

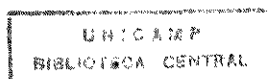
Caio Antonio do Amaral Sampaio

REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS PELO PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUAS DE
ABASTECIMENTO COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO

Dissertação de mestrado apresentada
à Faculdade de Engenharia Civil da
Universidade Estadual de Campinas,
como parte dos requisitos exigidos
para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Civil, área de
concentração em Recursos Hídricos e
Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Ruben Bresaola Júnior

Campinas, 1995



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	UNICAMP
V.	Sa 47r
Ex.	
L. Nº 30	BC/26183
PRUC.	433/95
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	01/12/95
N.º CPD	0.m.00081074-4

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

Sa47r

Sampaio, Caio Antonio do Amaral

Remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento de
águas de abastecimento com permanganato de potássio /
Caio Antonio do Amaral Sampaio.--Campinas, SP: [s.n.],
1995.

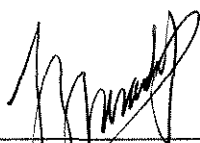
Orientador: Ruben Bresaola Júnior.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

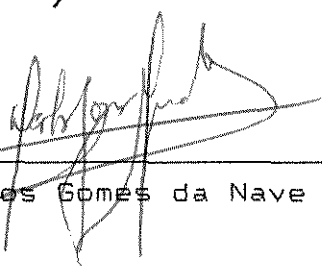
1. Água - Purificação - Flocculação. 2. Água -
Purificação - Oxidação. 3. Água - Purificação. I. Bresaola
Júnior, Ruben. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Civil. III. Título.

Folha de aprovação

Dissertação de mestrado defendida e aprovada, em 08 de junho de 1995, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Ruben Bresaglia Júnior - orientador



Prof. Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes



Prof. Dr. Durval Rodrigues de Paula Júnior

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Caio e Theodora, que tornaram possível meu estudo e formação profissional.

A Sônia, minha esposa, que sempre me incentivou durante a realização do presente trabalho.

Aos meus filhos Rafael e Nayara.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ruben Bresaola Júnior pela orientação, incentivo e apoio durante curso de mestrado.

Aos professores, Dr. Roberto Feijó de Figueiredo, Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes e Dr. Bruno Coraucci Filho, pelas contribuições apresentadas.

Ao Químico Pedro Sérgio Fadini pelo auxílio dado no decorrer do trabalho experimental.

Ao colega de curso, Eng^o Nilson Sérgio Peres Stahl, com quem desenvolvi, conjuntamente, algumas etapas do trabalho de pesquisa.

Aos professores, funcionários e estagiários do Departamento de Hidráulica e Saneamento que, de alguma forma, também colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida.

A Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A (SANASA) pela cooperação para que este trabalho pudesse ser realizado.

A Policontrol Inst. Cont. Amb. Ind. Com. Ltda. pela presteza no conserto do aparelho de coagulação-floculação.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xix
RESUMO	xxii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	4
3 REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1 Coagulação-floculação	6
3.1.1 Características das águas	7
3.1.1.1 Turbidez e número de partículas	7
3.1.1.2 Cor	10
3.1.1.3 Alcalinidade, acidez e pH	12
3.1.1.4 Dureza	15
3.1.1.5 Sólidos totais e condutividade	16
3.1.1.6 Temperatura	17
3.1.1.7 Características microbiológicas	18
3.1.1.8 Metais	20
3.1.2 Propriedades das partículas coloidais e moléculas	21
3.1.2.1 Origem das cargas das partículas	22
3.1.2.1.1 Substâncias húmicas	22
3.1.2.1.2 Partículas coloidais	23

3.1.2.2	Estabilidade dos colóides	25
3.1.2.2.1	Configuração da dupla camada elétrica	25
3.1.3	Coagulação	30
3.1.4	Mecanismos da coagulação	32
3.1.4.1	Compressão da camada difusa	33
3.1.4.2	Adsorção e neutralização	34
3.1.4.3	Varredura	37
3.1.4.4	Adsorção e formação de pontes	39
3.1.5	Coagulação com sal de alumínio	42
3.1.5.1	Considerações iniciais	42
3.1.5.2	Solubilidade do alumínio	43
3.1.6	Aplicabilidade dos diagramas de solubilidade do alumínio na coagulação	48
3.1.6.1	Características gerais do diagrama de coagulação	48
3.1.6.2	Coagulação para remoção de turbidez	48
3.1.6.3	Coagulação para remoção de cor	53
3.1.7	Influência da concentração da solução do coagulante na eficiência da coagulação	57
3.1.8	Floculação	57
3.2	Ferro e manganês em águas de abastecimento	59
3.2.1	Considerações iniciais	59
3.2.2	Problemas relacionados à presença de ferro e manganês	62
3.2.3	Solubilidade de compostos de ferro e de manganês	63
3.2.4	Processos indicados para remoção de ferro e manganês de águas de abastecimento	65
3.3	Permanganato de potássio para remoção de ferro e manganês em águas de abastecimento	67
3.3.1	Considerações iniciais	67
3.3.2	Propriedades químicas e físicas do permanganato de potássio	68
3.3.3	Pontos de aplicação	70
3.3.4	Remoção de ferro e manganês	72

4	MATERIAIS E MÉTODOS	82
4.1	Considerações iniciais	82
4.2	Descrição dos equipamentos	83
4.2.1	Equipamento para ensaio de coagulação-floculação	83
4.2.2	Equipamentos para determinação dos parâmetros de qualidade da água	84
4.3	Produtos químicos	88
4.3.1	Produtos químicos para a realização dos ensaios de coagulação-floculação	88
4.4	Etapas da investigação experimental	90
4.4.1	Considerações iniciais	90
4.4.2	Etapa 1 - Fixação do tempo de detenção e do gradiente de velocidade para a floculação	91
4.4.3	Etapa 2 - Obtenção dos diagramas de coagulação	93
4.4.4	Etapa 3 - Verificação da eficiência do processo de coagulação na remoção de ferro e manganês	94
4.4.5	Etapa 4 - Verificação da remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento com permanganato de potássio	97
4.4.6	Equipamentos, produtos químicos e parâmetros utilizados no trabalho - Resumo	98
5	RESULTADOS	101
5.1	Características das águas estudadas	101
5.2	Etapa 1 - Fixação do tempo de detenção e do gradiente de velocidade para a floculação	102
5.3	Etapa 2 - Obtenção dos diagramas de coagulação	103
5.4	Etapa 3 - Verificação da eficiência do processo de coagulação na remoção de ferro e manganês	106
5.5	Etapa 4 - Verificação da remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento com permanganato de potássio	108

6	DISCUSSÃO	110
6.1	Etapa 1 - Fixação do tempo de detenção e do gradiente de velocidade para a floculação	110
6.2	Etapa 2 - Obtenção dos diagramas de coagulação	112
6.3	Etapa 3 - Verificação da eficiência do processo de coagulação na remoção de ferro e manganês	114
6.4	Etapa 4 - Remoção de ferro e manganês usando permanganato de potássio	116
7	CONCLUSÕES	121
8	RECOMENDAÇÕES	123
	ANEXOS	124
	ANEXO 1 - Resultados dos ensaios de coagulação-floculação	125
	ANEXO 2 - Curvas de calibração do ferro e do manganês ..	146
	SUMMARY	149
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151

LISTA DE FIGURAS

FIG. 1	- Distribuição de tamanhos das partículas presentes em águas naturais	8
FIG. 2	- Efeito da filtração de água bruta em areia ...	9
FIG. 3	- Variação da cor verdadeira em função de valores de absorbância e de pH	12
FIG. 4	- Diagrama de equilíbrio para uma solução de H_2CO_3 10^{-2} Molar	13
FIG. 5	- Distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula coloidal segundo o modelo de Stern	26
FIG. 6	- Distribuição do potencial na dupla camada elétrica	27
FIG. 7	- Energia potencial de interação entre as partículas coloidais	29

FIG. 8 - Curvas de turbidez residual em função da concentração molar de quatro tipos de coagulante	36
FIG. 9 - Esquemas de reações entre partículas coloidais e polieletrólitos	41
FIG. 10 - Diagrama de solubilidade do alumínio em função da concentração molar do alumínio - 25°C	46
FIG. 11 - Composição das espécies em uma solução estoque de sulfato de alumínio	47
FIG. 12 - Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio e sua relação com o potencial Zeta ..	49
FIG. 13 - Diagrama de coagulação do alumínio para remoção de turbidez	52
FIG. 14 - Diagrama de coagulação de água natural. Porcentagem da turbidez remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante (turbidez inicial: 160 uT, cor verdadeira inicial: 30 uH, cor aparente inicial: 1300 uH e alcalinidade: 14,9 mg CaCO ₃ /l)	53
FIG. 15 - Diagrama de coagulação do alumínio para remoção de cor verdadeira (cor verdadeira = 100 uH e turbidez = 27-30 uT) ...	54
FIG. 16 - Diagrama de coagulação do alumínio para remoção de cor verdadeira (cor verdadeira = 450 uH e turbidez = 27-30 uT) ...	55

FIG. 17 - Diagrama de coagulação do alumínio para remoção de cor verdadeira (cor verdadeira = 900 uH e turbidez = 27-30 uT) ...	56
FIG. 18 - Diagrama de solubilidade para o sistema $\text{FeCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ para $C_T = 10^{-2}$ M	64
FIG. 19 - Diagrama de solubilidade para o sistema $\text{MnCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ para $C_T = 10^{-2}$ M	65
FIG. 20 - Tempo disponível para oxidação com permanganato de potássio	71
FIG. 21 - Esquema de uma estação de tratamento de água, mostrando o ponto de aplicação da solução de permanganato de potássio	72
FIG. 22 - Esquema do aparelho de manutenção de vazão constante	76
FIG. 23 - Curvas mostrando a persistência do ferro solúvel e do permanganato de potássio em água contendo 3 mg/l de ácidos fúlvicos (temperatura = 25°C; pH = 6,5)	77
FIG. 24 - Curvas mostrando o efeito da concentração inicial de Mn^{2+} na oxidação pelo permanganato de potássio (temperatura = 25°C; pH = 7,0; COD $\leq$ 1 mg/l)	78
FIG. 25 - Curvas mostrando o efeito da variação do pH da solução na oxidação do Mn^{2+} pelo permanganato de potássio (temperatura = 25°C; COD < 1 mg/l)	79

- FIG. 26 - Curvas mostrando o efeito da temperatura na velocidade de oxidação do Mn^{2+} pelo permanganato de potássio (COD < 1 mg/l; pH = 5,5) 80
- FIG. 27 - Curvas mostrando a variação do tempo de oxidação do Mn^{2+} pelo permanganato de potássio na presença de diferentes concentrações de ácidos fúlvicos (temperatura = 25°C; pH = 7,0) 81
- FIG. 28 - Fotografia do aparelho de coagulação-floculação 84
- FIG. 29 - Fotografia mostrando da esquerda para a direita os seguintes equipamentos: condutivímetro, turbidímetro e comparador "Aqua Tester" 86
- FIG. 30 - Fotografia do potenciômetro, em primeiro plano, e do aparelho de coagulação-floculação 87
- FIG. 31 - Fotografia do espectrofotômetro 87
- FIG. 32 - Diagrama de coagulação. Porcentagem da turbidez remanescente (turbidez inicial: 45 uT e cor aparente inicial: 200 uH) 104
- FIG. 33 - Diagrama de coagulação. Porcentagem da cor aparente remanescente (turbidez inicial: 45 uT e cor aparente inicial: 200 uH) 105

- FIG. 34 - Curva de calibração do ferro obtida pelo
método da fenantrolina 147
- FIG. 35 - Curva de calibração do manganês obtida
pelo método do persulfato 148

LISTA DE TABELAS

TAB. 1	- Sedimentabilidade das partículas suspensas e coloidais	9
TAB. 2	- Classificação das águas segundo a concentração de CaCO_3	16
TAB. 3	- Características dos microrganismos presentes em águas de abastecimento	20
TAB. 4	- Equações das espécies hidrolisadas de alumínio	46
TAB. 5	- Quantidade de oxidante necessária, estequiometricamente, para oxidação de 1 mg de ferro, ou de manganês	66
TAB. 6	- Características químicas e físicas do permanganato de potássio	69
TAB. 7	- Produtos químicos utilizados nos ensaios de coagulação-floculação	89
TAB. 8	- Etapas do trabalho experimental	90

TAB. 9 - Etapa 1 - Características físicas dos ensaios para determinação dos melhores parâmetros de floculação	93
TAB. 10 - Equipamentos	98
TAB. 11 - Produtos químicos utilizados nos ensaios de coagulação-floculação, nas diversas etapas	99
TAB. 12 - Características físicas dos ensaios de coagulação-floculação em cada uma das etapas	99
TAB. 13 - Aplicação de produtos químicos antes da cal e do sulfato de alumínio	100
TAB. 14 - Características das amostras de água bruta utilizadas durante o estudo	101
TAB. 15 - Valores de concentração de Fe total e absorbância utilizados na obtenção da curva de calibração	107
TAB. 16 - Valores de concentração de Mn e absorbância utilizados na obtenção da curva de calibração	108
TAB. 17 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção dos tempos de detenção e dos gradientes de velocidade mais adequados à floculação. Dados de remoção de turbidez e cor aparente	126

TAB. 18 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção dos tempos de detenção e dos gradientes de velocidade mais adequados à floculação. Dados de remoção de turbidez e cor aparente	127
TAB. 19 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção dos tempos de detenção e dos gradientes de velocidade mais adequados à floculação. Dados de remoção de turbidez e cor aparente	128
TAB. 20 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação	129
TAB. 21 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação	130
TAB. 22 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação	131
TAB. 23 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação	132

- TAB. 24 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação 133
- TAB. 25 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação 134
- TAB. 26 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação 135
- TAB. 27 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação 136
- TAB. 28 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação 137
- TAB. 29 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação 138
- TAB. 30 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação 139

TAB. 31 - Ensaio de coagulação-floculação para determinação da dosagem ótima de coagulante com base nos resultados de remoção de turbidez e cor aparente	140
TAB. 32 - Ensaio de coagulação-floculação para determinação da dosagem ótima de coagulante com base nos resultados de remoção de turbidez e cor aparente	141
TAB. 33 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de ferro, manganês, turbidez e cor aparente	142
TAB. 34 - Ensaio de coagulação-floculação para determinação da dosagem ótima de coagulante com base nos resultados de remoção de turbidez e cor aparente	143
TAB. 35 - Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de ferro, manganês, turbidez e cor aparente, com aplicação prévia de permanganato de potássio	144
TAB. 36 - Resultados de filtração em papel de filtro Whatman 40, das amostras decantadas do ensaio nº 19	145

