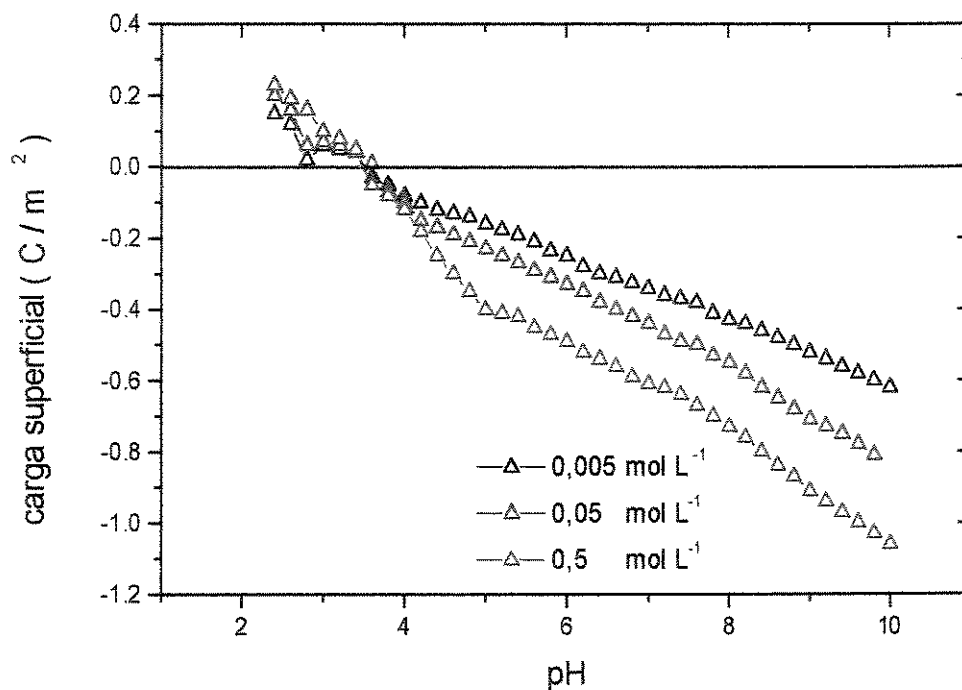


Figura 5.3: Gráfico da carga superficial do lodo

Através do uso da regressão polinomial aplicadas às três curvas de titulação, determinou-se as equações respectivas as estas curvas. Resolvendo-se o sistema para as três equações foi possível encontrar valor do pH_{zpc} como sendo igual a 3,5.

A superfície das partículas dos sólidos possui algumas variedades de óxidos que, dissociando-se ou hidrolizando-se, produzem cargas elétricas superficiais gerando espécies com cargas positivas, neutras e negativas.

As concentrações destas espécies de sítios positivos e negativos vão variar de acordo com o pH do meio, mas existe um certo pH em que as cargas dos sítios se

igualam, isto é, a carga elétrica residual torna-se zero sobre a superfície. Este pH é conhecido como pH no ponto de carga zero - pH_{zpc} (Fu *et al*, 1992 e Takiyama, 1996). A figura 5.4 ilustra essa variação de cargas em função do potencial hidrogeniônico, onde são mostradas as espécies $-\text{SOH}_2^+$, $-\text{SO}^-$ e $-\text{SOH}$ em valores abaixo, acima e exatamente no pH_{zpc} , respectivamente.

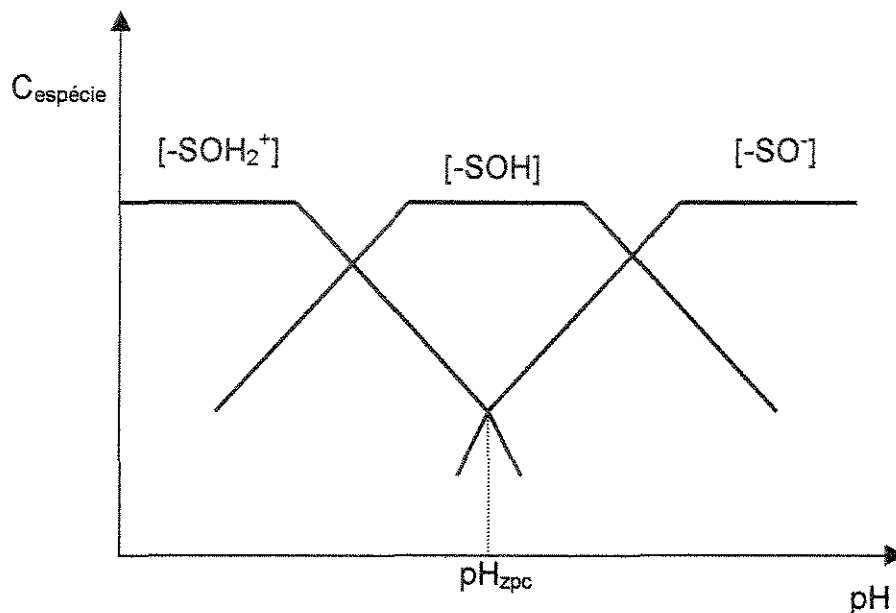


Figura 5.4: Variação das cargas em função do potencial hidrogeniônico

Este parâmetro é importante no processo de especiação de metais no meio em estudo porque em pH abaixo do pH_{zpc} a superfície do lodo está carregada positivamente, dificultando o fenômeno de adsorção e/ou complexação do metal na suspensão do lodo. Por outro lado, em pH acima que o pH_{zpc} a superfície estará carregada negativamente e, por conseguinte o fenômeno de adsorção e/ou complexação do metal, será facilitado (Kinniburgh *et al* ,1975; Siqueira *et al*, 1990; Park e Regalbuto, 1995).

Siqueira *et al* (1990), avaliaram a relação da quantidade de matéria orgânica em solos e o pH_{zpc} . Para realização do experimento, utilizou-se 5 tipos de solos com concentrações de matéria orgânica bem distintas e determinou-se o pH_{zpc} . Após a

realização do experimento, os autores concluíram que a matéria orgânica contribui para o abaixamento deste parâmetro no solo. Em função disto, podemos interpretar que o valor encontrado 3,5 para o pH_{zpc} no lodo em estudo está relacionado com sua grande quantidade de matéria orgânica

Takyiama (1996) estudando o pH_{zpc} para amostras de lodo anaeróbio provenientes das Estações de Tratamento de Wilmington, Philadelphia, Baltimore e amostra de lodo anaeróbio proveniente da Estação de Tratamento de Seneca determinou através de um zetâmetro os valores do pH_{zpc} . Como resultado das análises obteve valores compreendidos no intervalo de 2,5 a 3,5 para lodos anaeróbios e lodos aeróbios. Esses valores comprovam mais uma vez que os resultados obtidos no presente trabalho estão perfeitamente de acordo com o tipo de matriz estudada.

Através de titulações potenciométricas Bruno (1996), estudando a adsorção do metal cobre e chumbo em sedimentos do lago FEF-UNICAMP encontrou o valor de pH_{zpc} igual a 6,0.

5.2 Avaliação do efeito do pH nos fenômenos de adsorção e complexação entre o metal cobre e o lodo

Dentre outros parâmetros, variações de pH estão diretamente relacionadas com a especiação do metal em um sistema (Stumm, 1992 e 1995; Gangoda e Williams, 1998, McBride, 1997; Grassi *et al*, 1996; Tien e Huang, 1991). A avaliação deste fenômeno como sendo uma das propostas deste trabalho foi realizada e os resultados obtidos podem ser observados na figura 5.5 que representa várias curvas de titulação da suspensão do lodo com cobre em diferentes valores de pH.

O eixo das abscissas representa a concentração total de cobre, isto é, o cobre adicionado somado a concentração basal (já existente) do metal na solução. O eixo das ordenadas representa a concentração de cobre iônico medido com eletrodo sensível ao cobre. A curva guia serve como referencial uma vez que considera que todo o cobre está na forma livre. Um afastamento da curva guia significa que uma fração do cobre total foi complexada, adsorvida ou sofreu hidrólise.

