

I-268 – INFLUÊNCIA DA PRÉ-CLORAÇÃO DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA NO CONDICIONAMENTO COM POLÍMEROS ORGÂNICOS SINTÉTICOS

Wando Haak⁽¹⁾

Químico pelas Faculdades Oswaldo Cruz (FOC). Especialista em Engenharia de Saneamento Básico pela Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo (USP). Mestre em Engenharia Civil - Saneamento e Ambiente pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Coordenador de Tratamento de Água da Companhia Águas do Brasil – Sistema Produtor Alto Tietê (CAB spat). Pós graduando em Engenharia de Projetos pela Fundação Getúlio Vargas (FGV).

Ricardo de Lima Isaac⁽²⁾

Engenheiro Civil (UNICAMP). Mestre em Engenharia Civil - Engenharia Hidráulica e Sanitária pela Universidade de São Paulo (EP-USP). Doutor em Engenharia Civil - Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (EESC-USP). Pós-doutorado pela Universidade de Londres (UCL). Professor Associado da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas (FEC-UNICAMP).

Endereço⁽¹⁾: Rua Paraguai, 598 – Ribeirão Pires – São Paulo - SP - CEP: 09401-270 - Brasil - Tel: (11) 48259401 - e-mail: wando.haak@terra.com.br

RESUMO

Avaliou-se a pertinência de se aplicar cloro como pré-oxidante de lodo de estação de tratamento de água (ETA) do tipo convencional. Objetivou-se deste modo obter lodo com qualidade mais estável e reduzir a dosagem de polímero, sendo este o condicionador químico principal, com conseqüente diminuição de custos e aumento da eficiência dos processos de separação sólido-líquido. Os resultados experimentais referentes ao tempo de filtração indicaram o polímero catiônico de alto peso molecular, de baixa densidade de carga, como sendo mais eficiente. Tal polímero apresentou consumo na faixa de 9,00 a 10,53 kg/t (base seca) para amostras de lodo não oxidado. Após a oxidação do lodo com cloro, houve redução para a faixa de 7,03 a 7,54 kg/t (base seca) na dosagem, proporcionando economia da ordem de 30% do produto.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo de ETA, condicionamento químico, polieletrólitos, pré-oxidação de lodo.

INTRODUÇÃO

O lodo gerado em estações de tratamento de água (ETA) do tipo convencional apresenta teor de sólidos muito reduzido, em geral inferior a 1% (m/m) quando se tem sistema de remoção contínuo ou semi-contínuo do mesmo. O lançamento em corpos d'água, comum à maioria das ETA é praticamente proibido pela legislação vigente, tendo em vista os potenciais impactos ambientais. O tratamento desse tipo de lodo é constituído basicamente de processos físico-químicos de separação sólido-líquido. O objetivo é reduzir o teor de umidade do lodo e, conseqüentemente, os custos logísticos de transporte e disposição final em aterro sanitário. Destinações finais ambientalmente adequadas, tais como aquelas que contemplam o uso benéfico do lodo como material em outro processo, em geral também necessitam que o lodo seja tratado para redução do teor de umidade.

Os sistemas para redução do volume de lodo produzido em ETA, mediante remoção da água livre e presente nos interstícios dos sólidos, podem ser mecânicos, *e.g.*, centrífugas, filtros-prensa, prensa desaguadora, e naturais, *e.g.*, lagoas de lodo e leitos de secagem (ACHON; BARROSO; CORDEIRO, 2008). A eficiência das etapas de adensamento (por gravidade, por flotação, mecanizado) e desaguamento (por centrifugação, por filtração), em termos de máximo teor de sólidos no lodo (torta) e em termos de máxima captura de sólidos (isto é, água recuperada de melhor qualidade), depende do condicionamento químico do lodo.

Esse condicionamento, em geral, se faz pela aplicação, em condições operacionais adequadas, de polímeros orgânicos sintéticos. Tais compostos atuam quimicamente sobre as partículas sólidas provocando sua agregação, sendo preponderantes os mecanismos de adsorção-neutralização de cargas e formação de pontes

(BOLTO e GREGORY, 2007). Tais polímeros podem ser de alta ou média massa molecular e de alta ou média densidade de carga, catiônicos ou aniônicos, além dos não iônicos. O tipo e a dosagem ótima do produto dependem fundamentalmente da qualidade físico-química do lodo e de sua variação ao longo do tempo. Lodos com teor relativamente elevado de matéria orgânica podem demandar maiores dosagens de polímeros. Esses insumos equivalem ao principal item na composição dos custos operacionais das estações de tratamento de lodo. Portanto, a definição do melhor tipo de polímero e da melhor dosagem, em função das características do lodo a ser tratado, é de elevado interesse das companhias de saneamento ou das empresas prestadoras de serviço responsáveis pelo gerenciamento desses resíduos.

OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos:

- I. investigar o condicionamento químico do lodo com polieletrólitos catiônicos e aniônicos visando a obtenção da máxima eficiência dos processos de separação sólido-líquido aplicados em seu tratamento;
- II. avaliar o efeito da pré-oxidação química do lodo com cloro sobre o condicionamento químico com polieletrólitos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho apresenta estudo comparativo realizado na estação de tratamento de lodo oriundo da estação de tratamento de água localizada em Suzano, Estado de São Paulo. As amostras utilizadas eram provenientes do tanque de equalização de lodo de decantadores do tipo convencional com raspadores contínuos, em ETA que tem como manancial uma represa com teor relativamente elevado de matéria orgânica.

A investigação experimental foi realizada em etapas, a saber:

Etapa 1: Execução de ensaios de condicionamento com gradiente de velocidade e tempo de mistura pré-fixados, respectivamente, em 100 s^{-1} e 1,5 min.

Etapa 2: Determinação da concentração do agente oxidante em meio aquoso a ser utilizado nas etapas posteriores da investigação experimental (Cloro Residual Total -CRT).

Etapa 3: Execução de ensaios de oxidação química do lodo para diversas dosagens de agente oxidante, para elaboração de curva de dosagem de polímeros e cloro, em função das características físico-químicas do lodo.

Etapa 4: Execução de ensaios de condicionamento e filtrabilidade para lodos condicionados com e sem cloro, seguido de polímero.

Ressalva-se que, apesar dos ensaios de laboratório estarem agrupados em etapas distintas, estas foram realizadas concomitantemente. Ensaios de condicionamento e determinação de filtrabilidade foram realizados com gradiente de velocidade e tempo de condicionamento pré-fixados, sendo as dosagens de polímero e cloro, aquelas indicadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Variação da dosagem de polímero catiônico, polímero aniônico e cloro

Ensaio	Polímero catiônico kg/t (base seca)	Polímero aniônico kg/t (base seca)	Dosagem de cloro kg/t (base seca)
1	4; 6; 8; 10;12;	4; 6; 8; 10;12;	1,23
2	4; 6; 8; 10;12;	4; 6; 8; 10;12;	2,15
3	4; 6; 8; 10;12;	4; 6; 8; 10;12;	3,07
4	4; 6; 8; 10;12;	4; 6; 8; 10;12;	3,38

A solução de polímero utilizada nos ensaios de condicionamento foi preparada diariamente, com concentração igual a 0,1% (1.000 mg/l). O estudo do condicionamento do lodo foi realizado em aparelho de jarros, conforme metodologia descrita na literatura especializada (DI BERNARDO *et al.*, 2002).

Na etapa 1, o melhor tempo de mistura obtido foi de 1,5 minutos, pelo fato de ensaios preliminares terem indicado que tempos de mistura inferiores a este, não eram suficientes para a boa formação de flocos. O gradiente de velocidade foi fixado em $100s^{-1}$ para todos os ensaios, para garantir a mesma condição de mistura. Estes ensaios objetivaram fixar a rotação e o tempo de condicionamento que foram utilizados no decorrer da investigação experimental.

Para os ensaios de condicionamento, foram coletados 60 l de lodo, de modo a atender a demanda dos testes propostos. Desta forma, a coleta foi feita de um lote específico para preservar as características do lodo durante os testes. Tal medida foi tomada para evitar variação na qualidade físico-química do lodo utilizado.

Para os testes foram realizadas análises de sólidos de conforme recomendação metodológica do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 21. Ed Washington, DC: APHA / AWWA / WCF, 2005. Posteriormente efetuaram-se ensaios com variação de 4,0 a 12,0 (kg/t) na dosagem de polímero. Utilizou-se para isso o aparelho de jarro com cubas quadradas, em foram adicionados em cada jarro 2,0 l de lodo proveniente dos decantadores.

O equipamento utilizado, indicado na foto da figura 1, é provido de parametrização de fábrica que indica e mantém constante o gradiente de velocidade. Tais parâmetros foram medidos e calculados para uso em água.