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å	: angstrom
A	: absorbância
AB	: amostra de água bruta
Al _T	: alumínio total
(aq)	: aquoso
°C	: grau Celsius
C	: número de Camp
C _f	: concentração de ferro
C _m	: concentração de manganês
CETESB	: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
COD	: carbono orgânico dissolvido
cm	: centímetro
C _T	: concentração de equilíbrio das espécies de carbono total
DBO ₅	: demanda bioquímica de oxigênio incubada por 5 dias a 20°C
DLVO	: teoria desenvolvida por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek
EDTA	: ácido etilenodiaminotetra-acético
eq.	: equação
ETAs	: estações de tratamento de água de abastecimento
FIG.	: figura
g	: grama
G	: gradiente de velocidade

(g)	: gasoso
h	: hora
K	: constante de equilíbrio
kg	: quilograma
l	: litro
log	: logaritmo
M	: molaridade
μm	: micrômetro ou micron
μS	: micro Siemens
m	: metro
M	: molar
Me	: íon metálico
meq	: miliequivalente grama
mg	: miligrama
$\text{m}\mu$	: milimicrômetro
min	: minuto
mm	: milímetro
N	: normal
nm	: nanômetro
(p)	: precipitado
p.	: página
PA	: para análise
pC	: potencial de concentração
pH	: potencial hidrogeniônico da água, $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
PIZ	: potencial isoelétrico
PN	: potencial de Nernst
PS	: potencial de Stern
psi	: libra por polegada quadrada
PZ	: potencial Zeta
r	: coeficiente de correlação
REM.	: remanescente
rpm	: rotação por minuto
s	: segundo (unidade de tempo)
SANASA	: Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A
STD	: sólidos totais dissolvidos

T	: tempo de detenção
t	: tonelada
TAB.	: tabela
THM	: trihalometanos
uH	: unidade Hazen
uT	: unidade de turbidez
Vr	: potencial de repulsão
V _s	: velocidade de sedimentação
[]	: concentração molar
...	: quando não se dispuser do dado (em tabelas)
-	: quando, pela natureza do fenômeno, o dado não existir (em tabelas)

RESUMO

Muitas regiões brasileiras apresentam problemas qualitativos em suas águas de abastecimento relacionados à presença de sais de ferro e manganês, decorrentes da dissolução de rochas e minerais, principalmente óxidos, sulfetos, carbonatos e silicatos que contêm esses metais. Compostos de ferro e manganês podem ser encontrados, também, em águas receptoras de determinados despejos industriais.

Altas concentrações de sais de ferro e manganês, nas águas de abastecimento, trazem inconvenientes com a formação de precipitados, tais como a presença de manchas em sanitários, roupas e utensílios domésticos, além de problemas de gosto e odor conferidos à água. Embora esses compostos presentes na forma de insolúveis possam ser removidos com maior facilidade nos processos comumente empregados nas estações de tratamento de água convencionais, a remoção de sais do tipo ferroso e manganoso encontra maiores dificuldades. Diferentes processos para a remoção desses elementos são conhecidos, como, formação de precipitado e filtração, troca iônica, estabilização com polifosfatos, zeólito de manganês, entre outros. O processo de oxidação para formação de precipitado é, normalmente, o mais apropriado, e pode ser realizado através da aeração, ou empregando-se oxidantes químicos como o permanganato de

potássio, cloro, dióxido de cloro, etc.

No desenrolar do presente trabalho, foi desenvolvida uma investigação experimental, com o objetivo de ser estudada a influência do pré-tratamento de águas de mananciais superficiais com o uso do permanganato de potássio, sobre a remoção de ferro, manganês, cor e turbidez, utilizando como coagulante o sulfato de alumínio.

Ensaio de coagulação-floculação foram realizados durante o desenvolvimento da pesquisa, tendo sido estudados os tempos de detenção e os gradientes de velocidade mais adequados para a floculação. Diagramas de coagulação, no mecanismo de coagulação por varredura, para remoção de turbidez e cor aparente, foram construídos e puderam apontar as melhores faixas de operação, em função do valor de pH e concentração de coagulante. Foi detectado que, quando a coagulação é realizada com a dosagem ótima de coagulante e respectivo valor de pH, são obtidas boas remoções de sais de ferro total, o que não aconteceu com os de manganês total. A aplicação de solução de permanganato de potássio mostrou ser uma medida adequada para remoção de sais de manganês até valores próximos da dosagem requerida através das proporções estequiométricas. As remoções de cor aparente e turbidez, no entanto, ficaram prejudicadas.

PALAVRAS-CHAVE: Água-Purificação-Floculação
Água-Purificação-Oxidação
Água-Purificação

1 INTRODUÇÃO

As atividades econômicas e sociais de uma região constituem fatores geradores de transformações no meio ambiente. Neste sentido, a atividade industrial ocupa papel de destaque, pelos seus efeitos diretos, como a geração de poluição e exploração de recursos naturais, ou indiretos, como, a atração de outras indústrias, a alteração da produção rural e concentração populacional. O desenvolvimento desenfreado, sem um planejamento adequado do controle ambiental, tem sido fato preocupante em nossos dias. O aumento progressivo da poluição-contaminação dos cursos d'água, a maioria responsável pelo abastecimento de muitas comunidades, tem sido causa de pesquisas de implantação de novas tecnologias de tratamento, para que seja distribuída água com parâmetros enquadrados nas exigências de potabilidade (DI MATTEO, 1992).

O Município de Campinas é caracterizado por cinco bacias principais, sendo que ao Norte situam-se as dos Rios Jaguari e Atibaia, a Oeste, a do Rio Quilombo, e, ao Sul, as dos Rios Capivari e Capivari Mirim. Por sua posição geográfica, Campinas está situada em duas Unidades Hidrográficas denominadas de Piracicaba e Tietê/Sorocaba. O Município tem uma população de aproximadamente novecentos mil habitantes. O crescimento populacional verificado a

partir da década de 70 deu-se principalmente na região sudoeste, e este fato é de grande importância, uma vez que o abastecimento é feito principalmente através da Captação do Rio Atibaia (com uma capacidade de tratamento da ordem de 3500 l/s), e do Rio Capivari (com capacidade para 400 l/s) (SEMANA DE DEBATES SOBRE RECURSOS HÍDRICOS E MEIO AMBIENTE, 1992).

Devido à grande importância do Rio Atibaia para Campinas e região, escolheu-se esse manancial para ter suas águas investigadas experimentalmente, e compor o presente trabalho.

Segundo DERÍSIO (1987), o Rio Atibaia apresentava, em dezembro de 1985, um potencial de carga orgânica de origem industrial de 57,1 t DBO₅/dia e um residual de 16,4 t DBO₅/dia. Carga potencial é o volume total de material poluente produzido pelas atividades humanas, enquanto que, a carga residual refere-se ao volume de material poluente produzido, que não é retido pelos sistemas de tratamento, ou seja, que é lançado no meio ambiente.

O grande volume de despejo sem nenhum tratamento feito nesse rio é, no mínimo, preocupante, e demonstra que não houve planejamento no desenvolvimento da região. Com a perda de qualidade das águas dos mananciais, o tratamento dessas águas para abastecimento torna-se mais caro e difícil, devido ao aumento do consumo dos produtos químicos utilizados nas estações de tratamento de água e, muitas vezes, devido à necessidade de usar tecnologias não convencionais para se produzir água potável.

Estações de tratamento de água estão, atualmente, passando a monitorar a formação de trihalometanos e investigando métodos para reduzir a concentração dos mesmos, de modo a atender os padrões de potabilidade da água (COLTHURST & SINGER, 1982). Essas estações de tratamento de água, que os autores fazem referência, se localizam no exterior. Segundo eles, tem sido sugerido, como uma possível

medida de controle dos trihalometanos (THM), a substituição do cloro no início do tratamento, por um outro oxidante.

MYERS (1990) explica que a mudança do ponto de cloração, a adição de permanganato de potássio na água bruta, e a otimização do processo de coagulação, para a remoção dos precursores de THM, produzem água que respeita o atual valor máximo permissível.

O permanganato de potássio, além de remover os precursores de THM, devido à sua capacidade oxidante, é utilizado para remover ferro e manganês das águas.

Segundo BENEFIELD et al. (1982), a maioria dos métodos em uso, para a remoção de ferro e manganês das águas, consiste na oxidação de ferro(II) e manganês(II), solúveis, para ferro(III) e manganês(IV), insolúveis. Os agentes oxidantes mais comuns, citados pelos autores, são: oxigênio, cloro e permanganato de potássio. Esta última substância, foi escolhida para ser utilizada na investigação experimental do presente trabalho. A água bruta do Rio Atibaia foi pré-tratada com a mesma, passando em seguida pelos processos de coagulação-floculação, empregando-se o sulfato de alumínio como coagulante. Foi detectada sua influência em termos de remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês.

2 OBJETIVO

Estudar a influência do pré-tratamento de águas de mananciais superficiais com o uso de permanganato de potássio, sobre a remoção de ferro, manganês, cor e turbidez, utilizando como coagulante o sulfato de alumínio.

3 REVISÃO DE LITERATURA

A produção de água com qualidade para consumo humano foi enfatizada há dois milênios antes de Cristo. Inscrições egípcias e em sânscrito, citando fatos e tradições na área médica, são os registros mais antigos sobre a questão da qualidade da água. O "Susruta Samhita", um contexto do saber na área médica datando de 2000 AC (mas não registrado em manuscritos até 400 DC) menciona: "Água impura deveria ser purificada através da fervura pelo fogo, ou ser aquecida no Sol, ou pela introdução de um ferro incandescente, ou ainda pela filtração em meio de areia e pedregulho e então mantida em local fresco" (FICEK, 1978).

Apesar dos diversos métodos, utilizados ou propostos para melhorar a qualidade da água, não terem sido fruto de trabalhos científicos, eles conduziram aos modernos métodos atualmente empregados nas estações de tratamento de água de abastecimento (ETAs) (FICEK, 1978).

A qualidade da água bruta pode ser afetada por inúmeros fatores e, nem sempre, os métodos utilizados nas ETAs convencionais (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) e os produtos comumente empregados (cal para correção de pH, e coagulante) são capazes de resolver todos os problemas, incluindo os relacionados aos altos níveis de ferro e manganês encontrados em determinados mananciais.

No trabalho apresentado por CURRY & REYNOLDS em 1983, é relatado que as concentrações de ferro e manganês em águas subterrâneas podem atingir valores de até 12,8 e 1,2 mg/l, respectivamente.

Segundo FICEK (1978), o processo de aplicação do permanganato de potássio, como um tratamento químico para remover gosto e odor e oxidar ferro e manganês, pode ser incorporado em estações que estão sendo projetadas e, com baixo custo, implantado em sistemas de tratamento existentes.

3.1 Coagulação-floculação

Segundo DI BERNARDO (1992), a coagulação consiste na ação conjunta de dois fenômenos: formação das espécies do coagulante e transporte para permitir contato entre as mesmas e partículas suspensas e em estado coloidal (e outras substâncias) presentes na água bruta. Enquanto a formação das espécies do coagulante é um processo químico, que depende, principalmente, do valor de pH resultante, o transporte é, essencialmente, um fenômeno físico, realizado pela difusão e movimento do fluido e controlado por características físicas e químicas do meio. A coagulação depende, portanto, das características da água bruta, tais como turbidez, cor verdadeira, pH, alcalinidade, temperatura, sólidos totais dissolvidos, força iônica, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas em suspensão e estado coloidal, potencial Zeta, qualidade microbiológica, presença de metais e da intensidade da agitação. Ainda, segundo esse autor, a floculação é essencialmente um fenômeno físico, e depende da temperatura da água e das condições de intensidade e período de agitação promovida.

3.1.1 Características das águas

DI BERNARDO (1992) lembra que as características da água bruta não devem ser consideradas separadamente, porém, algumas são mais importantes na definição da tecnologia de tratamento.

As características da água bruta destacadas são: turbidez e número de partículas; cor; alcalinidade, acidez e pH; dureza; sólidos totais e condutividade; temperatura; características microbiológicas; e, metais.

3.1.1.1 Turbidez e número de partículas

A turbidez é definida como a redução da transparência de uma amostra devido à presença de material em suspensão (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB, 1978).

Segundo PEREZ et al. (1984) e DI BERNARDO (1992), a turbidez presente nas águas superficiais é devida, principalmente, à presença de partículas em estado coloidal (argilas), em suspensão (silte), matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, plâncton e outros organismos microscópicos.

Segundo SAWYER & McCARTY (1978), a turbidez pode ser causada por uma grande variedade de materiais suspensos, os quais variam de tamanho, desde dispersões coloidais a dispersões grosseiras, dependendo do grau de turbulência. Em lagos ou outras águas sob condições relativamente tranquilas, a maior parte da turbidez será devida a dispersões coloidais e extremamente finas. Em rios sob condições turbulentas, a maior parte da turbidez será devida a dispersões relativamente grosseiras.

DI BERNARDO (1992) admite que solução pode ser resultado de uma dispersão de partículas muito pequenas ou de substâncias orgânicas dissolvidas na água. No primeiro

caso, tem-se uma dispersão coloidal, em que as partículas presentes apresentam velocidade de sedimentação muito pequena, da ordem de $1,5 \times 10^{-6}$ a $1,5 \times 10^{-9}$ mm/s. No segundo caso, o de substâncias orgânicas dissolvidas, trata-se de uma solução, onde as moléculas de substâncias húmicas são responsáveis pela cor verdadeira das águas naturais. Segundo esse autor, a distinção entre dispersão coloidal e suspensão é arbitrária, porém, tem sido adotado o tamanho de uma esfera com diâmetro de $1 \mu\text{m}$, como valor de referência.

A FIG. 1 apresenta a distribuição de tamanhos das partículas normalmente presentes em águas de escoamento superficial.