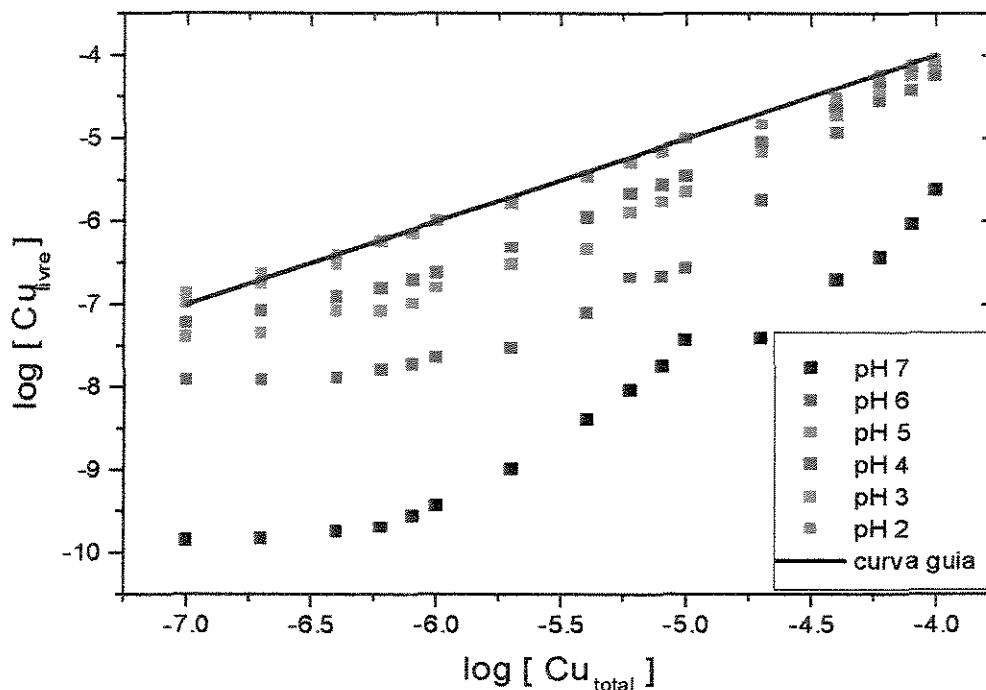


Figura 5.5: Gráfico da estudo da variação da concentração de cobre em diferentes pH.

Para valores de pH 2 e 3, a fração majoritária de cobre presente no sistema é a forma livre. Com o aumento do pH ocorre um aumento da capacidade de interação do Cobre, e isto se deve ao fato de que, quando há um incremento na concentração hidrogeniônica, a competição entre esses íons e os do metal pelos sítios de ligação aumenta. Uma vez que os sítios estarão preferencialmente protonados, sua disponibilidade diminui, aumentando a concentração de cobre iônico. Entre os valores

de pH 3 e 4, a capacidade de interação do metal torna-se cerca de 7 vezes maior, o que coincide com o resultado obtido na determinação do pH_{zpc} de 3,5.

Para se avaliar de forma mais clara os fenômenos de interação do metal com o lodo, é necessário a determinação de alguns parâmetros, como a constante de formação condicional (K') e a concentração de ligantes $[L]$. Estas determinações podem ser obtidas por métodos gráficos e, dentre os mais citados na literatura estão os modelos desenvolvidos por Scatchard (1957) e van den Berger e Kramer (1979)

O método de Scatchard consiste em representar no eixo das ordenadas o quociente entre a concentração de metal ligado e a concentração de metal na forma livre (tratando-se do cobre: $[\text{CuL}]/[\text{Cu}^{+2}]$). No eixo das abcissas, representa-se a concentração do metal que não permanece na forma livre (CuL), representado na Figura 5.5. Para complexos de estequiometria 1:1 ou com um sítio de ligação, é obtida uma função linear, onde K' é o módulo do coeficiente angular e a interseção com o eixo das abcissas é igual ao produto $[L].K'$.

Existindo mais de um ligante ou sítio de ligação no sistema a curva obtida tem forma côncava. Para dois sítios de ligação a curva obtida pode ser dividida em duas retas (Figura 5.6) onde as constantes K_1' e K_2' são dadas pelo módulo do coeficiente angular das retas 1 e 2, respectivamente. A interseção da reta 1 com o eixo das ordenadas fornece $K_1' \cdot [L_1] + K_2' \cdot [L_2]$ e a da reta 2 com o eixo das abcissas fornece $[L_1] + [L_2]$.

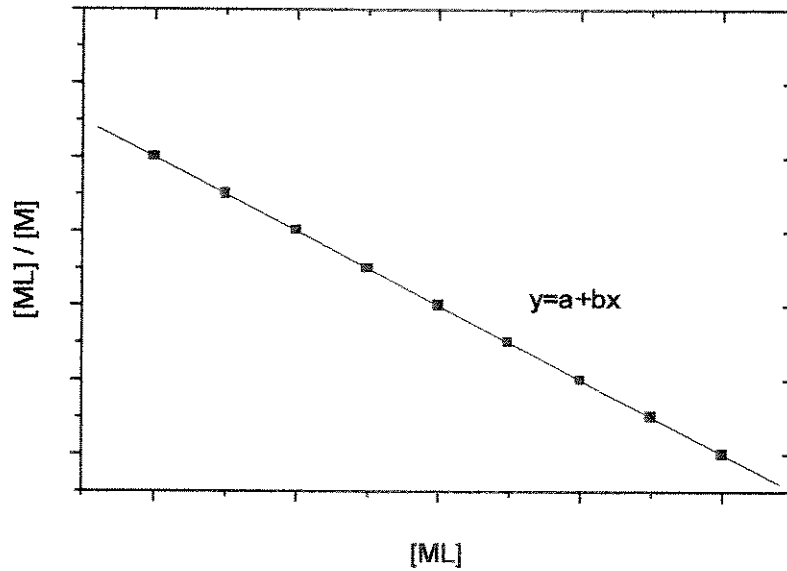


Figura 5.6: Gráfico representativo do modelo de Scatchard com um sítio de ligação. Dados ilustrativos.

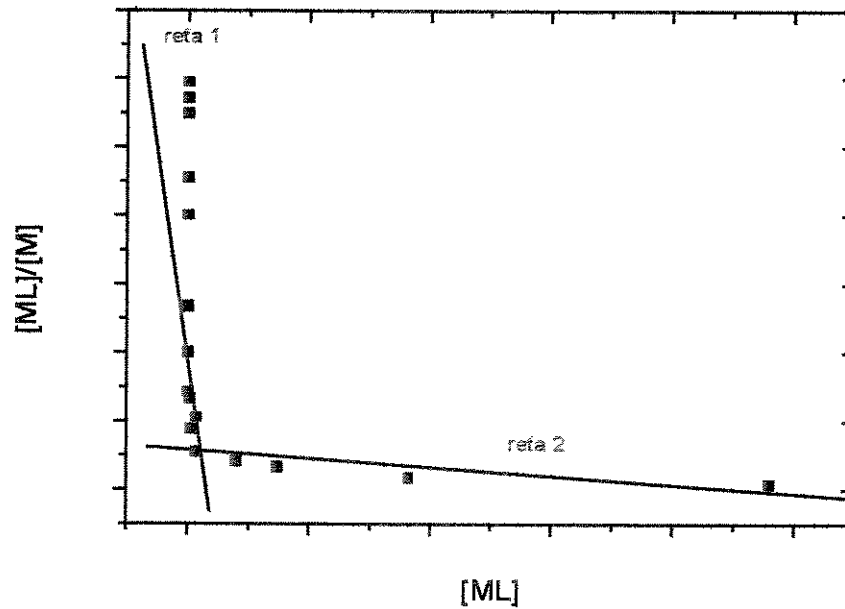


Figura 5.7: Gráfico representativo do modelo de Scatchard com dois sítios de ligação. Dados obtidos da titulação do suspensão de lodo.

O método desenvolvido por van den Berg e Kramer (1979) consiste em representar a relação $[M]/[ML]$ em função de $[M]$. Valores de K' e $[L]$ similares são encontrados com a utilização dos métodos de Scatchard, e van der Berg e Kramer, exceto quando a aproximação é feita modelando o sistema como contendo apenas um ligante, sítio de ligação ou grupo de ligantes (Jardim, 1983). Neste caso, o valor obtido pelo método de Scatchard é em torno de 2,5 vezes maior que o do método de van der Berg e Kramer. Isto pode ser explicado se for considerado que durante a titulação, a variação de $[ML]$ não é tão grande quanto a de $[M]$ (Jardim, 1983).

As constantes de formação condicionais e a concentração de ligantes estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Constantes de formação condicional e concentração de ligantes para as suspensões de lodo em diferentes valores de pH.

pH	Log K_1'	L_1^*	Log K_2'	L_2^*	L_1^*
2,0	4,5	0,01	5,0	0,39	0,4
3,0	5,0	0,5	5,2	0,4	0,9
4,0	7,5	1,3	6,0	6,1	7,4
5,0	7,8	2,8	7,1	5,9	8,7
6,0	9,0	3,0	8,3	7,0	10
7,0	11,7	6,5	8,4	7,8	14,3

* em $\mu \text{ molL}^{-1}$

Através dos dados apresentados, podemos avaliar que existe uma concentração de ligantes insignificante para o pH 2 e 3 e suas constantes de formação

são devidos a presença dos íons hidrogênio. Com o aumento na escala de pH a concentração de ligantes também é aumentada gradualmente.