Figura 1 – Vista parcial do sistema de “Jat-Test” utilizado

A partir de então, coletou-se, sob agitação, amostra de lodo condicionado com volume de 250 ml para a realização dos testes de filtração.

O condicionamento do lodo foi feito pela aplicação de polímero catiônico e aniônico de um único fornecedor (BASF®) na busca de melhores resultados de desaguamento para o lodo da ETA. A Tabela 2 relaciona os tipos de polímeros utilizados e suas características.

Tabela 2 – Descrição dos polímeros utilizados

Tipo de Polímero	Peso Molecular	Carga do Polímero	Aparência	Cor
Catiônico	Alto	Baixa (+)	Granular	Branco
Aniônico	Alto	Média (-)	Granular	Branco

Na etapa 2 foi necessário coletar amostra de água clorada junto a operação da ETA na linha utilizada para efetuar a intercloração (etapa de cloração de água decantada antes da filtração), sendo coletada em uma válvula previamente projetada para esse tipo de operação.

Para os ensaios de determinação da concentração dos agentes oxidantes em meio aquoso que foram utilizados nas etapas da investigação experimental com cloro, foi utilizado o método DPD para quantificação total (CRT). Este método consiste na titulação das espécies ionizáveis do cloro disponível em água clorada. O DPD (N,N-dietil-p-fenileno-diamina), em solução ácida, dissolvido na amostra pré-alcalinizada com fosfato, forma um tampão de pH na faixa de 6,2 a 6,5. A (DPD), na ausência de íons iodeto, reage com cloro livre, produzindo uma coloração róseo-avermelhada. A adição de Iodeto de Potássio atua cataliticamente acelerando a reação de cor entre o DPD e as cloraminas, tornando-se possível a determinação do cloro total. Os procedimentos laboratoriais aqui adotados foram:

- Coletou-se uma amostra de água clorada junto à operação da ETA;
- Efetuou-se a coleta de uma alíquota da amostra com pipeta volumétrica de (5,0 ml);
- Executou-se a diluição da alíquota de 5,0 ml de água clorada em um balão volumétrico de 1000 ml
- Completou-se o titulador, com solução de sulfato ferroso amoniacal;
- Lavou-se um erlenmeyer de 250 ml com água deionizada e adicionou-se neste, 5 ml de solução tampão pH 6,2 e 5 ml de solução indicadora de Cloro DPD;
- Coletou-se 100 ml de amostra com uma proveta graduada e transferiu-se para o erlenmeyer. A amostra adquire a coloração rósea ao ser transferida para o erlenmeyer, contendo as soluções e amostra com cloro.
- Determinou-se o residual de cloro total, adicionando-se na amostra com uma espátula, cristais de iodeto de potássio, em seguida, gradativamente a solução de sulfato ferroso amoniacal até se obter o ponto de viragem da titulação (rósea para incolor), de modo que o residual de cloro total fosse inferior a 5,0 mg/l, tal medida é necessária devido ao limite de detecção do método. Valores acima de 5,0 mg/l, levam a erros de determinação da concentração devido a oxidação da solução indicadora (DPD) pelo cloro. Para a determinação do cloro residual total, adicionaram-se cristais de iodeto de potássio na amostra.
- Uma vez conhecido o volume (ml) de sulfato ferroso amoniacal, multiplica-se este pelo fator de correção da solução para se obter a concentração em mg/l ;
- Calculou-se a concentração de cloro da solução inicial (água clorada sem diluição), multiplicando-se a concentração de cloro residual total da amostra diluída, pelo fator de diluição. Adotou-se fator de diluição (1/200) e (1/400).
- Após a titulação, multiplicou-se o volume gasto da solução titulante pelo fator de correção desta, conforme equação (1):

$$\text{mg CRT/l} = (\text{V1 FC})$$

equação (1)

em que, V1 é igual ao volume gasto de sulfato ferroso amoniacal e FC igual fator de correção do sulfato ferroso amoniacal. A partir daí multiplicou-se o valor encontrado pelo fator de diluição (200), para determinação da concentração de cloro na amostra sem diluição (utilizada nos testes). Para obtenção da transformação da concentração de mg CRT/l para g CRT/l, efetuou-se a conversão de unidades da equação (5.1) para g/l.

Na figura 2, tem-se a foto do equipamento utilizado para a determinação do cloro residual total e o desenvolvimento de cor devido a adição do indicador DPD, solução tampão pH 6,2 iodeto de potássio e pela presença de cloro na amostra.