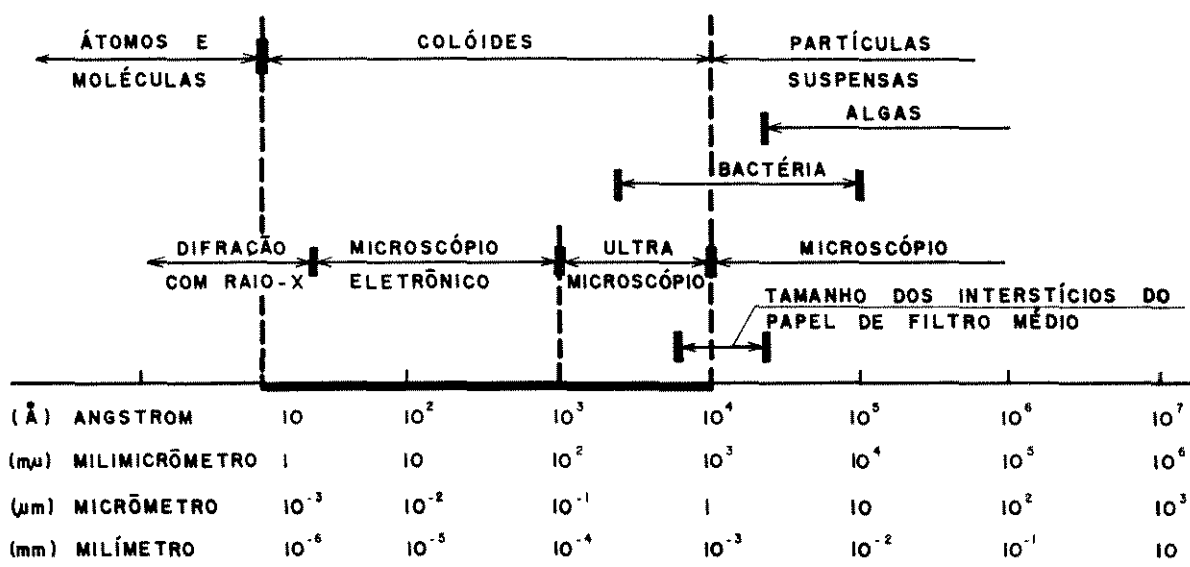


FIGURA 1 - Distribuição de tamanhos das partículas presentes em águas naturais.

FONTE - PEREZ et al., 1984. p.5. (Adaptado).

Para que se tenha uma idéia da sedimentabilidade das partículas presentes nas águas naturais, é apresentada a TAB. 1, em que se tem, para diferentes tamanhos, a velocidade de sedimentação calculada para uma temperatura de 20°C e massa específica de 2650 kg/m^3 .

TABELA 1

Sedimentabilidade das partículas suspensas e coloidais

TAMANHO DA PARTÍCULA (μm)	TIPO	VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO (mm/s)
100	areia fina	$7,9 \times 10^0$
10	silte	$1,5 \times 10^{-1}$
1	bactéria	$1,5 \times 10^{-3}$
0,1	colóide	$1,5 \times 10^{-5}$
0,01	colóide	$1,5 \times 10^{-6}$

FONTE - DI BERNARDO, 1993. p.23.

A FIG. 2 traz a variação do número de partículas, em função do seu respectivo tamanho, existentes em água bruta e em água filtrada. Embora pouco alterado o valor de turbidez, pode-se observar que há uma considerável alteração no número e nos tamanhos das partículas. Como lembra DI BERNARDO (1993), esta é a razão pela qual é difícil comparar águas de diferentes mananciais, se, somente o parâmetro turbidez, for usado como referência.

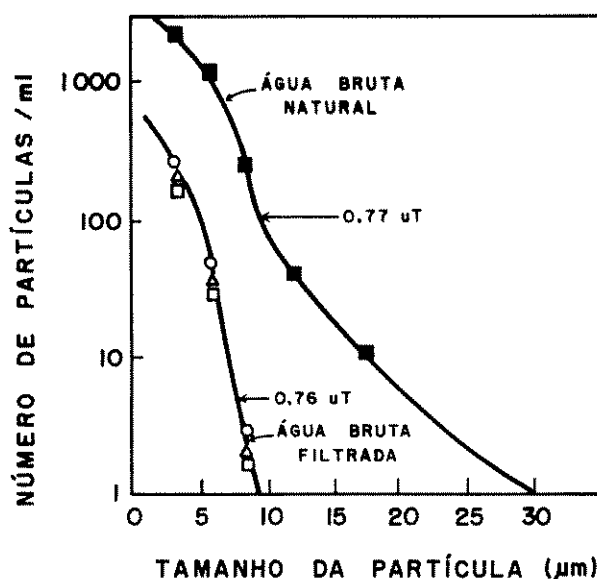


FIGURA 2 - Efeito da filtração de água bruta em areia.

FONTE - DI BERNARDO, 1993. p.25. (Adaptado).

DI BERNARDO (1992) afirma que a coagulação é muito afetada pela superfície específica das partículas presentes na água. Devido a isso, tem reforçado a necessidade de que, além da turbidez, deve ser monitorado o número de partículas, bem como sua distribuição granulométrica.

Os organismos patogênicos, em águas turvas, podem ser envolvidos pelo material em suspensão e protegidos da ação do desinfetante. Para que a desinfecção seja efetiva, deve haver contato entre o agente desinfetante e os organismos (SAWYER & McCARTY, 1978). Segundo DI BERNARDO (1992), em geral, a produção de água filtrada com turbidez baixa é um indicador da provável ausência da maior parte dos microrganismos patogênicos, especialmente quando a turbidez é inferior a valores da ordem de 1 uT.

3.1.1.2 Cor

A cor na água pode ser devida à presença de íons metálicos, principalmente ferro e manganês, de plâncton, de algas, de húmus, de ligninas e produtos de sua decomposição (taninos, ácidos húmicos) e efluentes industriais (CETESB, 1978).

A CETESB (1978) define, cor aparente, como a cor conferida à amostra não só pelas substâncias dissolvidas, mas também pelas substâncias coloidais em suspensão. Ainda, segundo a CETESB, cor real ou cor verdadeira (denominação mais usual) é a cor da amostra da qual se removeram as substâncias em suspensão, causadoras de turbidez.

Segundo PEREZ et al. (1984) e DI BERNARDO (1992), os principais constituintes da cor verdadeira nas águas são os compostos orgânicos naturais, resultantes da degradação de plantas e animais em decomposição, denominados substâncias húmicas, que englobam os ácidos húmicos, fúlvicos e himatomelânicos. PEREZ et al. (1984) afirmam, também, que a cor existente nas águas não provém unicamente da

decomposição de produtos naturais, mas também de hidróxidos metálicos, como ferro e manganês.

De acordo com EDWARDS & AMIRTHARAJAH (1985), compostos orgânicos, na forma de substâncias húmicas, são indesejáveis nas águas naturais por diversas razões, variando de problemas estéticos, à condição de serem precursores dos potencialmente carcinogênicos trihalometanos. Segundo DI BERNARDO (1992), esses compostos orgânicos são precursores da formação de trihalometanos (THM), quando a desinfecção se faz através do uso do cloro livre.

Segundo EDWARDS & AMIRTHARAJAH (1985) e DI BERNARDO (1993), as substâncias húmicas são constituídas de uma mistura de compostos de natureza química diversa, como ácidos amorfos, predominantemente aromáticos e hidrofílicos, com cadeias de peso molecular entre 10^4 a 10^5 .

DI BERNARDO (1993) discute como a cor verdadeira é influenciada em função da variação do pH. Segundo o autor, as dimensões das moléculas de substâncias húmicas variam com o pH e grau de polimerização (entre 3,5 e 10 nm), de modo que a cor medida depende do pH da amostra. A FIG. 3 fornece resultados de dados em condições de permitir essa discussão, na qual se tem a variação da cor verdadeira em função da absorbância, medida em espectrofotômetro. Nota-se que, quanto menor o pH, maior resulta o valor da cor.

EDWARDS & AMIRTHARAJAH (1985) classificam, de um modo geral, as substâncias húmicas em três principais frações, baseados em suas solubilidades: (1) ácidos húmicos, os quais são solúveis em meio alcalino mas insolúveis em meio ácido; (2) ácidos fúlvicos, que são solúveis em meios alcalinos e ácidos; e, (3) huminas, as quais são insolúveis em ambos os meios. Segundo DI BERNARDO (1992), há mais uma fração, os ácidos himatomelânicos, solúveis em meio alcalino e em álcool, mas insolúveis em ácidos. Ainda, segundo esse autor, as huminas são resíduos resultantes da separação das

frações anteriores. De acordo com DI BERNARDO (1992), a análise das substâncias húmicas por espectroscopia revela que tais compostos podem apresentar grupos funcionais carboxílicos, fenólicos, alcoólicos, quenônios, metoxílicos, carbonílicos, etc., e vários grupos aromáticos.

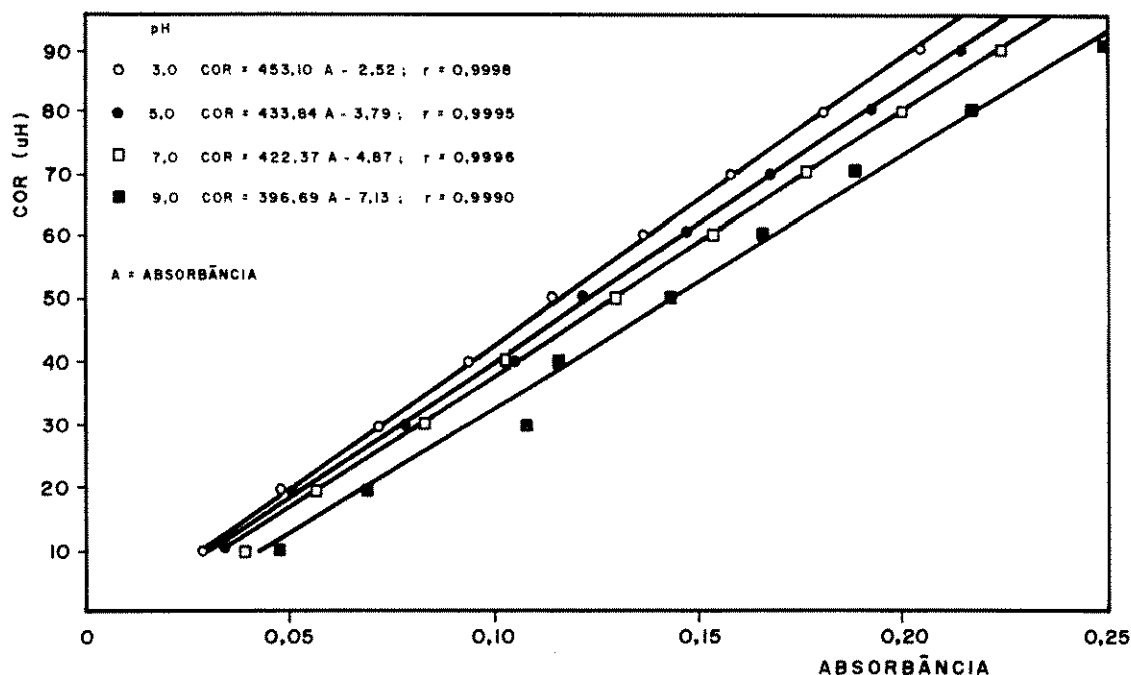


FIGURA 3 - Variação da cor verdadeira em função de valores de absorbância e de pH.

FONTE - DI BERNARDO, 1993. p.27. (Adaptado).

3.1.1.3 Alcalinidade, acidez e pH

A alcalinidade pode ser entendida como a capacidade da água em neutralizar ácidos, enquanto que a acidez pode ser definida como a capacidade da água em neutralizar bases (BENEFIELD et al., 1982 e DI BERNARDO, 1992).

Segundo SAWYER & McCARTY (1978), a alcalinidade das águas naturais é devida principalmente aos sais de ácidos fracos, além de bases fracas e fortes poderem também contribuir. Segundo esses autores, os bicarbonatos representam a principal forma de alcalinidade presente, em

função das altas taxas de formação desses elementos, através da reação do gás carbônico com os carbonatos presentes no solo, como mostrado na eq. (1):



De acordo com BENEFIELD et al. (1982), a acidez é devida à presença de ácidos fortes e fracos ou sais de ácidos fracos. Segundo BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO (1992) a alcalinidade e a acidez de soluções aquosas são devidas, principalmente, ao sistema do ácido carbônico (H_2CO_3), que é um ácido diprótico fraco. Esta particularidade faz com que o sistema do ácido carbônico tenha três pontos de equivalência (A, B e C), como é mostrado através do esquema da FIG. 4.

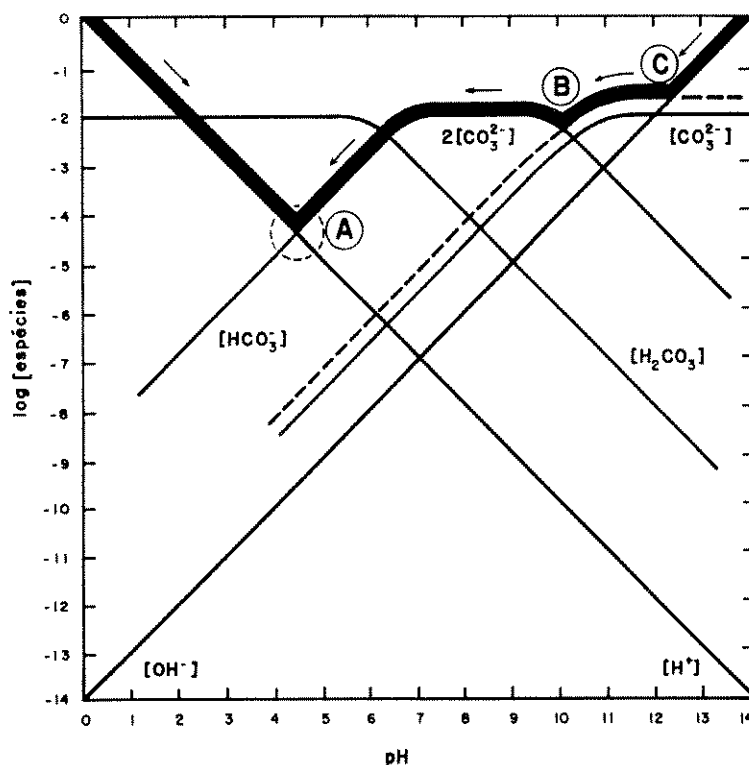
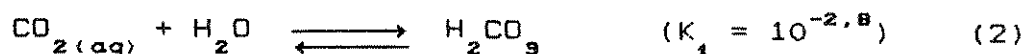


FIGURA 4 - Diagrama de equilíbrio para uma solução de H_2CO_3 10^{-2} Molar.

FONTE - BENEFIELD et al., 1982. p.72. (Adaptado).