A comparação das constantes de formação (K') e a concentração de ligantes obtidas, com outros trabalhos fica prejudicada devido ao fato do lodo de esgoto raramente ser objeto deste tipo de estudo. A comparação com outras matrizes também deve ser realizada com muito critério e cuidado uma vez que estes parâmetros (K' e L) variam com a faixa de concentração do metal titulado, ou seja, a quantificação dos ligantes e conseqüentemente sua heterogeneidade muitas vezes também são em função desta faixa de concentração (Buffle e Filella, 1995). A técnica analítica empregada cuja escolha muitas vezes é função desta faixa de concentração de trabalho também pode levar a dados discordantes de K' e L . Outros fatores que também devem ser considerados são força iônica e pH. A tabela 5.6 apresenta alguns valores de K' e L de alguns sistemas.

Tabela 5.6: Valores de constantes de formação condicional (K') e ligantes totais (L_t) de cobre para algumas matrizes naturais.

Matriz	pH	Técnica	Força iônica (mol L ⁻¹)	Log K'_1	Log K'_2	L_1	L_2	L_t	Referências
Rio Atibaia	6,8	EIS	0,1	7,3-8,7	5,6-6,4	0,37-6,2	0,4-9,6	2,3-11,1	Silva (1996)
Esgoto sanitário bruto	7,8	EIS	0,1	10,7	8,61	1,98	3,49	5,76	Kunz (1996)
Águas subter-râneas	7,0	EIS	-	8,09	6,29	0,40	1,02	1,42	Holm (1990)

L_1, L_2 e L_t em μ molL⁻¹

5.3 Verificação do efeito da força iônica nas interações entre o cobre e lodo

A adsorção de íons metálicos em superfícies adsorventes pode ser afetada pela variação da força iônica do meio. Esta investigação tem sido realizada em alguma extensão para solos (Zhu e Alva, 1993) e substâncias orgânicas naturais (Susetyo *et al*, 1990). A concentração da suspensão, ou melhor, a concentração de sólidos presentes, são variantes dos fenômenos de complexação e/ou adsorção do metal pelo lodo.

Para a realização destes ensaios foi utilizada a concentração de 1000 mg L^{-1} , o que corresponderia a um sistema semelhante ao esgoto sanitário (pois o mesmo contém 0,1 % de sólidos) e posteriormente, outras suspensões foram preparadas em proporções 5 e 10 vezes menores que a inicial.

As figuras 5.8; 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16 mostram a influência da força iônica no sistema de adsorção do cobre, para 3 concentrações da suspensão do lodo e os valores de concentração apresentados nos gráficos referem-se as últimas determinações realizadas nos experimentos não havendo variação em função do tempo.

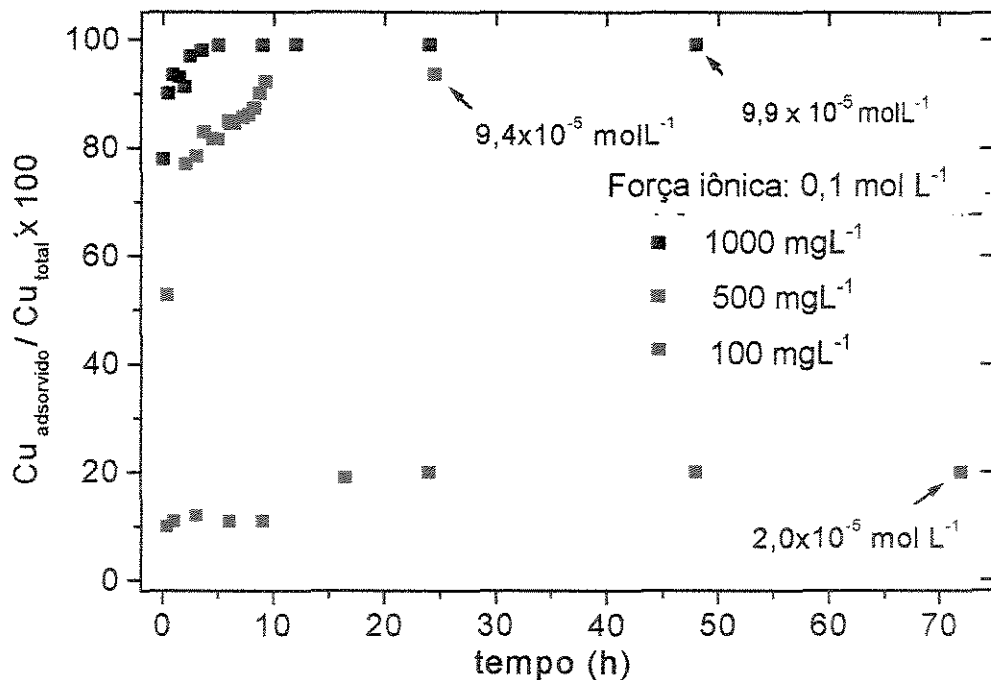


Figura 5.8: Variação da concentração de cobre adsorvido em força iônica ajustada para 0,1 mol L⁻¹ com KNO₃

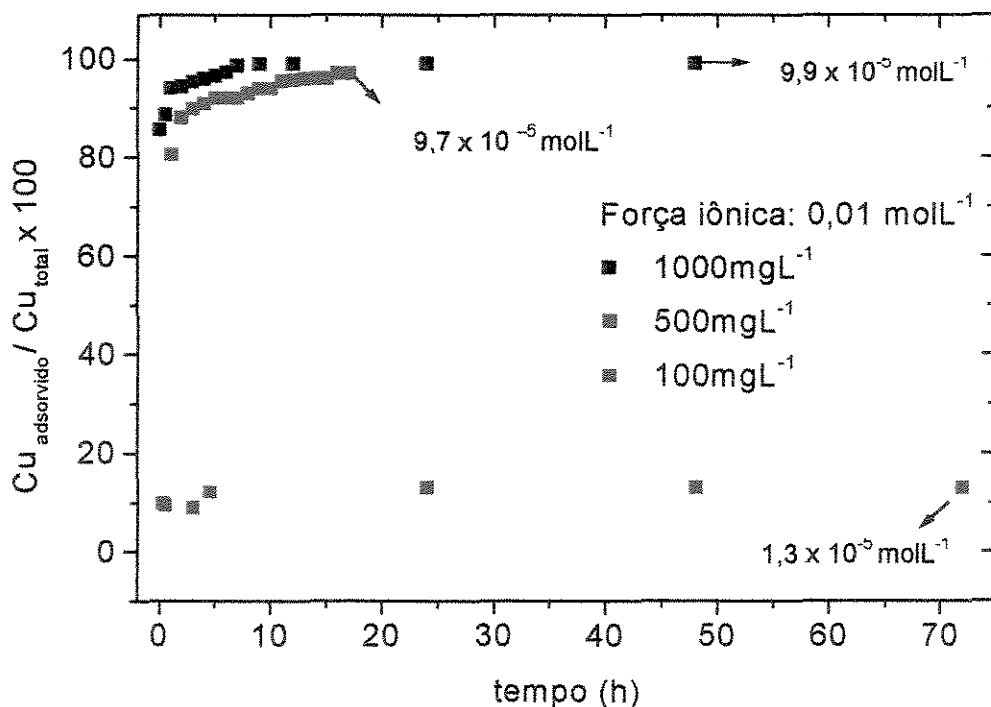


Figura 5.9: Variação da concentração de cobre adsorvido em força iônica ajustada para 0,01 mol L⁻¹ com KNO₃