Figura 2 – Vista geral do titulador utilizado na determinação de cloro pelo método DPD

Na etapa 3, o principal propósito da execução de ensaios experimentais que objetivaram determinar o comportamento cinético do cloro, anteriormente ao condicionamento do lodo com polímero, foi estabelecer valores para o consumo de oxidante, tendo-se como premissa, balizar os ensaios dentro de uma margem de dosagem conhecida. Desta forma, facilitou-se a comparação entre a dosagem de oxidante e consumo de polímero. Para essa etapa, adotaram-se os seguintes procedimentos:

- Coletou-se uma amostra de 2,0 L de lodo proveniente dos decantadores;
- Determinou-se o pH inicial do lodo com o uso de um potenciômetro e eletrodo específico calibrado para esse fim, com o lodo sob agitação, através de um agitador mecânico;
- Completou-se uma bureta de 50,0 ml com água clorada;
- Iniciou-se a adição gradativa da água clorada na amostra de lodo sob agitação;
- A cada adição, determinou-se o respectivo valor de pH, com eletrodo de medição específico;
- Calculou-se o consumo de cloro em kg de cloro adicionado por tonelada de massa de lodo seco, com base nos resultados de análise de sólido e volume de lodo testado;
- Elaborou-se curva de evolução de pH em função da adição de cloro (kg de cloro/t, base seca);
- Avaliou-se o comportamento do pH em função da adição de cloro residual total.

Na figura 3, visualiza-se a foto do esquema montado para adição de água clorada e determinação de pH após cada adição. Foram utilizados os seguintes equipamentos: um conjunto com bureta de 50,0 ml, composto de: suporte universal para bureta, haste e garra, béquer de 1000 ml, agitador magnético, eletrodo de pH, e potenciômetro modelo pH250 da marca Policontrol.



Figura 3 – Vista geral da aparelhagem montada para adição de água clorada e determinação de pH

Na etapa 4, para os ensaios referentes ao tempo de filtração, coletou-se sob agitação, 250 ml de lodo floculado, para posterior transferência e filtração no sistema montado para essa finalidade. As filtrações foram realizadas após a montagem do conjunto de filtração que era composto por bomba de vácuo com manômetro de 0 a 1 Bar, cilindro volumétrico de 250 ml com gargalo, adaptador de vidro com armação lateral para fixação entre proveta e funil de Büchner nº5 115 mm, suporte universal, abraçadeira, kitassato de 500 ml, mangueira de látex, válvula para regulação de vácuo e cronômetro. Considerou-se como volume de referência, 100 ml de filtrado, o equivalente a 40,0% do total da amostra adicionada (250 ml), para filtração sob vácuo constante de 0,5 Bar, conforme mostrado na figura 4.



Figura 4 - Vista frontal do sistema de filtração

Todas as filtrações foram realizadas em papel de filtro do fornecedor F. Maia - Faixa Branca Ref. 40, teor de cinzas menor ou igual a 0,0008 g.

RESULTADOS

Nesse trabalho avaliou-se através de ensaios de bancada, a viabilidade técnica da pré-cloração do lodo de ETA anteriormente ao condicionamento químico do lodo com polímeros orgânicos sintéticos.

O teor de sólidos do lodo dos decantadores analisado na etapa 01 variou entre 1,14 e 2,30%. O consumo para o polímero catiônico de alto peso molecular e baixa densidade de carga teve variação entre 9,00 e 10,53 kg/t base seca para lodo sem pré-oxidação por cloro. Por outro lado, para lodo oxidado por cloro, as dosagens tiveram variação entre 7,03 e 7,54 kg/t (base seca).

Para o polímero aniônico de alto peso molecular, com média densidade de carga, sem oxidação química com cloro, o consumo variou de 4,80 a 6,00 kg/t (base seca); quando o lodo passou por oxidação com o cloro, o consumo de polímero caiu para faixa situada entre 2,00 e 3,51 kg/t (base seca), conforme pode ser verificado na tabela 3.

Para a apresentação dos resultados referentes à etapa 2 determinação da concentração do agente oxidante em meio aquoso a ser utilizado nas etapas posteriores da investigação experimental (Cloro Residual Total - CRT), efetuava-se a diluição da amostra, de modo que a concentração final não ultrapassasse 5 mg/l (limite do método). Os resultados de concentração encontrados foram, respectivamente, de 0,99 g /l e 1,23 g /l, sendo necessária para este último, diluição de 400 vezes.