As principais reações apresentadas pelos autores, para temperatura igual a 25°C, são mostradas através das equações de (2) a (4):



DI BERNARDO (1993) e NOUR (1993) esclarecem que, sendo a alcalinidade das águas naturais provocada por bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos, poderão ocorrer somente três casos de alcalinidade:

- a) pH entre 12,3 e 9,4: alcalinidade de hidróxidos e carbonatos;
- b) pH entre 9,4 e 8,3: alcalinidade de carbonatos e bicarbonatos; e,
- c) pH entre 8,3 e 4,5: alcalinidade de bicarbonatos, somente.

DI BERNARDO (1993) afirma que a alcalinidade é importantíssima, pois influi consideravelmente na coagulação química. Segundo AMIRTHARAJAH (1989a) e DI BERNARDO (1992), o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, quando em solução aquosa, liberam prótons e formam diferentes espécies hidrolisadas, cuja concentração é função do valor de pH. Segundo esses autores, o mecanismo de coagulação depende da espécie formada e respectivo valor de pH. De acordo com DI BERNARDO (1992), se o processo de tratamento for o chamado convencional, com sedimentação precedendo a filtração, é necessário que haja formação e produção do precipitado de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_{3(p)}$, ou de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(p)}$, que ocorrem em condições particulares da combinação: dosagem do

coagulante x pH resultante. Segundo DI BERNARDO (1993), se a alcalinidade da água for baixa, a coagulação eficiente poderá acontecer com a adição de uma substância alcalinizante para ajuste do pH, mas, se a alcalinidade e o pH forem relativamente altos, é provável que o sulfato de alumínio não seja o mais adequado. DI BERNARDO (1992) esclarece que, nessas condições, a utilização do cloreto férrico é a opção mais apropriada, uma vez que a formação do precipitado $\text{Fe(OH)}_{3(p)}$ ocorre em valores de pH mais elevados.

3.1.1.4 Dureza

A dureza é uma característica da água de precipitar sabão (CETESB, 1978).

Segundo SAWYER & McCARTY (1978), a dureza é causada por cátions metálicos divalentes. Certos íons são capazes de reagir com sabão e formar precipitados, e, com certos ânions presentes na água, formando incrustações. Os principais causadores de dureza são os íons de cálcio, magnésio, estrôncio, ferro e manganês. De acordo com a CETESB (1978), cálcio e magnésio, porém, são os íons que ocorrem em concentrações mais significativas. Devido a isso, a dureza é medida pela concentração total desses íons presentes, e expressa na forma de carbonato de cálcio. São, também, causadores da dureza os bicarbonatos, os sulfatos, os cloretos, os nitratos e os silicatos. Segundo NOUR (1993), esses íons provêm da erosão do solo e das formações rochosas. De acordo com o grau de dureza, as águas são normalmente classificadas em moles, moderadamente duras, duras e muito duras. Os dados de concentração de dureza, em CaCO_3 , presentes na TAB. 2, indicam as faixas de classificação usualmente utilizadas.

TABELA 2

Classificação das águas segundo a concentração de CaCO_3

Água	Concentração de CaCO_3 (mg/l)
Mole (normal)	0 - 60
Moderadamente dura	61 - 120
Dura	121 - 180
Muito dura	> 180

FONTE - NOUR, 1993. p.12.

A sensibilidade do consumidor para com a concentração da dureza na água está freqüentemente associada ao nível com o qual está acostumado (NOUR, 1993). Segundo o autor, a retirada ou redução da dureza, em águas para uso em geral, pode ser feita, através de processos químicos simples com a utilização de cal e soda, ou, através de processos mais complexos que envolvem o emprego de zeólitos. O autor lembra que a existência de um certo valor de dureza em carbonatos é desejável para se evitar a corrosão em dutos de aço ou ferro, sem que seja necessário adicionar soluções de substâncias alcalinas para esse fim.

3.1.1.5 Sólidos totais e condutividade

De acordo com DI BERNARDO (1992), o teor de sólidos totais dissolvidos (STD) pode representar, indiretamente, a medida dos íons em solução.

A condutividade, segundo a CETESB (1978), é definida como a propriedade de um sistema aquoso, contendo íons em solução, de conduzir corrente elétrica. Segundo a CETESB (1978), a condutividade varia com a concentração total de substâncias ionizadas na água, com a temperatura, com a mobilidade dos íons, com a valência dos íons e com as concentrações real e relativa de cada espécie de íons.

Segundo DI BERNARDO (1993), para valores elevados de STD, há aumento da solubilidade dos precipitados de alumínio e ferro, influenciando, deste modo, a cinética da coagulação. Também, são afetadas a formação e a precipitação do carbonato de cálcio, favorecendo a corrosão, quando a precipitação não ocorre. A força iônica da solução está também relacionada com o teor de STD, devido à presença de outros íons tais como: sódio, magnésio, cloreto, sulfato, bicarbonato e carbonatos. Segundo esse autor, para águas que apresentam valores de força iônica muito diferentes, as características da coagulação química certamente serão diferentes, mesmo que os demais parâmetros, característicos de qualidade, sejam iguais.

3.1.1.6 Temperatura

O efeito da temperatura é mais significativo no processo de coagulação em regiões de clima frio, onde a temperatura de congelamento é alcançada (PEREZ et al., 1984). Segundo eles, à medida que a temperatura da água se aproxima de 0°C, a remoção de turbidez é dificultada, não explicitando as razões específicas deste comportamento.

MORRIS & KNOCKE (1984), em seu trabalho de pesquisa, constataram que temperaturas extremamente baixas, com valores próximos a 1°C, influem negativamente nos processos de coagulação, provocando redução da eficiência na remoção da turbidez, quando íons metálicos são utilizados como coagulantes. Verificaram que a temperatura teve maior impacto nos ensaios de coagulação, que utilizaram o sulfato de alumínio como coagulante. Quando o coagulante utilizado foi o cloreto férrico, os efeitos da temperatura foram menos severos, apesar de ainda significativos. A eficiência de remoção de turbidez, com este coagulante, foi 25% maior. Segundo os autores, as condições de baixa temperatura não inibiram a taxa de precipitação dos hidróxidos de alumínio e

de ferro. Os autores também observaram que os flocos formados sob condições de baixa temperatura foram, freqüentemente, menores do que aqueles formados durante o processo de coagulação sob condições de temperatura ambiente (20°C).

Segundo PEREZ et al. (1984), a viscosidade da água aumenta com a diminuição da temperatura, e, como a viscosidade é inversamente proporcional à agitação pericínética das partículas (movimento Browniano), o fenômeno de aglomeração também diminui. As partículas com tamanho inferior a um micron necessitam da agitação pericínética para o início da aglomeração. Antes das partículas atingirem o diâmetro de um micron, a floculação ortocinética (agitação exterior da massa de água) é totalmente ineficiente. Como em condições de baixas temperaturas (próximas do congelamento) o fenômeno de transporte praticamente se anula, ocorre redução da remoção, porque a floculação ortocinética sozinha não é capaz de conseguir a aglomeração das partículas pequenas.

3.1.1.7 Características microbiológicas

A presença de microrganismos nas fontes de abastecimento pode causar problemas de saúde pública (DI BERNARDO, 1992). Segundo BRANCO (1978), microrganismos parasitas, tais como bactérias, vírus, protozoários e vermes, podem tornar a água imprópria para o consumo. A cólera, a febre tifóide, a disenteria, a febre paratifóide, a hepatite infecciosa, a poliomielite e outras doenças podem ser transmitidas através da água.

BRANCO (1978) explicita que não apenas os microrganismos patogênicos necessitam controle em águas destinadas ao abastecimento público. Igualmente, muitas espécies de microrganismos aquáticos de vida livre, como as algas, devem ser combatidas a fim de que não prejudiquem as

características de potabilidade. As interferências causadas por determinados microrganismos nas águas de mananciais podem ser diretas e indiretas. As diretas podem ser devidas às substâncias com propriedades organolépticas, ou mesmo tóxicas, que podem ser liberadas na água, ou ainda, ao aumento de turbidez produzido pela sua presença em grande número. Já as interferências indiretas podem ser devidas às dificuldades que esses microrganismos possam causar ao sistema de tratamento, prejudicando a filtração, a coagulação e, também, a sedimentação.

De acordo com DI BERNARDO (1992), a coagulação pode ser afetada pela carga negativa dos microrganismos presentes na água, bem como pelo seu tamanho, principalmente, quando é empregado um polímero catiônico como coagulante primário, como ocorre em sistemas de filtração direta. Segundo o autor, qualquer que seja a tecnologia de tratamento que requeira a coagulação prévia, a remoção de microrganismos está inteiramente relacionada com a eficiência do processo de coagulação.

A TAB. 3 apresenta alguns dados característicos dos principais microrganismos presentes em águas de abastecimento, que afetam o desempenho dos sistemas de tratamento.

Segundo DI BERNARDO (1992) a técnica da pré-desinfecção da água bruta, com dióxido de cloro ou ozônio, tem sido atualmente empregada em águas de mananciais, que contêm precursores de trihalometanos e grau relativamente elevado de contaminação microbiológica. O autor lembra que o ozônio, por ser um oxidante muito poderoso, tem sido empregado em alguns casos não somente como pré-desinfetante, mas também, como auxiliar de coagulação. A matéria orgânica, que se encontra adsorvida na superfície das partículas coloidais, é oxidada, reduzindo com isso a dosagem do coagulante no processo de tratamento, além de inativar porcentagem elevada de microrganismos.

TABELA 3

Características dos microrganismos presentes em águas de abastecimento

ORGANISMO	TAMANHO (Å)	CARGA DA SUPERFÍCIE	FORMATO	ESTADO	FORMA RE- SISTENTE
Vírus	10^2-10^9	Negativa	Variável	Parasita	-
Bactéria	10^2-10^5	Negativa	Bastão Cocus Espiralada Vibrião	Vida livre Parasita	Esporo Cisto
Alga Azul- Verde	10^4	Negativa	Cocus Filamento	Vida livre Simbiótica	Cisto
Alga Verde	10^4-10^6	Negativa	Colóide	Vida livre Simbiótica	Esporo Cisto
Protozoá- rio	10^4-10^6	Negativa	Variável	Vida livre Parasita	Cisto
Fungo	10^4-10^6	Negativa	Filamento Cocus	Vida livre Parasita	Esporo
Helmineto	10^4-10^9	Negativa	Variável	Vida livre Parasita	Ovo

FONTE - DI BERNARDO, 1992. p.14. (Adaptado).

3.1.1.8 Metais

A presença de ferro e manganês em águas superficiais é devida à interação da água com o solo, enquanto que, em muitos casos, metais como o níquel, o zinco, o cromo, o mercúrio, o cádmio, o cobre, o estanho, o chumbo, etc., surgem nas fontes de abastecimento através de despejos líquidos industriais e atividades agrícolas (DI BERNARDO, 1992). Em seu livro de 1993, DI BERNARDO explicita que o ferro solúvel está associado a bicarbonatos e cloretos. Segundo o autor, a presença do ferro não causa problemas no ser humano, porém, quando oxidado, traz inconvenientes sérios, com formação do precipitado, provocando manchas em

sanitários e roupas, e favorecendo o crescimento da bactéria *Chrenotrix*, que pode obstruir tubulações, e dar gosto e odor às águas. O manganês apresenta problemas semelhantes aos do ferro, porém, é de mais difícil remoção, pois a formação do precipitado (MnO_2) ocorre para valores de pH relativamente altos (geralmente maior que 8), o que poderá dificultar a coagulação.

De acordo com FICEK (1978), o processo mais efetivo para a remoção de compostos de ferro e manganês solúveis é o de oxidação. DI BERNARDO (1992) cita o uso de oxidantes, como o cloro livre, dióxido de cloro ou ozônio, para auxiliar na remoção dos diversos metais. KNOCKE et al. (1987), relatam que a oxidação pode, normalmente, ser realizada por processo de aeração, ou cloração, ou com o uso de permanganato de potássio.

DI BERNARDO (1992) explica que no caso do manganês, tem sido necessário um pH superior a 8 quando o cloro livre é utilizado, enquanto que, com o ozônio, há indícios de que, com pH na faixa de 6,5 a 7,5, é possível formar o precipitado MnO_2 , sem afetar a coagulação com o sulfato de alumínio ou o cloreto férrico.

3.1.2 Propriedades das partículas coloidais e moléculas

As características físicas, químicas e biológicas das águas naturais, como as apresentadas no item 3.1.1, influem no processo da coagulação química. Segundo DI BERNARDO (1993), embora as características físicas da água tenham importância relativamente pequena do ponto de vista sanitário, elas podem ser determinantes na escolha da tecnologia de tratamento. No seu trabalho de 1992, o autor considera a turbidez e a cor verdadeira como as principais impurezas que definem as características da coagulação.

Devido à grande importância dessas características da água, foi feita uma revisão sobre a origem das cargas das

partículas e a estabilidade dos colóides.

3.1.2.1 Origem das cargas das partículas

3.1.2.1.1 Substâncias húmicas

Sob as condições do pH da maioria das águas naturais, matérias húmicas ocorrem como macromoléculas carregadas negativamente. A carga negativa resulta da presença de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos (EDWARDS & AMIRTHARAJAH, 1985). Segundo os autores, do mesmo modo que o pH é aumentado, a estabilidade aumenta devido à dissociação dos grupos funcionais, o que resulta em um aumento no número de cargas negativas presentes em solução.

De acordo com SNOEYINK & JENKINS (1980) e DI BERNARDO (1992), as substâncias húmicas têm facilidade de se combinar com metais, embora a natureza da associação seja uma questão ainda não totalmente resolvida. Segundo os mesmos autores, duas formas de ligação parecem ser as mais importantes: (1) formação de complexos ou quelatos entre os grupos funcionais das substâncias húmicas e os metais; e, (2) uma associação entre as substâncias húmicas e uma partícula coloidal de um hidróxido metálico, provavelmente, pela adsorção das mesmas à superfície da partícula. Dessa forma, é promovida a estabilização das partículas em suspensão, dificultando, assim, a coagulação e a sedimentação. A ocorrência de uma ou de outra forma de associação entre substâncias húmicas e compostos metálicos depende do estado inicial da matéria húmica e do metal, e, de suas concentrações absolutas e relativas.