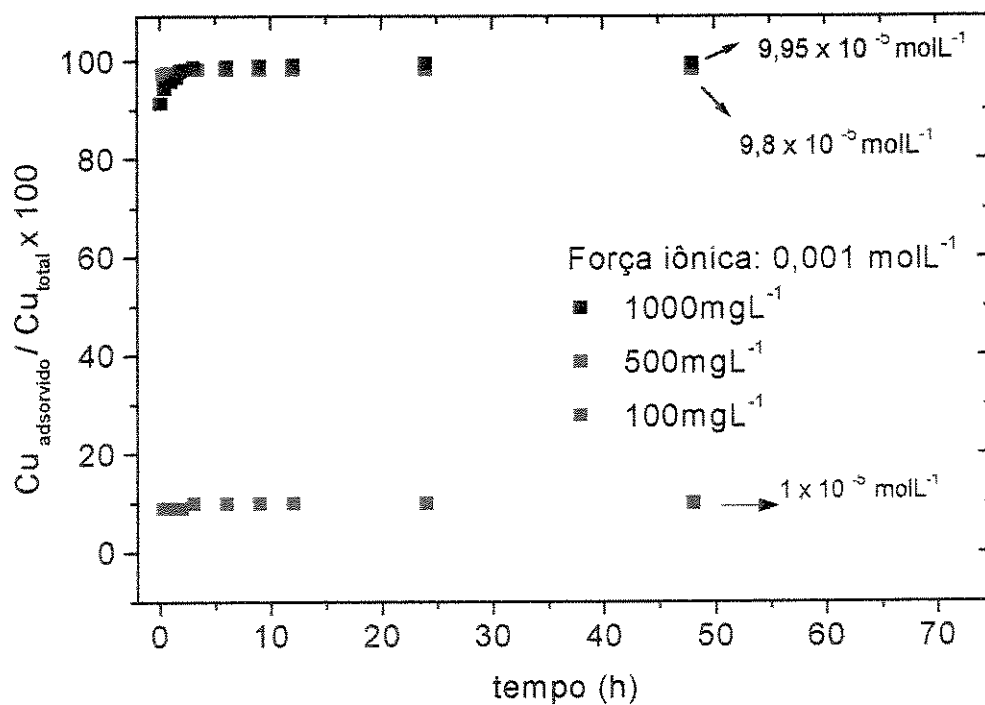


Figura 5.10: Variação da concentração de cobre adsorvido em força iônica ajustada para $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ com KNO_3

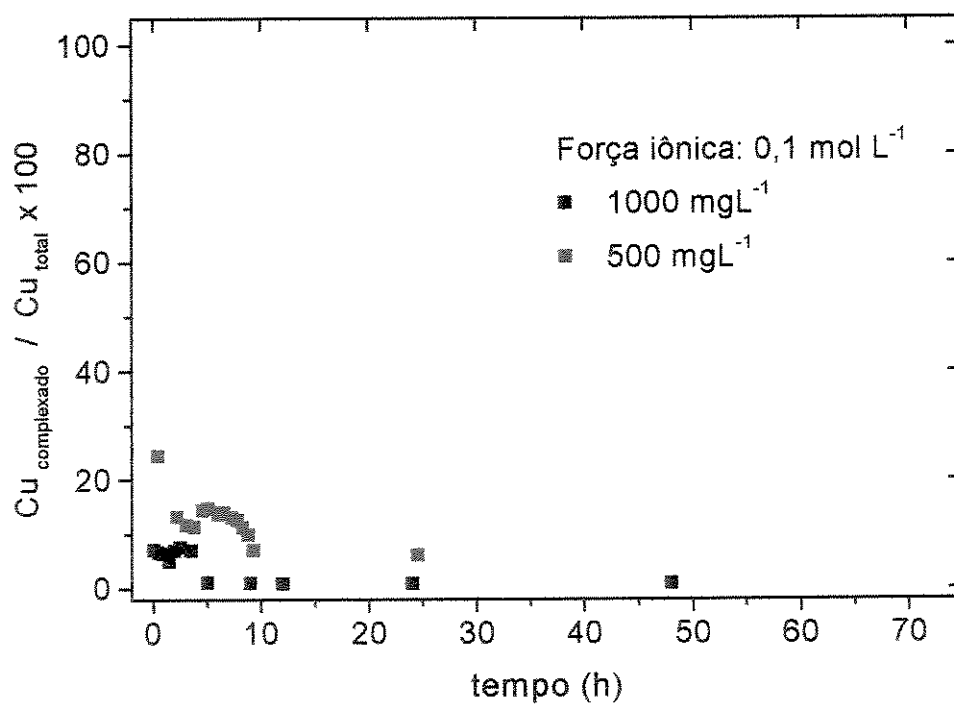


Figura 5.11: Variação da concentração de cobre complexado em força iônica ajustada para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com KNO_3

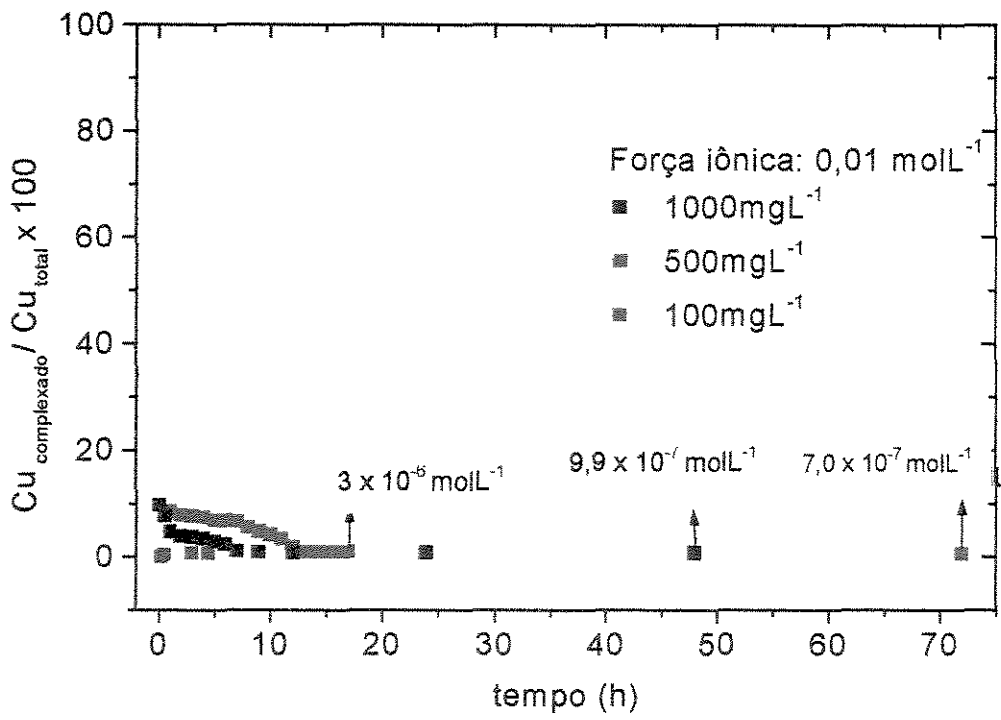


Figura 5.12: Variação da concentração de cobre complexado em força iônica ajustada para 0,01 mol L⁻¹ com KNO₃

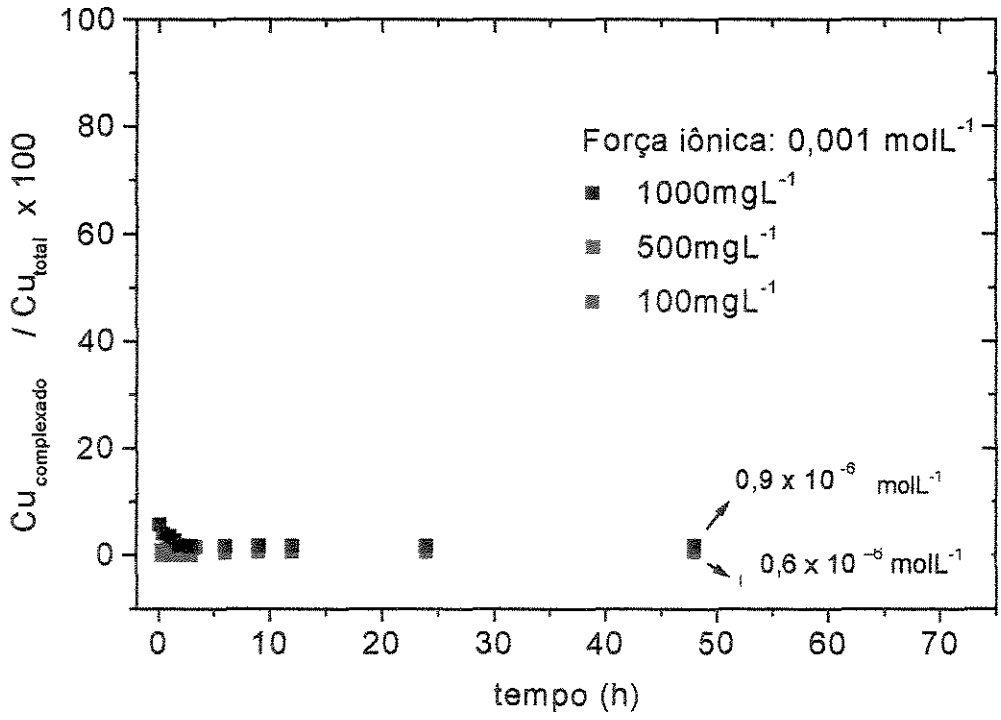


Figura 5.13: Variação da concentração de cobre complexado em força iônica de 0,001 mol L⁻¹