Tabela 3 – Dados de teor de sólidos, consumo de polímeros e cloro

Dados estatísticos	Consumo de Cloro (kg/kg ³ , base seca)	ST(%)	Poli Aniônico A	Poli Catiônico A
	1,23	1,14	3,01	7,24
	2,15	1,14	3,51	7,03
	3,07	1,14	3,51	7,03
	3,38	2,00	2,00	7,54
	0	2,00	6,00	10,53
	0	2,30	5,98	9,78
	0	2,00	4,80	9,00
	0	2,10	6,00	10,00
Média	2,46	1,73	4,35	8,52
Maximo	3,38	2,30	6,00	10,53
Mínimo	1,23	1,14	2,00	7,03

Na etapa 3 (execução de ensaios de oxidação química do lodo para diversas dosagens de agente oxidante (cloro), para elaboração de curva de dosagem de polímeros e cloro, em função das características físico-químicas do lodo), estudou-se o valor de pH, adicionou-se gradativamente 0,37 kg/t (base seca) por adição, totalizando-se 6,67 kg/t (base seca) de água clorada com concentração conhecida de 1,23 g/l. A medida que foram ocorrendo as adições de cloro, foi possível observar decaimento nos valores de pH (ver figura 5).

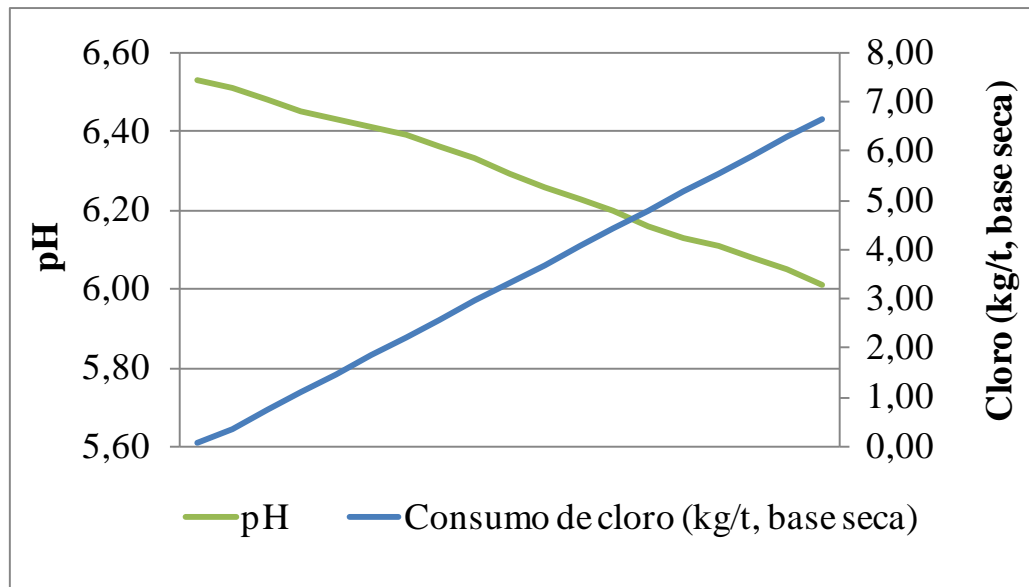


Figura 5 – Comportamento do pH em reação à dosagem de cloro

Obteve-se excelente correlação (0,9976) para os valores encontrados de pH em relação a dosagem de cloro calculada a partir da ferramenta Excel®. A correlação encontrada indica que é possível adotar o uso de potenciômetro com leitura de pH para controle de processos de tratamento de lodo.

Na etapa 4 (execução de ensaios de condicionamento e filtrabilidade para lodos condicionados com e sem cloro, seguido de polímero), foi possível observar uma redução significativa na dosagem de polímero aniônico (46,15%), para o lodo oxidado por cloro. Por outro lado, para amostras de lodo sem a oxidação por cloro, foi necessário dosagens de polímero entre 4,80 e 6,0 kg/t (base seca), conforme pode ser observado no gráfico representado pela figura 6.