SNOEYINK & JENKINS (1980) e DI BERNARDO (1992) citaram em seus trabalhos que a natureza dos complexos formados entre substâncias húmicas e os metais não é completamente conhecida. Os autores explicam que, com o bloqueio de vários grupos funcionais das substâncias húmicas

e exposição subsequente das espécies modificadas na presença dos metais em solução, é possível se ter uma idéia dos principais grupos funcionais que ocorrem na complexação. Por exemplo, em um valor pH de 3,5, aproximadamente 75% de Fe(III), 66% de Al(III) e 50% de Cu(II) reagem simultaneamente com os grupos carboxílicos e fenólicos. Ainda segundo os autores, aparentemente, os grupos alcoólicos não estão envolvidos na formação dos complexos metálicos.

3.1.2.1.2 Partículas coloidais

Segundo PEREZ et al. (1984), as propriedades eletrocinéticas dos colóides demonstram que estes têm carga elétrica, geralmente negativa, que pode originar-se de várias maneiras: (1) espécies iônicas derivadas de moléculas tais como ácido acético; (2) adsorção de íons da solução; e, (3) imperfeições na estrutura do cristal.

BENEFIELD et al. (1982) explicam que o sinal da carga (positivo ou negativo) e a sua intensidade dependem da natureza do material coloidal. Segundo esses autores, uma vez que cargas de mesmo sinal se repelem, colóides similarmente carregados são mantidos separados uns dos outros pelas suas cargas elétricas e, desse modo, são impedidos de se agregar em partículas maiores. Os autores explicam, ainda, que a carga elétrica é o principal fator responsável pela estabilidade coloidal.

BENEFIELD et al. (1982) e PEREZ et al. (1984) explicitam que os colóides hidrófobos (que repelem a água) incluem substâncias como argilas e óxidos metálicos e, os colóides hidrófilos (que apresentam afinidade com a água) abrangem substâncias como proteínas, ácidos nucleicos, sabões, detergentes sintéticos e outras macromoléculas.

PEREZ et al. (1984) lembram que o qualitativo "hidrófobo" é um termo impróprio, visto que, se uma

substância repele completamente um meio potencial de dispersão, não poderia sequer ser molhada e, tampouco, haveria dispersão. Segundo DI BERNARDO (1993), os colóides hidrófobos não repelem completamente a água, pois uma película de água é adsorvida na superfície dos mesmos. Em seu trabalho de 1992, o autor salienta que, nos sistemas coloidais hidrófobos, as propriedades das superfícies das partículas são muito importantes, principalmente nas águas naturais, que podem apresentar diferentes tipos de argila, como a caulinita, a montmorilonita e a illita. Essas argilas possuem como principais elementos constituintes o alumínio, o silício, o magnésio, o potássio, o oxigênio e o hidrogênio, combinados conforme o tipo de argila.

De acordo com BENEFIELD et al. (1982), a carga elétrica dos colóides pode ser decorrente de:

- a) Imperfeições na estrutura do cristal: em certos casos, a carga da partícula coloidal é consequência de uma substituição dentro da estrutura isomórfica do cristal. Como exemplo desse tipo de imperfeição, pode ser mencionado o caso do tetraedro SiO_2 , no qual um átomo de silício (+4) é substituído por um átomo de alumínio (+3), resultando em uma carga negativa na partícula;
- b) Adsorção de íons na superfície da partícula: muitas partículas coloidais adquirem carga como resultado da adsorção preferencial de íons positivos ou negativos em suas superfícies. Partículas coloidais em meio aquoso geralmente adsorvem ânions e adquirem carga negativa;
- c) Dissolução de íons: certas substâncias coloidais adquirem carga elétrica, se íons opostamente carregados, dos quais essas substâncias são compostas, não se dissolvem igualmente; e,
- d) Ionização de posições da superfície: muitas partículas coloidais adquirem carga elétrica através da ionização de grupos funcionais presentes em sua superfície.

3.1.2.2 Estabilidade dos colóides

3.1.2.2.1 Configuração da dupla camada elétrica

Segundo BENEFIELD et al. (1982) e PEREZ et al. (1984), apesar de os colóides hidrófobos terem carga, uma dispersão coloidal não apresenta carga elétrica "líquida". Os autores explicam que para a neutralidade elétrica existir, a carga da partícula coloidal deve ser equilibrada por íons de carga oposta presentes na fase aquosa. De acordo com esses autores e DI BERNARDO (1992), a dupla camada elétrica é constituída das cargas das superfícies coloidais e dos íons de carga oposta, que se acumulam na vizinhança dessas partículas.

PEREZ et al. (1984) e DI BERNARDO (1992) explicam que os íons de carga contrária à da superfície coloidal são atraídos por força eletrostática e, devido à difusão térmica, tendem se distribuir através da dispersão. De acordo com DI BERNARDO (1992), a dupla camada apresenta concentração mais elevada de íons positivos próximos à superfície negativa do colóide, e diminui com o aumento da distância, a partir da superfície da partícula.

Helmholtz, citado por BENEFIELD et al. (1982) e por DI BERNARDO (1992), foi o primeiro pesquisador a propor o conceito de dupla camada elétrica que, mais tarde, foi refinado por GOUY (1910), CHAPMAN (1913), e STERN (1924), de acordo com os mesmos autores.

DI BERNARDO (1992) afirma que na eletroquímica interfacial, é comum definir três potenciais elétricos: potencial de Nernst (PN), potencial de Stern (PS) e potencial Zeta (PZ).

Segundo BENEFIELD et al. (1982), o modelo proposto por Stern (1924) pode ser usado para descrever a distribuição do potencial elétrico na vizinhança da partícula coloidal. Um esquema da superfície de uma

partícula coloidal, com a distribuição de cargas segundo o modelo proposto por Stern, é mostrado na FIG. 5.

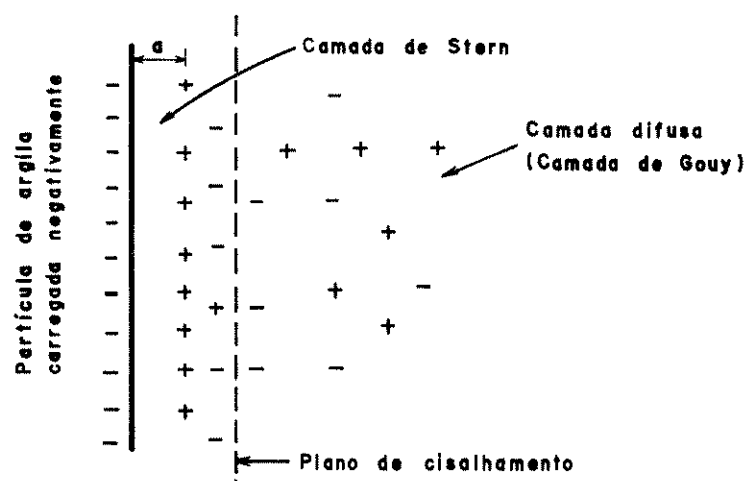


FIGURA 5 - Distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula coloidal segundo o modelo de Stern.

FONTE - BENEFIELD et al, 1982. p.196. (Adaptado).

De acordo BENEFIELD et al. (1982), o potencial elétrico, criado pela carga da superfície da partícula presente na água, atrai íons de carga contrária para próximo da mesma. Esses autores e DI BERNARDO (1992) citam que o potencial elétrico varia com a distância a partir da superfície do colóide, onde é máximo e denominado potencial de Nernst. Segundo STERN (1924), citado por esses autores, existe uma distância mínima (a), entre a superfície do colóide e os íons de carga contrária, que depende da concentração desses íons, onde o potencial de Nernst (PN) decresce linearmente até um valor conhecido como potencial de Stern (PS). A partir da distância (a), o potencial elétrico diminui exponencialmente com a distância, passando por uma região onde se tem o potencial Zeta (PZ). DI BERNARDO (1993) explica que o conceito desse potencial está associado à aplicação da diferença de potencial em uma amostra de água contendo colóides negativos, de tal forma que uma certa porção do meio, em torno da partícula, caminha

junto com esta ao eletrodo positivo, caracterizando o plano de cisalhamento.

Na FIG. 6 é mostrado esquema da distribuição do potencial na dupla camada elétrica.

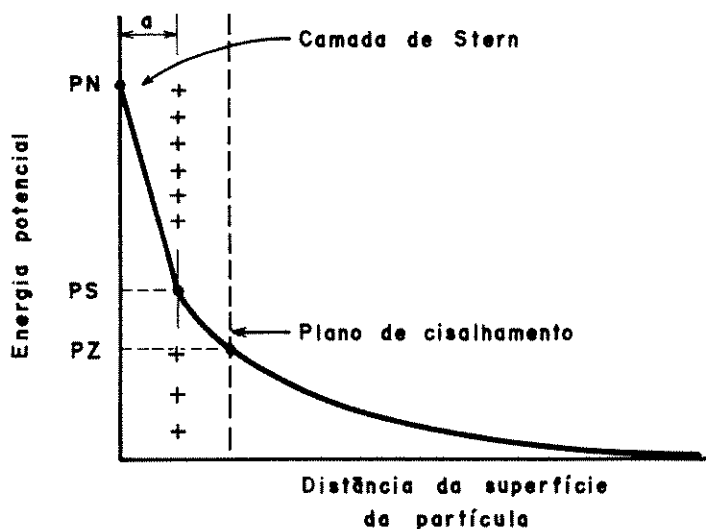


FIGURA 6 - Distribuição do potencial na dupla camada elétrica.

FONTE - BENEFIELD et al., 1982. p.196. (Adaptado).

Nos trabalhos apresentados por BENEFIELD et al. (1982), PEREZ et al. (1984) e DI BERNARDO (1992), é explicitado que a magnitude da carga em uma partícula coloidal não pode ser medida diretamente. No entanto, a determinação do potencial Zeta (PZ) pode ser realizada através da medida da mobilidade eletroforética da partícula. Altos valores de potencial Zeta indicam forças de separação e sistemas coloidais estáveis, enquanto que baixos valores de potencial Zeta estão associados com sistemas menos estáveis.

Segundo BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO (1992), as partículas de um sistema coloidal hidrófobo estão sob a ação de forças repulsivas e atrativas. As forças repulsivas resultam da dupla camada elétrica, e as principais forças atrativas provêm das forças de Van Der

Waals, que são forças de atração intermolecular. Interações entre essas forças, além do movimento Browniano das partículas coloidais, contribuem para a total estabilidade da dispersão coloidal, de acordo com a teoria desenvolvida por DERJAGUIN e LANDAU (1941) e VERWEY e OVERBEEK (1948), citados por BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO (1992). Essa teoria ficou posteriormente conhecida como DLVO.

De acordo com DI BERNARDO (1992), as forças atrativas de Van Der Waals, primeiramente descritas por London, são atribuídas às flutuações de cargas nos átomos, resultando numa atração entre dipolos mutuamente induzidos dos átomos de interação. A energia atrativa de Van Der Waals, de interação entre duas partículas, é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre as superfícies das mesmas, e decresce rapidamente com o aumento da distância intermolecular.

Quando duas partículas coloidais similares se aproximam uma da outra, suas respectivas camadas difusas se interagem e fazem com que haja repulsão entre elas, resultando no afastamento das mesmas. A quantidade de trabalho necessária para a aproximação de duas partículas coloidais, partindo-se de uma distância infinita, é chamada de potencial de repulsão (V_r), e é tanto maior quanto mais próximas estiverem as partículas (BENEFIELD et al., 1982 e DI BERNARDO, 1992).

As curvas da FIG. 7 mostram a ação das forças atrativas de Van Der Waals que, combinadas com o potencial de repulsão, fornecem a energia de interação resultante sobre as partículas coloidais. Nessa figura, nota-se que as forças de repulsão predominam a partir de uma certa distância de separação (d), abaixo da qual, as forças atrativas de Van Der Waals fazem com que as partículas permaneçam unidas.

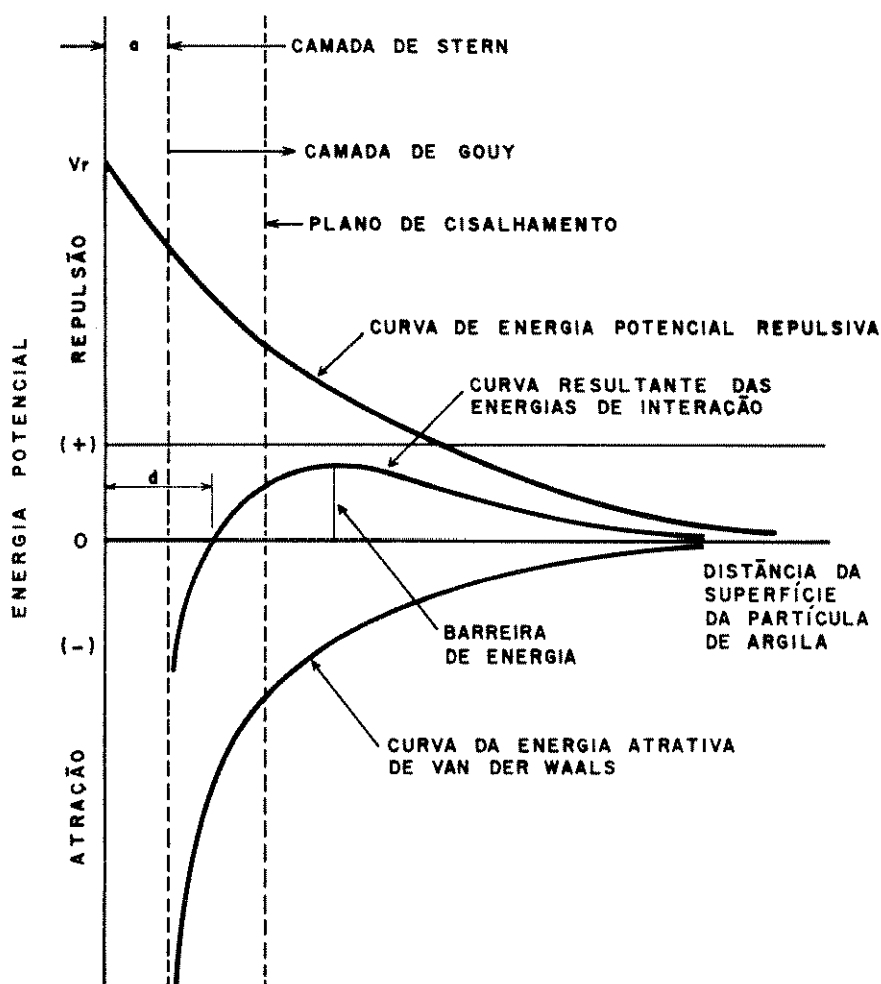


FIGURA 7 - Energia potencial de interação entre as partículas coloidais.