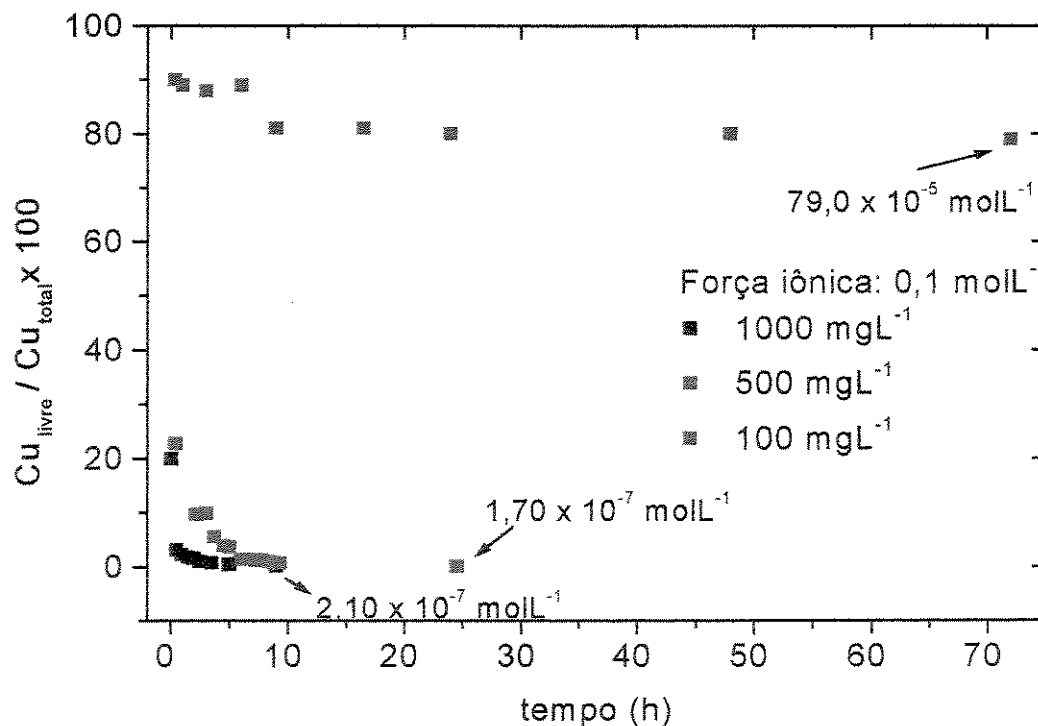


Figura 5.14: Variação da concentração de cobre livre em força iônica ajustada para 0,1 mol L⁻¹ com KNO₃

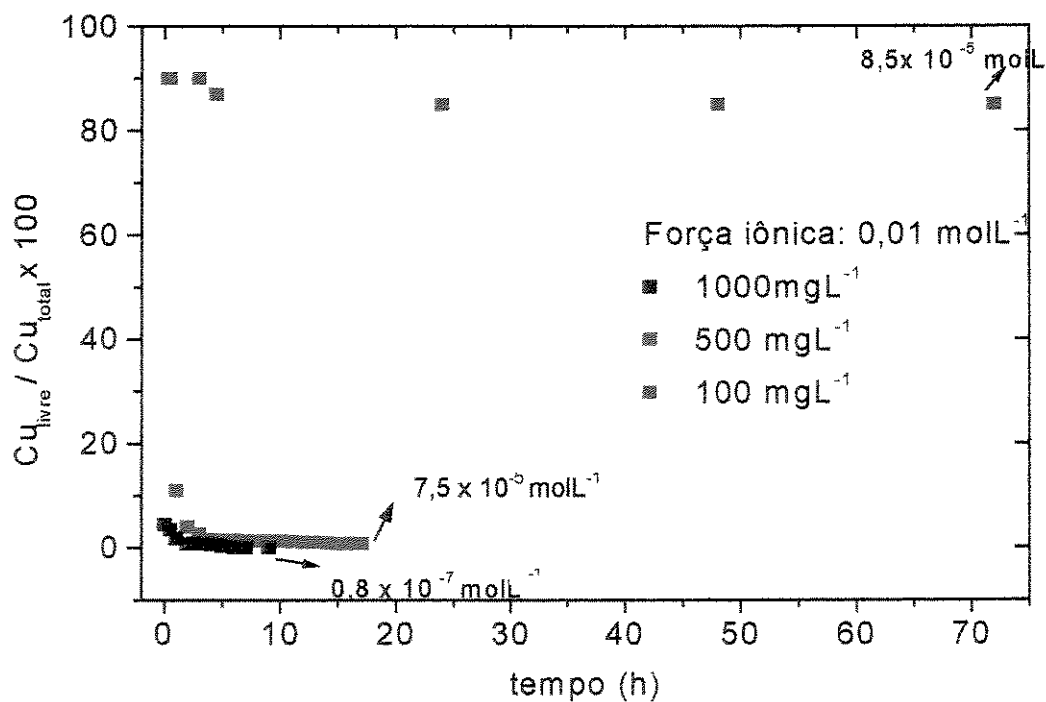


Figura 5.15: Variação da concentração de cobre livre em força iônica ajustada para 0,01 mol L⁻¹ com KNO₃

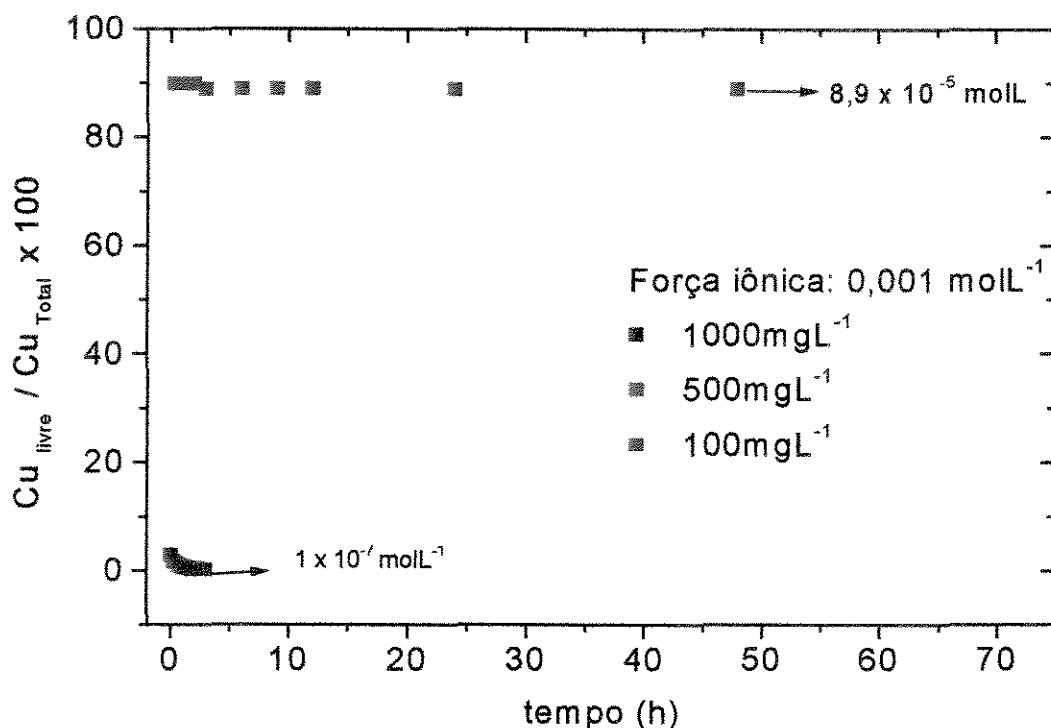


Figura 5.16: Variação da concentração de livre em força iônica ajustada para $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ com KNO_3

O processo predominante no sistema é o da adsorção para as concentrações de suspensão de 500 e 1000 mg L^{-1} como demonstra as figuras 5.8; 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16 acima sendo fortemente afetado pela força iônica apenas nas primeiras horas do ensaio. Uma fração de 90 a 95 % de cobre é adsorvido em um tempo de 3 horas para a suspensão de 1000 mg L^{-1} e 9 horas para uma suspensão de 500 mg L^{-1} . Para a concentração de 100 mg L^{-1} , uma fração de apenas 1% de ions cobre é adsorvido ao lodo mesmo após 72 horas de ensaio, ficando todo o metal na forma livre. Para as três concentrações de lodo, um incremento na força iônica provoca uma diminuição na magnitude da adsorção frente a complexação dos íons cobre.