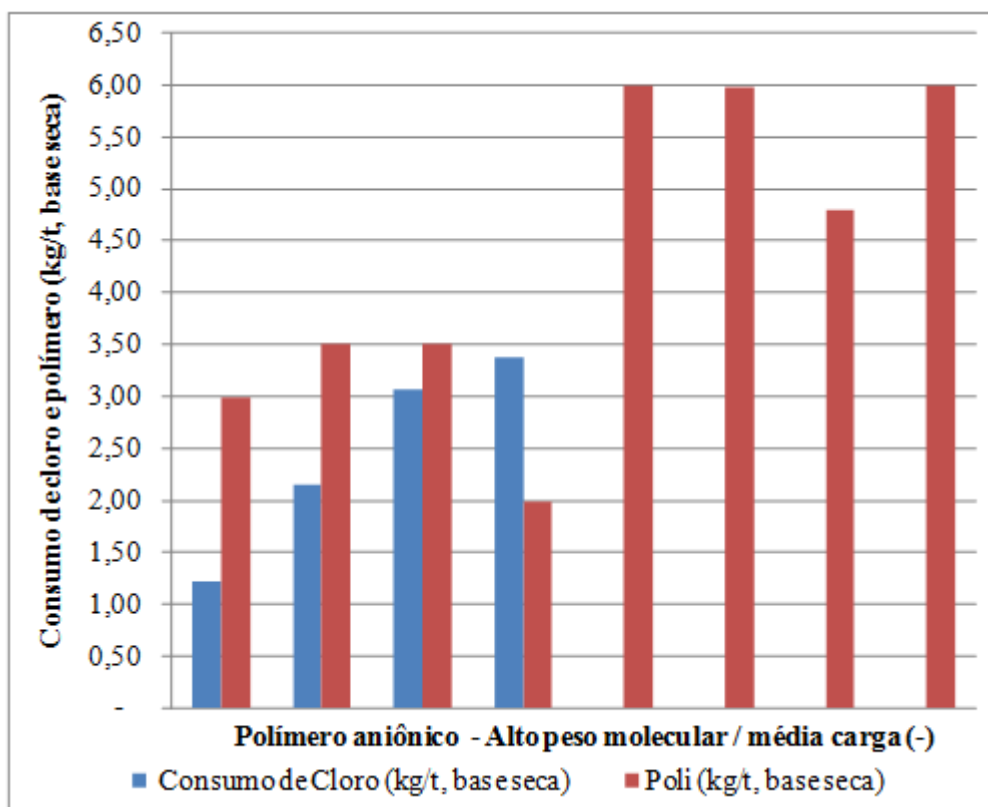


Figura 6 – Consumo de polímero aniônico em função de adição de cloro

Para o lodo oxidado por cloro seguido de polímero catiônico (figura 7), também foi possível observar redução na dosagem de polímero quando comparado a lodo condicionado com polímero sem a pré-oxidação.