FONTE - PEREZ et al., 1984. p.13. (Adaptado).

DI BERNARDO, em seu trabalho de (1992), explicita que para haver aproximação entre duas partículas, as mesmas devem possuir energia cinética suficiente para vencer a barreira de energia proveniente do efeito combinado dos potenciais de atração e repulsão, ou ainda, através da ação de coagulantes químicos, diminuir-se a ação do potencial de repulsão com a conseqüente queda (ou anulação) da barreira de energia original, configurando o fenômeno da coagulação.

3.1.3 Coagulação

A água pode conter uma variedade de impurezas, destacando-se as partículas coloidais, substâncias húmicas e microrganismos em geral. Segundo DI BERNARDO (1993), tais impurezas são constituídas, em geral, por partículas que apresentam carga superficial negativa, que impede a aproximação das mesmas na formação de uma maior, e portanto permanecem no meio, se suas características não forem alteradas. Para que essas impurezas possam ser removidas, é preciso serem alteradas algumas características da água e, conseqüentemente, dessas partículas, através de processos físico-químicos, tais como a coagulação, a floculação, a sedimentação (ou flotação) e a filtração.

A coagulação é o processo através do qual os coagulantes são adicionados à água, reduzindo as forças que tendem a manter separadas as partículas em suspensão (PEREZ et al., 1984). De acordo com AMIRTHARAJAH & TRUSLER (1989), o processo de coagulação transforma pequenas partículas em grandes agregados, que sedimentam com maior facilidade. DI BERNARDO & PENNA (1985) consideram a coagulação como o resultado da reação do coagulante com a água a ser tratada, envolvendo, independentemente, duas ações distintas, porém complementares: (1) dispersão uniforme do coagulante em toda massa de água; e, (2) reação do coagulante com a água bruta.

DI BERNARDO (1993) explicita que a coagulação, geralmente realizada com sais de alumínio e ferro, resulta de dois fenômenos. O primeiro, essencialmente químico, consiste nas reações do coagulante com a água e na formação de espécies hidrolisadas dotadas de carga positiva, e que depende da concentração do coagulante e pH final da mistura. O segundo fenômeno, fundamentalmente físico, consiste no mecanismo de transporte das espécies hidrolisadas para que realizem contato com as partículas presentes na água. Segundo o referido autor, o processo é muito rápido,

variando desde décimos de segundo à cerca de 100 segundos, dependendo das demais características da massa de água (pH, temperatura, quantidade de impurezas, etc.).

PEREZ et al. (1984), DI BERNARDO & PENNA (1985) e MENDES & DI BERNARDO (1990) explicam que, dentro das diversas operações unitárias realizadas em um sistema de tratamento de água, a coagulação exerce um papel de fundamental importância, pois, de sua eficiência, dependem as operações subseqüentes como, floculação, sedimentação e filtração.

DI BERNARDO (1993) lembra que, se a coagulação química for deficiente, as impurezas não são retidas nos meios granulares em sistemas de filtração direta.

A mistura rápida é normalmente o processo inicial de uma estação de tratamento de água (LETTERMAN et al., 1973, AMIRTHARAJAH & MILLS, 1982 e PEREZ et al., 1984). AMIRTHARAJAH & MILLS (1982) consideram como principal fator da mistura rápida, a dispersão uniforme do coagulante na água bruta, para se evitar um baixo desempenho no tratamento da água.

DI BERNARDO & PENNA (1985) relatam que, nas ETAs, a operação de mistura rápida tem sido realizada em unidade hidráulica ou mecanizada. Dentre as unidades hidráulicas existentes, os autores destacam: (1) queda livre, resultante de um vertedor retangular ou triangular; (2) ressalto hidráulico, notadamente aquele que se forma em uma calha Parshall; (3) grade provida de orifícios, disposta em dutos e canais; e, (4) injetores instalados em condutos forçados. Segundo esses autores, as unidades mecanizadas são geralmente constituídas de tanques com reatores providos de pás, hélices ou turbinas.

Os parâmetros de projeto de unidades de mistura rápida recomendados por DI BERNARDO (1993), quando o coagulante é um sal de alumínio ou ferro e a coagulação ocorre no mecanismo da varredura, são: gradiente de

velocidade (G), entre 500 e 1200 s^{-1} ; e, tempo de detenção (T), menor ou igual a 60 s. Segundo esse autor, para o mecanismo da varredura, o número de Camp (C), definido como produto entre o gradiente de velocidade e o tempo de detenção, deve apresentar valores compreendidos entre 10000 e 30000. Já os valores de gradiente de velocidade para a mistura rápida, citados por LETTERMAN et al. (1973) e PEREZ et al. (1984), variam de 1000 s^{-1} , para um período de contato de 20 s, a 700 s^{-1} , para um período de contato superior a 40 s.

No trabalho de LETTERMAN et al. (1973), é citado que a operação de mistura rápida é normalmente seguida por um período de agitação menos intensa (período de floculação), a fim de promover a aglomeração das partículas em flocos com tamanhos apropriados para efetiva remoção pela sedimentação e filtração.

3.1.4 Mecanismos da coagulação

Para ocorrer agregação de partículas em uma dispersão coloidal, duas ações distintas devem ocorrer: (1) as forças de repulsão devem ser reduzidas, ou seja, as partículas devem ser desestabilizadas; e, (2) o transporte de partículas deve ser realizado para providenciar contatos entre as partículas desestabilizadas (STUMM & O'MELIA, 1968).

Segundo BENEFIELD et al. (1982), JOHNSON & AMIRTHARAJAH (1983), PEREZ et al. (1984) e DI BERNARDO (1993), a desestabilização de partículas pode resultar da ação de quatro mecanismos distintos: (1) compressão da camada difusa; (2) adsorção e neutralização; (3) varredura; e, (4) adsorção e formação de pontes.

JOHNSON & AMIRTHARAJAH (1983), DI BERNARDO et al. (1987), AMIRTHARAJAH (1989b) e MENDES & DI BERNARDO (1990) afirmam que a coagulação de águas de abastecimento, mediante

o uso de sais de alumínio, ocorre com predominância de dois mecanismos: (1) adsorção das espécies solúveis hidrolisadas, causando a desestabilização; e, (2) varredura, decorrente do aprisionamento das partículas nos precipitados de alumínio.

3.1.4.1 Compressão da camada difusa

É conhecido, desde o final do século XIX, que um sistema coloidal pode ser desestabilizado pela adição de ions de carga contrária à carga das partículas coloidais (BENEFIELD et al., 1982 e DI BERNARDO, 1992). SCHULZE (1882), citado por BENEFIELD et al. (1982), PEREZ et al. (1984) e DI BERNARDO (1992), notou que o poder de coagulação de cátions apresentava a relação de 1:10:1000, para as valências 1, 2 e 3, respectivamente. HARDY (1900), citado pelos mesmos autores, observou o mesmo efeito para os ânions, tendo formulado o que é conhecido como regra de Schulze-Hardy: "O poder de coagulação de um sal é determinado pela valência de um de seus ions, que pode ser negativo ou positivo, de acordo com a carga das partículas coloidais. O íon que causa a coagulação sempre possui carga de sinal contrário ao da partícula". BENEFIELD et al. (1982), PEREZ et al. (1984) e DI BERNARDO (1993) afirmam que a regra de Schulze-Hardy é válida para eletrólitos indiferentes, isto é, aqueles que não têm características de hidrólise ou de adsorção.

BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO (1993) citam que a introdução de um eletrólito indiferente num sistema coloidal irá causar um aumento na densidade de cargas na camada difusa e diminuir a "esfera" de influência das partículas, ocorrendo a coagulação por compressão da camada difusa. Os autores relatam que concentrações elevadas de ions positivos e negativos (força iônica grande), na água, acarretam um acréscimo do número de ions na camada difusa que, para manter-se eletricamente neutra, necessariamente,

tem seu volume reduzido (diminuição da espessura), de tal modo que as forças de Van Der Waals sejam dominantes, eliminando a estabilização eletrostática.

BENEFIELD et al. (1982), PEREZ et al. (1984) e DI BERNARDO (1993) apresentam em seus trabalhos, como exemplo, os resultados obtidos de ensaios de coagulação-floculação e sedimentação realizados com Na^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} . Esses resultados estão coerentes com a teoria DLVO e a regra empírica de Schulze-Hardy, e estão apresentados no diagrama (a) da FIG. 8. Segundo DI BERNARDO (1993), geralmente, os coagulantes usados em tratamento de água não são eletrólitos indiferentes, indicando que, além da compressão da camada difusa, poderão ocorrer outros fenômenos (adsorção e neutralização de carga, varredura, ou adsorção e formação de pontes). PEREZ et al. (1984) salientam que esse mecanismo, o da compressão da camada difusa, é válido para explicar a ação dos íons de sódio e cálcio, mas não é capaz de explicar a ação do alumínio, uma vez que este íon não é um eletrólito indiferente, pois o mesmo reage com a água.

BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO (1993) destacam dois aspectos interessantes sobre o mecanismo da compressão da camada difusa: (1) a quantidade de eletrólitos para ser conseguida a coagulação é, praticamente, independente da concentração de colóides na água; e, (2) para qualquer quantidade adicionada de eletrólitos, é impossível causar a reestabilização das partículas coloidais.

3.1.4.2 Adsorção e neutralização

Algumas espécies químicas são capazes de ser adsorvidas na superfície das partículas coloidais (BENEFIELD, et al., 1982 e DI BERNARDO, 1992). Segundo esses autores, se essas espécies químicas forem carregadas com carga contrária à da superfície dos colóides, haverá a

desestabilização dos mesmos. A redução da carga superficial por adsorção é muito diferente do mecanismo de compressão da camada difusa, e o comportamento do sistema desestabilizado não pode ser explicado pela teoria DLVO. DI BERNARDO (1992) admite que a atração entre a superfície do colóide e a espécie adsorvida resulta, provavelmente, de interações químicas, tais como, pontes de hidrogênio, reações de coordenação, pontes covalentes e reações de troca iônica.

STUMM & MORGAN (1962), citados por STUMM & O'MELIA (1968), enfatizaram que os efeitos dos sais de ferro e alumínio sobre a coagulação não são causados, propriamente, pelos íons metálicos hidrolisados simples, como $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ e $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, mas, pelos produtos da hidrólise desses cátions. Esses produtos de hidrólise são compostos hidroxocomplexos polinucleares, e podem ser densamente carregados de cargas.

DI BERNARDO et al. (1987) explicam que sob determinadas condições da solução do coagulante (pH, temperatura, concentração de alumínio, idade da solução, etc.), os produtos da hidrólise têm cargas diferentes e são adsorvidos mais facilmente que o íon metálico não hidrolisado. Segundo os autores, essa tendência à adsorção é pronunciada para espécies poli-hidroxopolinucleares, podendo ser atribuída aos seguintes motivos: (1) as espécies hidrolisadas são maiores e menos hidratadas que a não hidrolisada; e, (2) com a presença de grupos hidróxidos coordenados, há melhores condições de adsorção.

Segundo AMIRTHARAJAH & MILLS (1982), as reações que precedem a coagulação pela adsorção-desestabilização são extremamente rápidas e ocorrem em frações de segundo. Para esse mecanismo de coagulação, AMIRTHARAJAH (1989b) considera imperativo que o coagulante seja disperso no fluxo de água bruta tão rapidamente quanto possível (em menos de 0,1 s), pois os produtos da hidrólise, que causam a desestabilização dos colóides, se desenvolvem num tempo de 0,01 a 1 s.

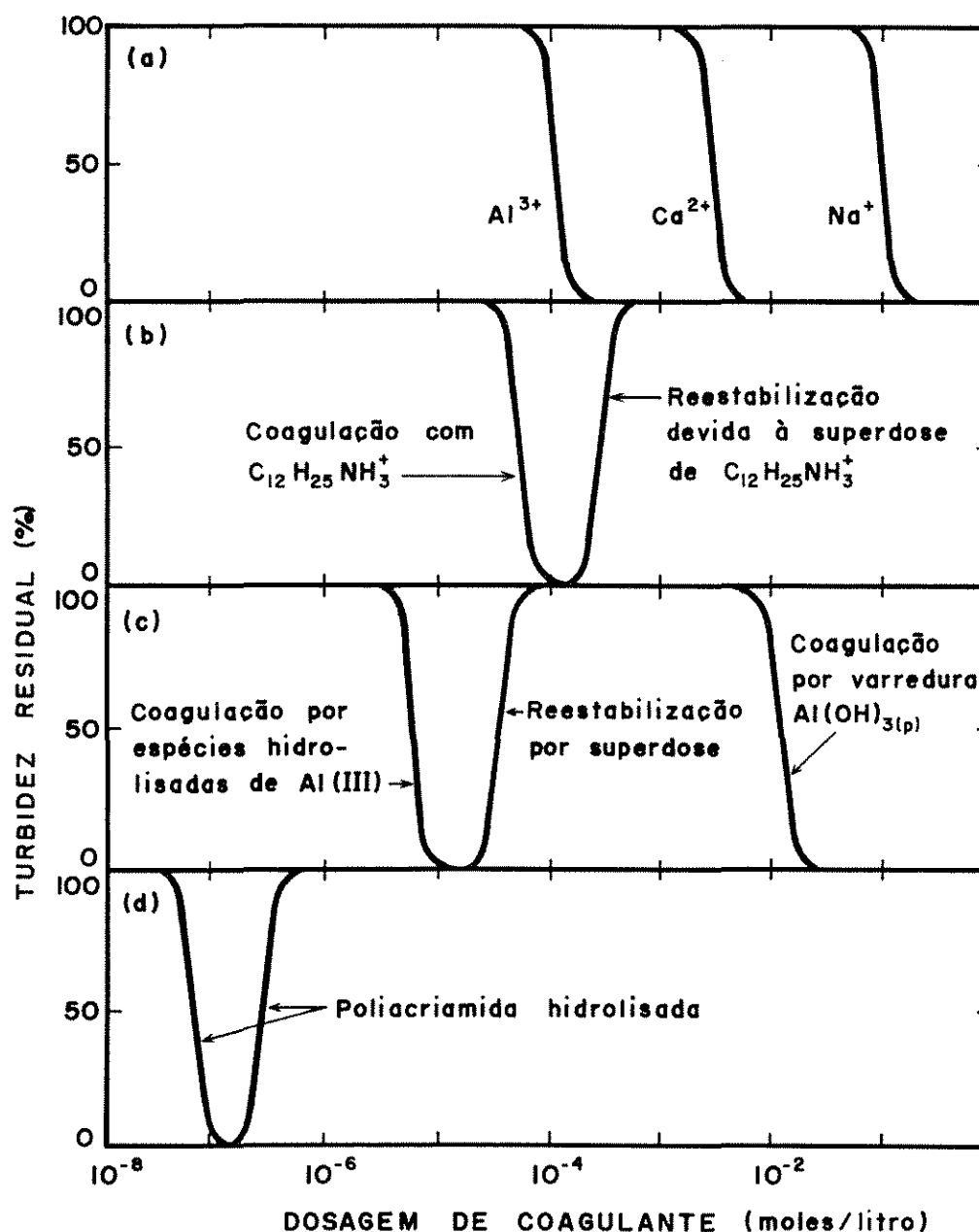


FIGURA 8 - Curvas de turbidez residual em função da concentração molar de quatro tipos de coagulante.