Durante todos os ensaios, o pH permaneceu neutro, tendo seus valores compreendidos no intervalo de 6,5 a 7,0. Os valores de carbono orgânico dissolvido obtidos não mostraram incrementos nos valores que permaneceram constantes durante todo o ensaio com valores em torno de $19,0$ a $21,5 \text{ mgC L}^{-1}$ para a suspensão de concentração 1000 mg L^{-1} , de $4,5$ a $5,9 \text{ mgC L}^{-1}$ para a suspensão de concentração

500 mg L⁻¹ e de 2,5 a 3,3 mgC L⁻¹ para a suspensão de concentração 100 mg L⁻¹, o que indica que não há lixiviação de carbono do lodo para a fase aquosa.

Verifica-se coerência entre os resultados obtidos neste trabalho e a literatura pesquisada, embora as matrizes utilizadas sejam diferentes o efeito da variação da força iônica e teor de sólidos apresentaram o mesmo comportamento.

Zhu e Alva (1993) avaliaram o efeito da variação de forças iônicas na adsorção de cobre e zinco em 4 solos da Flórida. O estudo foi realizado preparando-se suspensões de solos com concentrações de 50% e após um período de equilíbrio de 16 horas, adicionaram cerca de 10⁻⁴ mol L⁻¹ de íons cobre e zinco. Em forças iônicas ajustadas para 0,01, 0,02, 0,03 e 0,04 mol L⁻¹ com nitrato de potássio. Eles observaram que 80, 45, 40 e 40 mgZn kg⁻¹ de solo se encontravam na forma adsorvida e 120 mgCu kg⁻¹ de solo foi adsorvido em força iônica de 0,01 mol L⁻¹ e 110 mgCu kg⁻¹ para as demais forças iônicas estudadas.

Grassi (1995) estudou a influência da concentração de sólidos no fenômeno de adsorção de íons cobre em material particulado do rio Delaware, adicionando cerca de 20 e 100 µg L⁻¹ e força iônica ajustada para 0,1 mol L⁻¹ com nitrato de sódio, em pH 6 e 7. Em ambos os casos o fenômeno de adsorção do metal ao material particulado aumentou com o aumento da concentração de sólidos. Para concentração de 35 mg L⁻¹ de sólidos 40% do cobre adicionado foi adsorvido pelo material particulado e 94% do metal cobre apresentou-se na forma adsorvida para concentração de sólidos de 280 mg L⁻¹. Durante a realização do experimento, a concentração de carbono orgânico dissolvido foi monitorizada compreendendo valores entre 3,4 a 5,5 mgC L⁻¹ para as respectivas concentrações.

Bruno (1996) estudando a adsorção do metal cobre em sedimentos do lago FEF-UNICAMP, preparou uma suspensão com concentração de 100 mg L⁻¹ e forças iônicas ajustadas para 0,1, 0,01 e 0,001 mol L⁻¹ com nitrato de sódio, adicionou 18,89 µmol L⁻¹ de cobre e verificou que para força iônica de 0,1 mol L⁻¹, cerca de 40%

do metal foi adsorvido pelo material sedimento; 55% foi adsorvido em força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e 60% foi adsorvido em força iônica de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$.

Comparando os resultados obtidos com a escassa literatura neste assunto, podemos concluir que o teor de sólidos e a força iônica influenciam nos efeitos de adsorção e/ou complexação tanto em substâncias orgânicas naturais como em partículas sólidas em suspensão. Alguns pesquisadores sugerem que as interações envolvidas entre cátions metálicos e sítios de ligação sejam enfraquecidas em força iônica maior, e relacionam este fenômeno com atração eletrostática.

6. CONCLUSÃO

O pH demonstrou ser uma variável de extrema importância na especiação do metal cobre em suspensões do lodo estudadas. Acima do pH_{zpc} pequenas variações do pH podem alterar largamente a concentração de metal livre no sistema, devido ao fato que íons hidrogênio competem fortemente com o cobre e outros cátions pelos sítios de ligação.

Os resultados obtidos no estudo da variação de pH nas suspensões de lodo anaeróbio apontam que o modelo de dois sítios de ligação é o mais apropriado para modelar o comportamento dos íons metálicos no sistema estudado. Isto significa que este apresenta predominantemente dois ligantes, ou grupo de ligantes, ou mesmo sítios de ligação distintos. Desta forma, a utilização do método de Scatchard para determinação dos valores de K' e $[L]$ é perfeitamente adequada, uma vez que houve uma boa concordância entre os valores obtidos pelos principais métodos gráficos.

Nenhuma correlação entre o carbono orgânico dissolvido e a capacidade de interação do Cobre pelo lodo foi observada. O efeito da variação da força iônica e teor de sólidos nas suspensões foi verificado e pode-se concluir que aumentando a concentração dos sólidos, foi verificada um maior efeito da adsorção do metal pelo lodo enquanto que, em valores mais elevados de força iônica foi observado um menor efeito de adsorção.

Podemos então concluir que o processo de adsorção do metal é predominante frente ao processo de complexação, e que a concentração de metal total, com amplamente discutido na literatura, não fornece informações confiáveis quanto ao seu efeito tóxico e, conseqüentemente seu impacto no ecossistema no qual é lançado. Para se ter uma verdadeira resposta da toxicidade do metal cobre muitos fatores devem ser considerados. Dentre estas variáveis, algumas foram estudadas neste trabalho e observa-se destes parâmetros exercem uma grande influência na fração.

Finalmente, esse trabalho contribui para um melhor entendimento da interação, entre este tipo de resíduo sólido e o metal cobre. Essas informações fornecem subsídios muito importantes para a previsão dos fenômenos decorrentes da disposição controlada do lodo no solo, por exemplo como fertilizante. Além disso, há um contribuição para o planejamento, gerenciamento e monitorização para esse tipo de resíduo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, 10.004,10.005,10.006. set.,1987.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S.. **Química Analítica Elementar**. São Paulo: Editora Edgard Blücker Ltda, 1979.

BARTH, E.F.; ENGLISH, J.N.; B.V.; JACKSON, B.N. e ETTINGER, M.B. Field survey of four municipal wastewater treatment plants receiving metallic wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**. v. 37, p. 1101-1121, 1965.

BARTH, E.F.; ENGLISH, J.N.; B.V.; JACKSON, B.N. e ETTINGER, M.B. Field survey of four municipal wastewater treatment plants receiving metallic wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**. v. 37, p. 1101-1121, 1965.

BASSET, J.; DENNEY, R.C.; G.H. e MENDHAM, J. VOGEL - **Análise Inorgânica Quantitativa**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara.1981.

BOON, A. e THOMAS V. Resource or Rubbish. **The Chemical Engineer**. New York. p. 25 -32. Maio, 1996.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A.. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias industriais**. São Paulo. CETESB, 1993.

BROWN, M. J. e LESTER. Metal Removal in Activated Sludge: The role of bacterial extracellular polymers. **Water Research**. v. 13, p. 814-837, 1979.

BRUNO, V. R. M.. **Especiação de chumbo e cobre em águas naturais: efeito do material particulado e da matéria orgânica dissolvida**. Campinas :IQ, UNICAMP, 1996. Exame de Qualificação (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996

BUCKLEY, A. The bioavailability of copper in wastewater to *Lema Minor* with biological and electrochemical measures of complexation. **Water Research**. n.28, v. 12, p. 2457 - 2467, 1994.

BUFFLE, J. e FILELLA, M.. Physico-chemical heterogeneity of natural complexants: clarification. **Analytical Chemistry Acta**. n. 313, p.144 – 150, 1995

CABRERO, A.; FERNANDEZ S.; MIRANDA F. e GARCIA J. Effects of copper and zinc on the activated sludge bacteria growth kinetics. **Water Research**. v.32, n.5, p. 1355-1362, 1998.

CAMPOS, J. R.. **Alternativas para o Tratamento de Esgotos – Pré-Tratamento de Águas para Abastecimento**. Americana: Consórcio Intermunicipal das Bacias dos Rios Piracicaba e Capivari., 1994.

- CAMPOS, J. R.(Coordenador). **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999.464p.
- CASARETT, L. J. e DOULL'S, J.. **Toxicology: The basic science of poison**. USA: MacGraw-Hill, 1996. Cap. 23: Toxic Effects of metals.
- CHANG, J., LAW R. e CHANGH C. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas Aeruginosas*. **Water Research**. v. 31,n.7, p. 1651-1658, 1997.
- CHENG, M. H.; PATTERSON, J. W. e MINEAR, R. A.. Heavy metal uptake by activated sludge. **Journal Water Pollution Control Federation**. n. 47, p.310-329, 1975.
- CHENG, M. H.; PATTERSON, J. W. e MINEAR, R. A. Heavy metal uptake by activated sludge. **Journal Water Pollution Control Federation**. n. 47, p.310 - 329, 1975.
- CHINO, M.; MORIYAMA, K.; SAITO, H, e MORI, T. The amount of heavy metals derived from domestic sources in Japan. **Water and Soil Pollution**. n. 57-58, p. 645-658, 1991.
- CHAKRABARTI, C.L.; LU, Y.J.; GREGOIRE, D.C.; BACK, M.H. e SCHROEDER, W.H. Kinetics-studies of metal speciation using chelex cation-exchange resin application do cadmium, copper, and lead speciation in river water and snow. **Environmental Science and Technology**. v. 28, n. 11, p. 1957-1967, 1994.
- DZOMBAK, D. A. e MOREL, F. M. M. Development of a data base for modelling adsorption of inorganics on Iron and Aluminum oxides. **Environmental Progress**. v. 6, p. 1333-1337, 1987.