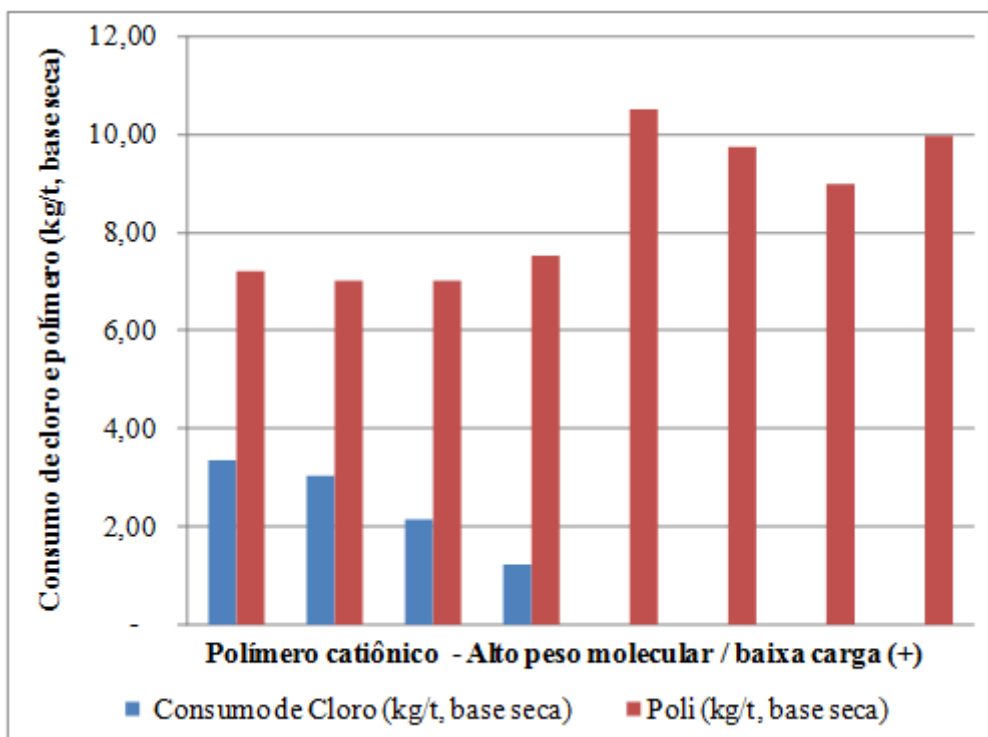


Figura 7 – Consumo de polímero catiônico em função de adição de cloro

Comparando-se as figuras 6 e 7, observa-se redução na dosagem de polímero aniônico (46,15%) e catiônico (27,0%) para as amostras de lodo que foram oxidadas pelo cloro.

Na figura 8, verifica-se tempo de filtração entre (26 e 30,08s) para o lodo condicionado quimicamente com polímero catiônico de alto peso molecular e baixa densidade de carga. E redução no consumo de polímero de 9,83 kg/t para 7,03 kg /t (base seca) quando se aplicou dosagem de cloro de 3,07 kg/t.

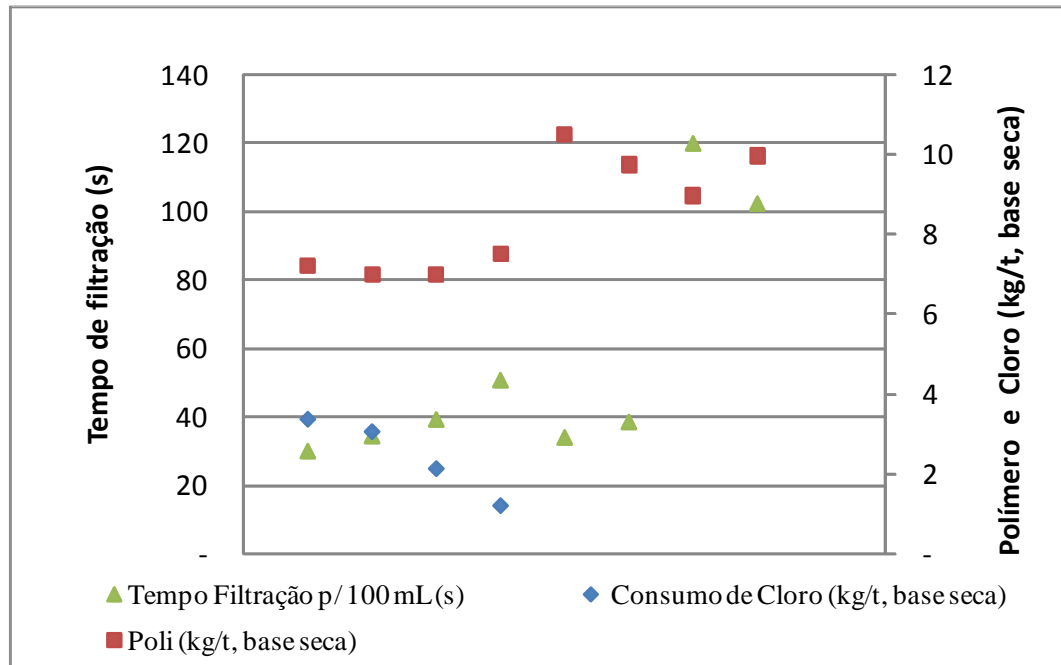


Figura 8 – Tempo de filtração em função da adição de cloro para o polímero catiônico