FERNANDES, F. Lodo de estação de tratamento de esgoto. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 2, n. 1, p. 167 - 169, 1997

FLETCHER, P. e BECKETT, P. H.T. The chemistry of heavy metals in digested sewage sludge - I. Copper (II.) complexation with soluble organic matter. **Water Research**. v.21, n. 10, p.1153 -1161,1987.

FLORENCE, T . M. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters. A review. **Analyst**. n. 111, p. 489 - 503, 1986.

FLORENCE, T . M. Trace elements speciation and toxicology. **Trends Analytical Chemistry** , n. 2, p. 162-165, 1983.

FLORENCE, T. M. e BATLEY, G. E. Determination of chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc. **Talanta**. n. 24, p. 151 –158, 1977.

FLORENCE, T. M; MORRISON, G.M. E SAUBER, J. L. Determination of trace element speciation and the role of speciation in aquatic toxicity. **Science Total Environment**. n. 125, p. 1-13, 1992.

FOSTNER , U. Land contamination by metals. **Global scope and magnitude of problem in Metal Speciation and contamination of Soil**. Allen, H.; Huang, C.P.; Bailey, G. W.; Bowers, A. R. – Lewis Publishers.1995.

FU, G.; Allen, H.E. e Cao, Y. The importance of humic acids to proton and cadmium binding in sediments. **Environmental Toxicology Chemistry**. n. 11(10), p. 1363 – 1372, 1992.

- GANGODA, C. K. E Williams, D. R. Speciation analysis of metal ions as free and as total concentrations at ppb levels using potentiometric stripping analysis. **Chemical Speciation & Bioavailability**. v. 10, n. 4, p. 145-146, 1998.
- GILLMAN, G. P. e BELL, L. C.. Surface Charge Characteristics of Six Weathered Soils from Tropical North Queensland. **Australian Journal Soil Research**. v. 14, p. 351 – 360, 1976.
- GODINHO, O.E.S. e ALEIXO, L.M.. Characterization and determination of titrable groups of proteins by linearization of titration curves. **Analytical Biochemistry** n.112, p.323 - 328, 1981.
- GONZALEZ-DAVILA, M.; SANTANA-CASIANO, J. M.; PEREZ-PEÑA, J. e MILERO, F.K.. Bidding of Cu(II) to the surface and oxates of the alga *Dunaliella tertiolecta* in seawater. **Environmental Science and Technology**. n. 29, p – 289 –301, 1995.
- GORGIONI, V. **Partição do cádmio entre sedimento e água intersticial**. Campinas: IQ, UNICAMP, 1991. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1991.
- GRASSI, M. T.; SHI, B. e ALLEN E. H.. Sorption of copper by suspended particulate matter. **Colloids and Surfaces**. n. 120, p. 199-203, Fev.1997.
- GREENBERG, A.E., CLESCERI, L.S. e EATON D.. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. Washington: American Public Health Association American Water. 19^a ed. p.1.1 – 6.6, 1995.
- GSCHWEND, P. M. e WU, S. On the sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. **Environmental Science and Technology**. n.19, p. 90 – 96, 1985.

- HALL, J.C.; HALL, W. T. e SIMMONS, C.T.. Water Quality: Criteria for Copper. **Water Environment & Technology**.v. 9,n 6, p.45-49,1997.
- HALL, J. E. e ZMYSLOWSKA, A.. Development of sludge treatment and disposal strategies for large conubartions:Case Study-Warsaw **Water Science and Technology**. v. 36, n.11, p.291- 298,1997.
- HOLM, T. R.. Copper complexation by natural organic matter in contaminated and uncontaminated groundwater. **Chemical Speciation & Bioavailability**. v. 2, p. 63 – 76, 1990.
- HONEYMANN, B. D. e SANTSCI, P.H.. Metals in aquatic systems. **Environmental Science and Technology**.n. 22, p. 862 – 871, 1988.
- HUANG, C. P. e KAO, C. F.. The removal of heavy metals from municipal sludges. *Proceedings of the 8th National Conference on Municipal Sludge Management*, p. 233 - 267, 1979.
- JARDIM, W. F. **Some chemical and biological aspects of copper toxicity to cyanobacteria**. Tese de doutorado. Liverpool, Inglaterra. 1983.
- JARDIM, W. F. e ALLEN, H. E.. Measurement of copper complexation by naturally occurring ligands em: **Complexation trace metal in natural waters**. Amsterdam: Martinius Nijhoff, 1984.
- JENKINS, D. e RUSSEL, L. L.. Heavy metals contribution of household washing products to municipal wastewater. **Water Environment Research**. n.66, p. 805 - 813, 1994.
- JORDÃO, E. P. e PESSOA, C. A. A.. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenheiros Sanitaristas. 3ª ed., 338 p, 1995.

- KASAN, H. C. The role of waste activated sludge and bacteria in metal-ion removal from solution. **Critical Review Environment Science and Technology**, n. 23, p. 79-117, 1993.
- KASAN, H.C. e BAECKER, A. A. W. Activated sludge treatment of coal gasification effluent in petrochemical plant II.: Metal accumulation by heterotrophic bacteria. **Water Science and Technology**. v.21, p. 297 - 303, 1989.
- KEMPTON, S. ; STERRIT, R. M. e LESTER, J. N..Heavy metal removal in primary sedimentation. The influence of metal solubility. **The Science of the Total Environment**. n. 63, p. 231 - 246, 1987.
- KINNIBURGH, D. G.; SYERS, J. K. e JACKSON, M. L.. Specific Adsorption of Trace Amounts of Calcium and Strontium by Hydrous Oxides of Iron and Aluminum. **Soil Science American Procedure**. v. 39, p. 464 – 470, 1975.
- KUNZ, A. **Competição entre complexação complexação e adsorção de esgoto sanitário**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, p. 89, 1996.
- KUO, J.F. e YEN, T.F.. Some aspects in predicting the point of zero charge composite oxide system. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.121, p. 220 - 225, Jan, 1988.
- L. QIAO e GOEN HO. The effect of clay amendment on speciation of heavy metals in sewage sludge. **Water Science and Technology**. v. 34 n.7- 8, p. 413 - 420, 1996.
- MACBRIDE, M.; SAUVÉ, S. e HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd e Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science** v. 48, p. 337 - 346, 1997.

- MANAHAN, S. E.. **Environmental Chemistry**. Brooks / Cole Publishing Company. Monterey, Califórnia. Fourth Edition, 1984.
- MORRISON, N. G. e WEI, CHEN. Electroanalysis of metal speciation and the relevance to ecotoxicology. **Analitical Proceeding**. n. 28, p. 70 –71, 1991
- MOTTA, R. S.. **Manual para valorização econômica de recursos ambientais**. Brasília : Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal,1998.
- MSAKY, J. J. e CALVET, R.. Adsorption Behavior of Copper and Zinc in Soils: Influence of pH on Adsorption Characteristics. **Soil Science**. v.150, n.2, p. 513 – 522, 1990.
- NAKASHINA, Y. P.. Heavy Metals in the water sediment interface of water bodies: A survey. **Hydrobiology**. v. 21, p. 92 - 101, 1985.
- NEUBECKER, T.A. e ALLEN, H. E.. The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in sludge. **Water Research**. v. 17, p. 1 - 14, 1983.
- NEUFELD, R. D.; GUTIERREZ, J. e NOVAK, R. A..Heavy metal removal by acclimated activated sludge. **Journal Water Pollution Control Federation**. v. 47, p.310 -329, 1975.
- NORDSTROM, D. K. Trace metal speciation in natural waters: computacional vs. analitical. **Water Air and Soil Pollution**. v. 90, p.257 – 267.
- ODEN, W. I.; AMY, G.L. e CONKLIN, M.. Subsurface interactions of humic substances with Cu (II) in saturated media. **Environmental Science and Technology**. n.27, p. 1045 – 1051, 1993.

- OLIVER, B.G. e COSGROVE, E.G.. The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant. **Water Research**. n. 8, p. 869 – 874, 1974.
- O' NEILL, P. **Environmental Chemistry**. London: George Allen & Unwin Ltd, 1985.
- PARK, J. e REGALBUTO, J. R.. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 175, p.239 - 252, Abril.1995.
- PARK, S. W. e HUANG, C. P. The surface acidity of hydrous CDS (S). **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 117, n. 2, p.431 - 441, Jun. 1987.
- PAULSEN, C. e AMY, G.. Regulationg metal toxicity in storm-water. **Water Environmental Technology**. p. 44 - 49, jul. 1993.
- QIAO, L. e HO GOEN. The efect of clay amendment on speciation of heavy metals in sewage sludge. **Water Science and Technology**. v. 34, n. 7- 8, p. 413 - 420, 1996.
- RUDD, T.. **Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes**.USA - Lester, J.N. CRC Press Inc. 1987.
- RYAN, D. K. e WEBER, J. H. Copper(II) complexation capacities of natural waters by fluorescence quenching. **Environmental Science and Technology**. v. 16, n. 12, p. 866-872, 1982.
- SANTOS, H. F.; TSUTIYA, M. T. MIKI, M. K. **Cr terios para o uso agr cola dos bios lidos de ETes da SABESP**. S o Paulo: SABESP, 1997.
- SCATCHARD, G.; COLEMAN, J. S. e SHEN, A. L.. Physical cheistry of protein solution. VII. The biding of some small anions to serum albumin. **Journal America Chemical Society**. n. 79, p. 12 – 20, 1957.

- SCHAFFER, J.; HANNAKER, D., ECKHARDT, J. D. e STUBEM, D. Uptake of traffic related heavy metals and platinum group elements by plants. **The Science of the Total Environment**. v. 215, p. 59 - 67, 1998.
- SCHWARZ, J. A.; DRISCOLL, C.T. e BHANOT, A. K.. The zero point of charge of silica-alumina oxide suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 97, p. 55 - 61, Jan. 1984.
- SEILER, H.G.; SIGEL, H. e SIGEL, A. **Handbook on toxicity of inorganic compounds**. New York: Marcel Dekker, Inc. 1989.
- SEROA DA MOTTA, R. **Manual para valorização econômica de recursos ambientais**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal. 218 p., 1998.
- SERRARD, J. H. The effects of nickel on organic removal and nitrification in the completely mixed activated sludge process. In International Conference: **Heavy Metals in the Environment**. Heidelberg. p. 385 - 388, 1983.
- SHIROTA, R. e ROCHA, M. T. **Análise do mercado potencial agrícola do lodo de esgoto biológico resultante do tratamento de esgotos urbanos na região de Limeira, SP**. Piracicaba: FEALQ, 1997.
- SILVA, S. T. **Competição entre os processos de complexação e adsorção dos íons Cu^{+2} e Cd^{+2} no rio Atibaia**. Campinas: IQ, UNICAMP, 1996. Tese (mestrado) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- SIQUEIRA, C.; LEAL, J. R.; VELLOSO A. C.X.; SANTOS, G. A.,. Eletroquímica de Solos Tropicais de Carga Variável: II. Quantificação do efeito da matéria orgânica sobre o ponto de carga zero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. n.44, p. 13 - 17, 1990.

- SKOOG, D.A. e LEARY, J.J. **Principles of Instrumental Analysis**. New York: Stauders College Publishing. 4ª ed.. 1992.
- SMITH, G. P. e COACKLEY, P.. A method for determining specific surface area of activated sludge by dye adsorption. **Water Research**. v.17, n.5, p. 595 – 598, 1983.
- SPERLING, M. V. **Introdução à Qualidade de Água e Tratamento de Esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais. 2ª ed.. 1996.
- SPERLING, M. V. **Lodos Ativados**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais. 1997.
- STEMPHENSON, T. e 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, 1987.
- STERRIT, R. M. e LESTER, J. N.. Soluble, adsorbed and cell bound forms of heavy metals in the activated sludge process. In International Conference: **Heavy Metals in the Environment**. Heidelberg. p. 491 -502, 1983.
- STUMM, W. **Aquatic Chemistry, Aquatic and Interspecies Processes**. Washington: Chemical Society, 1995.
- STUMM, W. **Chemistry of the Solid-Water Interface**. New York :John Wiley & Sons, Inc. p.1 - 155, 1992.
- SUSETYO, W.; DOBBS, J.C.; CARREIRA, L. A.; AZARRAGA, L.V. e GRIMM, D. M.. Development of statical model for metal-humic interactions. **Analytical Chemistry**. n.62, p. 1215 – 1221, 1990.

- TAKIYAMA, L. R.. **Kinetic aspects of heavy metals interaction with sludge particulates**. USA: Department of Civil and Environmental Engineering, University of Delaware, 1996 . (Projeto de Doutorado)
- TCHOBANOGLIOUS, G. e BURTON, F. L. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. United States. 3ª ed., 1334 p., 1991.
- TIEN, C. T. E HUANG, C. P.. Formation of surface complexes between heavy metals and sludge particles. in: J.P. Vernet(ed). **Heavy Metals in the Environment**. Elsevier, Amsterdam, p. 295 - 311, 1991.
- TSALEV, D. L. e ZAPRIANOV, Z. K.. **Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice**. v.1; CRC Press, Inc. 1984.
- TUBBIND, D. M. J.; ADIMIRAAL, W; CLEVEN, R. F. M. J. e IQBAL, M. The contribution of complexed copper to the metabolic inhibition of algae and bacteria in synthetic media river water. **Water Research**. n. 28, p.37 – 44, 1994.
- USEPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY(USA). **Process Design Manual Land Application of Municipal Sludge**. Cincinnati – EPA 625/1-83.016. Oct, 1983.
- USEPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY(USA). Method 3050B, apud Na international interlaboratory study for the production of a sewage sludge certified reference material for routine use in inorganic quality control. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**. n.360, p. 406 – 409, 1998.
- VAN DEN BERG, C. M. G. e KRAMER, J. R. Determination of complexing capacities of ligands in natural waters and conditional stability constants of the copper complexes by means of manganese dioxide. **Analytical Chimica Acta**. n. 106, p. 113 – 120, 1979(a).

- VAN RAIJ, B. e PEECH, M.. Electrochemical Properties of Some Oxisols and Alfisols of the Tropics. **Soil Science American Procedure**. v.36, p. 587 – 593, 1972.
- 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.
- VERWEIJ, W.; GLAZEWSKI, R. e DE HANN, H. Speciation of copper in relation to its bioavailability. **Chemical Speciation Bioavailability**. n.4, v. 2, p. 43 - 51, 1992.
- VOGT, C. e WERNER, G. Speciation of heavy metals by cappillary electrophoresis. **Journal Chromatografy**. v. 686, p.325-332.
- XUE, H. e SIGG, L. Free cupric ion concentration and Cu(II) speciation in a eutrophic lake. **Limnol. Oceanogr**.v.38, n.6,p.1200-1213, 1993.
- ZHANG, M. e FLORENCE, T. M. A novel adsorbent for determination of toxic fraction copper in natural waters. **Analytica Chimica Acta**. v. 197, p. 137-148, 1987.
- ZHU, B. e ALVA, A. K. Differential Adsorption of Trace Metals by Soils and Influenced by Exchangeable Cations and Ionic Strength. **Soil Science**. v.155, n.1, p. 61 – 67, 1993.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SECÃO CIRCULANTE

Abstract

Ferracin, Giusepina D' Amico. Mechanisms of Interaction between copper and sludge of station of domestic sewage treatment (Tank type Imhoff). Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 88 Pág. Master Dissertation.

The characterization of an anaerobic sludge sample and the effects of pH, concentration of solids and ionic strength on interactions between metal and sludge have been described. The conditional stability constants (K') and the total concentration of ligands (L_t) were obtained by Scatchard two-ligands model at different pH values. Dissolved copper, ionic copper and absorbed copper concentration were determined by Differential Pulse Anodic Stripping (DPASV), Electrode (IES), respectively. A fraction of only 1% of total copper can be absorbed when its concentration is 100 mg L^{-1} , while 90 to 95% of the total metal can be absorbed when its concentration is 500 mg L^{-1} and 1000 mg L^{-1} are employed. The fraction of ionic copper increases as the ionic strength is increased. Copper remains in the ionic form in pH 2 and 3. Complexation capacity increases from 0.9 to $7.4 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ when the pH is increased from 3 to 4, which agrees with the observed pH_{zpc} of 3.5. These results indicate that adsorption is predominant interaction process between copper and sludge.

Words key: adsorption, copper, sewage sludge.