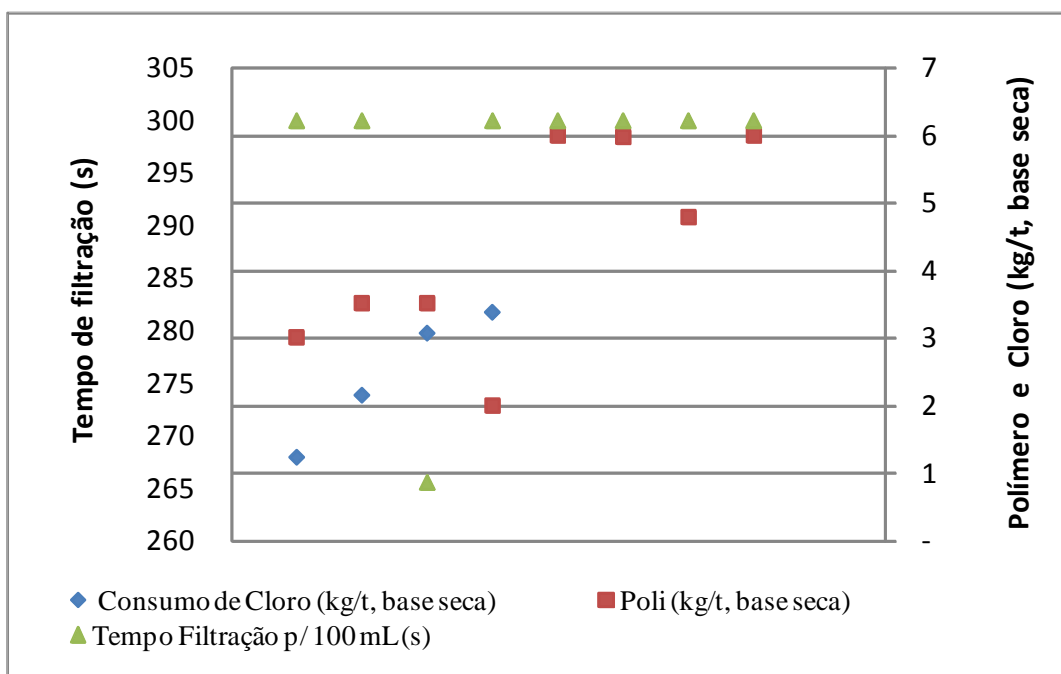


Figura 9 – Tempo de filtração em função da adição da adição de cloro para polímero aniônico

Para os testes de filtração, com lodo condicionado com polímero aniônico de alto peso molecular e média densidade de carga, observou-se elevado tempo de filtração que variou entre 265 e 300s. Tal resultado demonstrou ser inviável, neste caso, a aplicação de polímero aniônico.

CONCLUSÕES

Os resultados experimentais indicaram a viabilidade técnica da pré-oxidação do lodo, seguida de redução de consumo de polímeros. Condições operacionais ótimas obtidas em escala de laboratório estão sendo aplicadas com eficácia em escala real na ETA. O uso do potencial de oxidação e de redução (potencial REDOX) como parâmetro de controle do processo está sendo avaliado, visando a automação da planta.

A investigação realizada referente ao condicionamento químico do lodo com polieletrólitos visando à obtenção da máxima eficiência dos processos de separação sólido-líquido aplicados em seu tratamento resultaram:

- O polímero aniônico de alto peso molecular, de média densidade de carga, não foi eficiente para condicionamento químico do lodo devido à baixa filtrabilidade apresentada, i.e., tempo de filtração da ordem de 300s; tal fato inviabiliza a aplicação de polímero aniônico para a desidratação de lodo da ETA estudado.
- O polímero catiônico de alto peso molecular, de baixa densidade de carga apresentou o menor tempo para o ensaio de filtração, da ordem de 30s, sendo considerado, neste caso, o tipo de polímero indicado para o tratamento do lodo.

A pré-oxidação química com cloro sobre o condicionamento químico com polieletrólitos resultou em redução da ordem de 30% na dosagem ótima de polímero catiônico. A excelente correlação (0,9976) obtida entre os valores de pH e dosagem de cloro como agente oxidantes indica que o parâmetro pH pode ser aplicado no controle de processos de tratamento de lodo por oxidação química, seguida de condicionamento por polímeros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACHON, C.L.; BARROSO, M.M.; CORDEIRO, J.C. Leito de drenagem: sistema natural para redução de volume de lodo de estação de tratamento de água – Artigo Técnico. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 13-1, pp. 55. Janeiro de 2008.
2. BARROSO, M.M. Influência das micros e macro propriedades dos lodos de estações de tratamento de água no desaguamento por leito de drenagem. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007, Tese de Doutorado.
3. BOLTO, B; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, vol. 41, pp. 2301 – 2324. June 2007.
4. DI BERNARDO, L. DI BERNARDO, A; CENTURIONE FILHO, P. L. Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água. São Carlos: Rima Editora, 2002.
5. FERNANDES, A. N. Balanço de massa e produção de lodo da Estação de Tratamento de Água Alto da Boa Vista - SABESP. Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002. Dissertação de Mestrado.