FONTE - BENEFIELD et al., 1982. p.216. (Adaptado).

BENEFIELD et al (1982), PEREZ et al. (1984) e DI BERNARDO (1992) relatam as diferenças da desestabilização promovida pelo mecanismo da adsorção, daquela, resultante da compressão da camada difusa. Primeiramente, espécies

adsorvíveis são capazes de desestabilizar colóides com concentrações muito inferiores às necessárias para a compressão da camada difusa, por íons não adsorvíveis. Os resultados do trabalho experimental realizado por TAMAMUSHI & TAMAKI (1959), citados por BENEFIELD et al. (1982) e PEREZ et al. (1984), mostram que uma dosagem tão baixa como 6×10^{-5} mol por litro do íon adsorvível, a amina orgânica ($C_{12}H_{25}NH_3^+$), pode causar a desestabilização do iodeto de prata, dotado de carga negativa. Em contraste, o íon não adsorvível Na^+ , com uma carga similar, somente é efetivo como coagulante em concentrações acima de 10^{-4} mol por litro (ver FIG. 8). Em segundo lugar, a desestabilização por adsorção segue uma relação estequiométrica. Portanto, a dosagem requerida de coagulante aumenta quando a concentração de colóides (mais especificamente, a área superficial total dos colóides) aumenta. E em terceiro lugar, é possível a reversão da carga superficial das partículas coloidais através de uma concentração excessiva das espécies adsorvíveis. O efeito da reestabilização dos colóides pode ser observado através da ascensão da curva do diagrama (b) da FIG. 8, para concentrações da amina orgânica $C_{12}H_{25}NH_3^+$ acima de 4×10^{-4} mol por litro.

DI BERNARDO (1993) esclarece que o mecanismo de adsorção-neutralização de carga é muito importante quando o tratamento é realizado através de uma das tecnologias da filtração direta, pois não há necessidade da produção de flocos para posterior sedimentação, mas, de partículas desestabilizadas que serão retidas no meio filtrante.

3.1.4.3 Varredura

Dependendo da quantidade de sal (coagulante), do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água, poderá ocorrer a formação de precipitados (DI BERNARDO, 1993). BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO

(1992) afirmam que as partículas coloidais se comportam como núcleos de condensação para os precipitados, ou podem ser envolvidas pelos mesmos e, desta forma, são removidas por sedimentação. Segundo esses autores, coagulantes, tais como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , MgCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, podem provocar a coagulação de partículas coloidais pela formação de compostos insolúveis como $\text{Al}(\text{OH})_{3(p)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(p)}$, $\text{Mg}(\text{OH})_{2(p)}$ e $\text{CaCO}_{3(p)}$.

De acordo com PACKHAM (1965), citado por BENEFIELD et al. (1982) e por DI BERNARDO (1992), a dosagem de coagulante, que causa coagulação por varredura, é inversamente proporcional à concentração de colóides. BENEFIELD et al. (1982) explicam que para baixas concentrações de colóides, um grande excesso de coagulante é requerido para produzir uma ampla quantidade de precipitado, que irá envolver as relativamente poucas partículas coloidais. Já, para altas concentrações de colóides, a coagulação irá ocorrer com uma menor dosagem química, uma vez que os mesmos servem como núcleos para acelerar a formação de precipitados.

PEREZ et al. (1984) relatam que a velocidade de precipitação de um hidróxido metálico depende do grau de supersaturação. Relatam, também, que a velocidade de precipitação aumenta com o aumento na concentração das partículas coloidais.

Segundo BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO (1992), como a coagulação por varredura não depende unicamente da neutralização das cargas superficiais, as condições ótimas de coagulação não correspondem ao ponto de mínimo potencial Zeta. Entretanto, este processo é bastante influenciado pela relação entre o valor de pH e a solubilidade dos precipitados.

AMIRTHARAJAH & MILLS citam em seu trabalho de 1982, que a formação de um precipitado de hidróxido de alumínio, antes da coagulação por varredura, ocorre num período que

varia de 1 a 7 segundos. DI BERNARDO (1993) explicita que o mecanismo da varredura, definido por STUMM & O'MELIA (1968) como "sweep coagulation", é intensivamente utilizado nas estações de tratamento em que se tem a floculação e a sedimentação antecedendo a filtração, pois os flocos resultantes são de maior tamanho e apresentam velocidades de sedimentação relativamente altas, se comparadas às dos flocos obtidos com a coagulação realizada no mecanismo de adsorção-neutralização.

3.1.4.4 Adsorção e formação de pontes

Segundo DI BERNARDO (1993), existe uma variedade significativa de compostos orgânicos sintéticos e naturais, caracterizados por grandes cadeias moleculares, que gozam da propriedade de apresentar sítios ionizáveis ao longo da cadeia, capazes de atuar como coagulantes. O autor classifica os polímeros como: (a) catiônicos (apresentam sítios ionizáveis positivos); (b) aniônicos (apresentam sítios ionizáveis negativos); (c) não iônicos (não apresentam sítios ionizáveis); e, (d) anfotéricos (apresentam sítios ionizáveis negativos e positivos).

BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO (1992) lembram que pesquisas têm revelado a capacidade de desestabilização de partículas coloidais carregadas negativamente por polímeros catiônicos e aniônicos. Desta forma, nenhum dos dois modelos, o da compressão da camada difusa e o da neutralização de cargas, podem ser utilizados para explicar esses resultados.

RUEHRWEIN & WARD (1952) e LA MER & HEALY (1963), citados por BENEFIELD et al. (1982) e por DI BERNARDO (1992), desenvolveram a teoria de pontes químicas para explicar o comportamento dos polímeros como agentes de coagulação. De acordo com DI BERNARDO (1992), este modelo é baseado na adsorção dos polímeros na superfície das

partículas coloidais, seguida, ou pela redução de carga, ou através do "entrelaçamento" das partículas pelos polímeros. Entretanto, não é fácil diferenciar a ação de um ou de outro mecanismo, pois, certamente, fatores químicos e físicos estão agindo conjuntamente.

Os esquemas da FIG. 9 descrevem graficamente a teoria das pontes químicas. De acordo com BENEFIELD et al. (1982), PEREZ et al. (1984) e DI BERNARDO (1992), as ramificações da cadeia dos polímeros podem ser adsorvidas em sítios específicos da superfície das partículas coloidais, como mostrado pela reação 1 da FIG. 9. BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO (1992) explicam que as ligações podem resultar de forças de atração eletrostática, se os polímeros e as partículas forem carregados com carga contrária, ou, troca iônica, pontes de hidrogênio e forças de Van Der Waals, se possuírem cargas de mesmo sinal. BENEFIELD et al. (1982), PEREZ et al. (1984) e DI BERNARDO (1992) citam a reação 2 da FIG. 9, em que uma segunda partícula, com alguns sítios de adsorção vazios, entra em contato com os segmentos estendidos, realizando uma união. Segundo os autores, esta ação de pontes entre partículas resulta na formação de flocos de boas características de sedimentação. BENEFIELD et al. (1982) e PEREZ et al. (1984) explicam que, se o segmento estendido da molécula falha no contato com outra partícula, ele pode dobrar-se e adsorver os outros lados da superfície original, provocando, deste modo, a reestabilização da mesma, como exposto esquematicamente na reação 3 da FIG. 9. De acordo com os referidos autores, o modelo de ponte pode explicar qualitativamente a reestabilização como resultado da saturação das superfícies coloidais pelo polímero, sem deixar lugar para a formação de pontes interparticulares (reação 4 da FIG. 9). Os mesmos autores explicitam que em alguns casos os sistemas coloidais desestabilizados podem ser reestabilizados por meio de intensa e prolongada agitação, como apresentado esquematicamente nas reações 5 e

6 da FIG. 9.

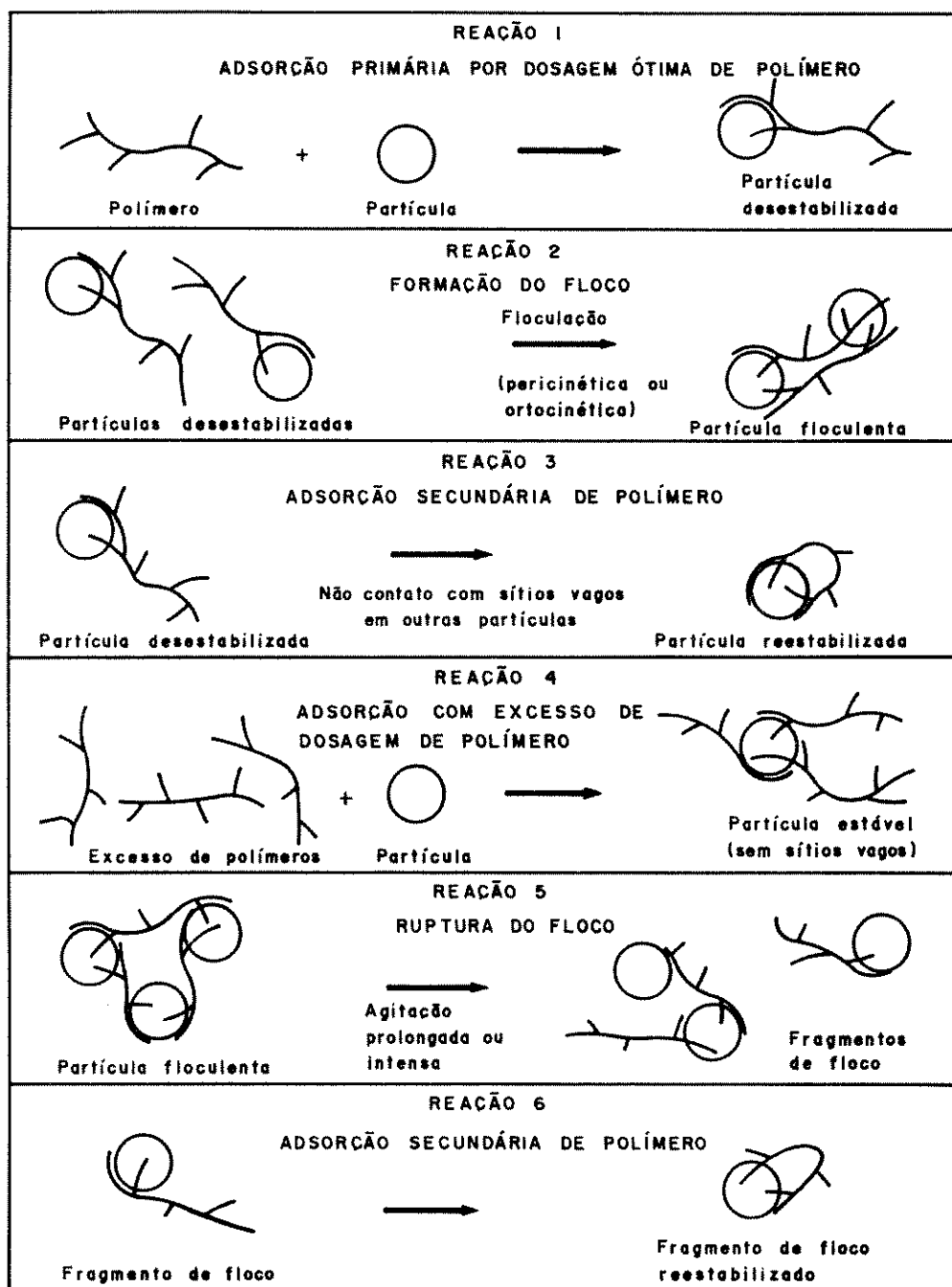


FIGURA 9 - Esquemas de reações entre partículas coloidais e polieletrólitos.

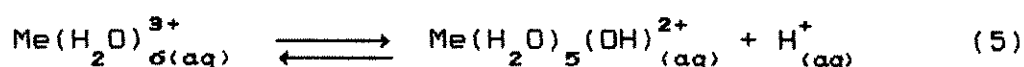
FONTE - BENEFFIELD et al., 1982. p.218. (Adaptado).

3.1.5 Coagulação com sal de alumínio

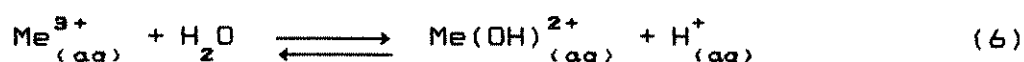
3.1.5.1 Considerações iniciais

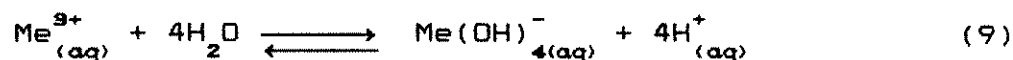
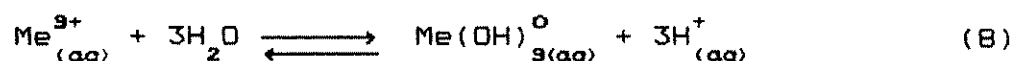
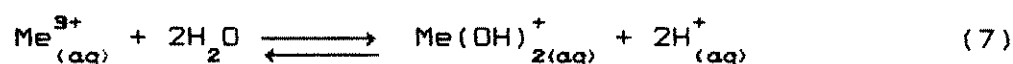
Trabalhos de pesquisas realizados na década de oitenta (AMIRTHARAJAH & MILLS, 1982, JOHNSON & AMIRTHARAJAH, 1983, EDWARDS & AMIRTHARAJAH, 1985, DI BERNARDO et al., 1987 e AMIRTHARAJAH, 1989a) mostraram a importância do diagrama de solubilidade do alumínio e do ferro na coagulação, pois, em função da dosagem destes coagulantes e dos valores de pH resultante, diferentes mecanismos de coagulação poderão se suceder.

BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO (1993) explicitam que os íons metálicos em solução aquosa apresentam-se hidratados. Por exemplo, o íon Al^{3+} é cercado por seis moléculas de água ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$). Em função da concentração do íon metálico e do pH, ocorre a formação de hidroxocomplexos, que contém um ou mais íons do metal (complexos mono e polinucleares). Segundo esses autores, como os cátions metálicos têm características semelhantes às dos ácidos fracos, a formação de hidroxocomplexos metálicos pode ser considerada como a ionização desses cátions ácidos. Para mostrar essa semelhança, os autores apresentam equações químicas (de 5 a 9), que descrevem as possíveis reações de ionização de um íon metálico trivalente (Me^{3+}) na formação de complexos mononucleares. Esses autores explicitam que esses tipos de ionização ocorrem sempre que os sais do íon metálico, alumínio ou ferro trivalente, são dissolvidos em água e, uma vez que são produzidos íons H^+ , a solução resultante terá caráter ácido.



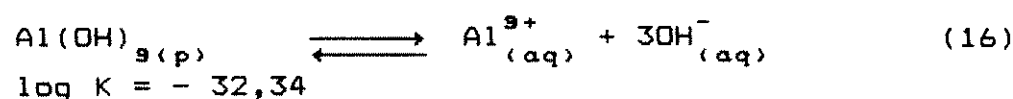
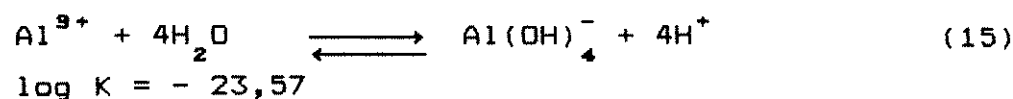
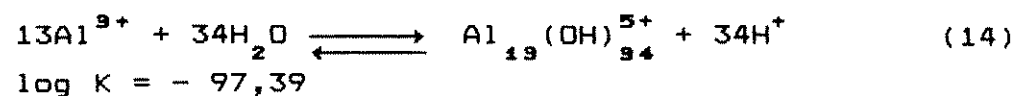
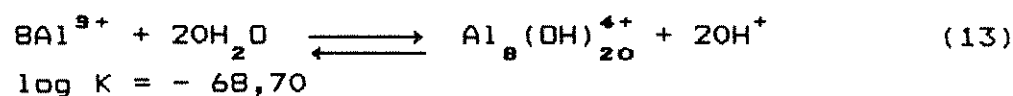
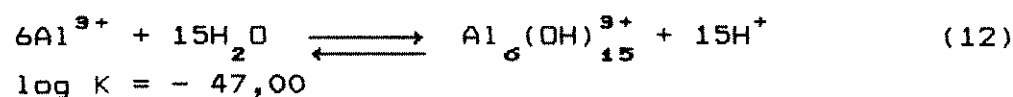
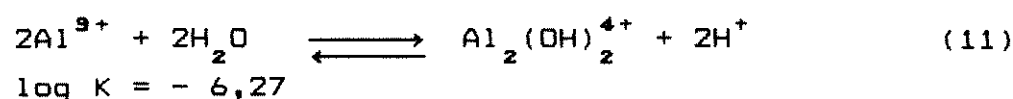
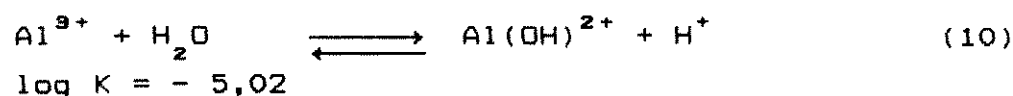
ou





3.1.5.2 Solubilidade do alumínio

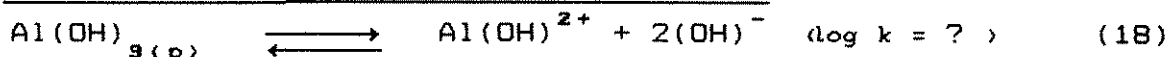
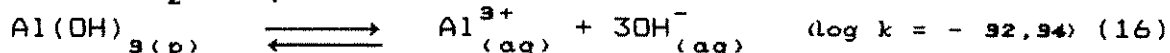
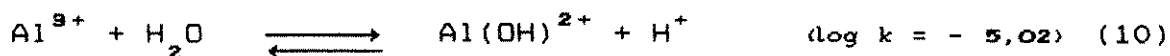
Nos trabalhos de BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO (1993), são apresentadas reações de hidrólise de sais de alumínio, equações de (10) a (16), nas quais há formação de hidroxocomplexos, bem como os respectivos valores dos logaritmos das constantes de equilíbrio, para água com força iônica igual a zero e temperatura de 25°C.



BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO (1993) explicam que o efeito desses compostos hidroxio-complexos na solubilidade é mais convenientemente ilustrado num diagrama do tipo $pC \times pH$. Esses autores sugerem que as reações de hidrólise sejam expressas em termos das espécies solúveis de alumínio, H^+ e $Al(OH)_{3(p)}$, propiciando, assim, a construção do diagrama de solubilidade do alumínio.

No trabalho de DI BERNARDO (1993), são apresentadas equações que relacionam as concentrações molares das espécies hidrolisadas de alumínio e as variações de valores de pH. O desenvolvimento realizado pelo autor, para obtenção dessas equações, tem início com as equações (10, 16, 17, 18 e 19).

Espécie $Al(OH)^{2+}$



$$K = \frac{[Al(OH)^{2+}] [OH^{-}]^2}{[Al(OH)_{3(p)}]} \quad (19)$$

A partir das equações de hidrólise (10), (16) e (17), são obtidas, respectivamente, as equações (20), (21) e (22).

$$10^{-5,02} = \frac{[Al(OH)^{2+}] [H^+]}{[Al^{3+}]} \quad (20)$$

$$10^{-32,94} = \frac{[Al^{3+}] [OH^{-}]^3}{[Al(OH)_{3(p)}]} \quad (21)$$

$$10^{-14} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (22)$$

DI BERNARDO (1993), assumindo que a atividade do precipitado $Al(OH)_{3(p)}$ fosse igual a unidade, para que a constante de equilíbrio seja expressa em termos da espécie solúvel de Al^{3+} e H^+ , utilizou o logaritmo da eq. (19), obtendo a eq. (23). Segundo o autor, o mesmo procedimento, aplicado às equações (20), (21) e (22), fornece as equações (24, 25, 26, 27, 28, 29 e 30).

$$\log K = \log [Al(OH)^{2+}] + 2 \log [OH^-] \quad (23)$$

$$- 5,02 = \log [Al(OH)^{2+}] + \log [H^+] - \log [Al^{3+}] \quad (24)$$

$$- 32,34 = \log [Al^{3+}] + 3 \log [OH^-] \quad (25)$$

$$- 14,00 = \log [H^+] + \log [OH^-] \quad (26)$$

$$- 23,36 = \log [Al(OH)^{2+}] + 2 \log [OH^-] \quad (27)$$

ou

$$- 23,36 = \log [Al(OH)^{2+}] + 2 (- 14,00 - \log [H^+]) \quad (28)$$

ou

$$4,64 = \log [Al(OH)^{2+}] + 2 \text{ pH} \quad (29)$$

ou

$$\log [Al(OH)^{2+}] = 4,64 - 2 \text{ pH} \quad (30)$$

Segundo o DI BERNARDO (1993), a comparação das equações (23) e (27) leva a conclusão que $\log K$, para aquela reação, é igual a $- 23,36$. Do mesmo modo, o autor obteve as equações das demais espécies hidrolisadas, resultando nas equações de (31) a (36), para diferentes espécies. As equações de (30) a (36) estão dispostas na TAB. 4.

TABELA 4

Equações das espécies hidrolisadas de alumínio

Espécie	Equação	nº
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	$\log [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] = 4,64 - 2 \text{ pH}$	(30)
Al^{3+}	$\log [\text{Al}^{3+}] = 9,66 - 3 \text{ pH}$	(31)
$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$	$\log [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] = 13,05 - 4 \text{ pH}$	(32)
$\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$	$\log [\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}] = 10,96 - 3 \text{ pH}$	(33)
$\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$	$\log [\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}] = 8,58 - 4 \text{ pH}$	(34)
$\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$	$\log [\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}] = 28,19 - 5 \text{ pH}$	(35)
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$\log [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \text{pH} - 13,91$	(36)

BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO (1993), utilizando-se das equações (30) a (36), construíram um diagrama das espécies hidrolisadas de alumínio em função da variação do pH, conforme mostrado na FIG. 10.

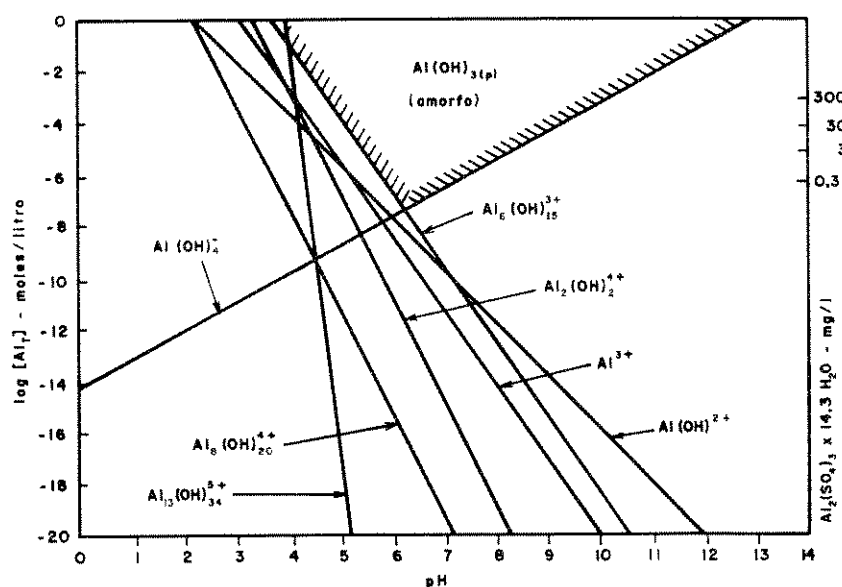


FIGURA 10 - Diagrama de solubilidade do alumínio em função da concentração molar do alumínio - 25°C.

FONTE - DI BERNARDO, 1993. p.95. (Adaptado).

O diagrama da FIG. 10 apresenta, em ordenadas à esquerda, a concentração molar de alumínio total, e, a dosagem de sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O}$, em mg/l, à direita.

DI BERNARDO (1993) considera extremamente importante a correta interpretação do diagrama de solubilidade presente na FIG. 10. Ele explica que a delimitação da região na qual se forma o precipitado é feita por uma reta, cuja concentração de alumínio em mol/l é igual à soma das concentrações de todas as espécies em mol/l.

DI BERNARDO (1992) afirma que pode ser construído um diagrama da solução estoque do sulfato de alumínio, com base nas equações (30) a (36), conforme ilustrado pelas curvas da FIG. 11, onde, em abscissas, se tem pAl_T , igual a $-\log [\text{Al}_T]$, e, em ordenadas, porcentagem da espécie em solução.

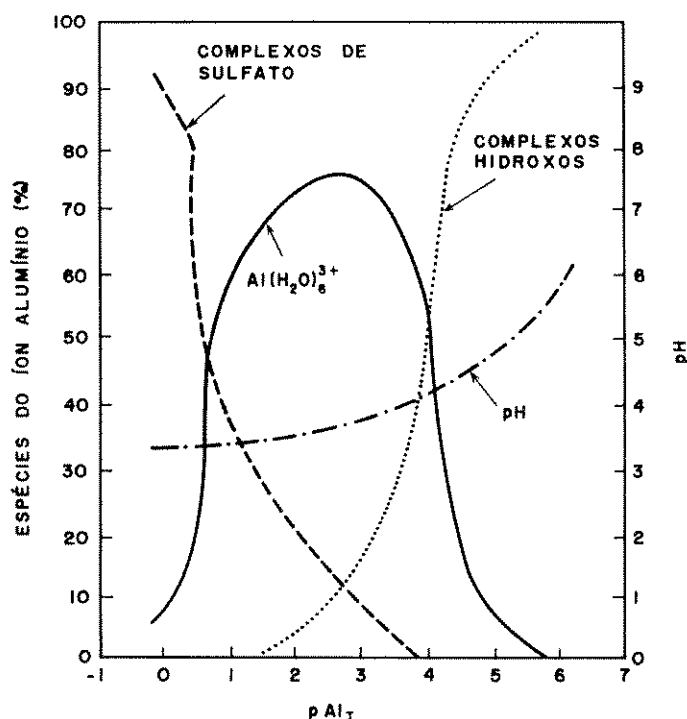


FIGURA 11 - Composição das espécies em uma solução estoque de sulfato de alumínio.

FONTE - DI BERNARDO, 1992. p.43.

3.1.6 Aplicabilidade dos diagramas de solubilidade do alumínio na coagulação

3.1.6.1 Características gerais do diagrama de coagulação

Os diagramas de coagulação podem ser usados para prognosticar as condições de coagulação para remoção de turbidez, remoção de cor, filtração direta e seleção dos mecanismos de mistura rápida (AMIRTHARAJAH, 1989a).

AMIRTHARAJAH & MILLS (1982) lembram que além de se considerar o equilíbrio das diferentes espécies de alumínio, que estabelecem o diagrama de solubilidade, é necessário analisar a cinética das reações de coagulação. Essas reações são resultantes da interação entre os produtos da hidrólise do Al^{3+} e a suspensão coloidal. De acordo com os referidos autores, a escolha do tipo de unidade de mistura rápida depende da velocidade dessas reações.

Segundo MENDES & DI BERNARDO (1990) e DI BERNARDO (1992), a coagulação depende consideravelmente das características da água bruta. Adicionalmente, concentração da solução estoque, tipo e mecanismos de coagulação, e características da mistura rápida também desempenham papel importante na eficiência do processo.

3.1.6.2 Coagulação para remoção de turbidez

Os resultados de pesquisas realizadas sobre a coagulação de águas naturais e artificiais, submetidas à filtração direta, ou, floculação, sedimentação e filtração, foram utilizados por AMIRTHARAJAH (1989a) que, a partir do diagrama de solubilidade do alumínio, desenvolveu o diagrama da FIG. 12, para coagulação de águas que apresentam turbidez relativamente alta quando comparada com a cor verdadeira.

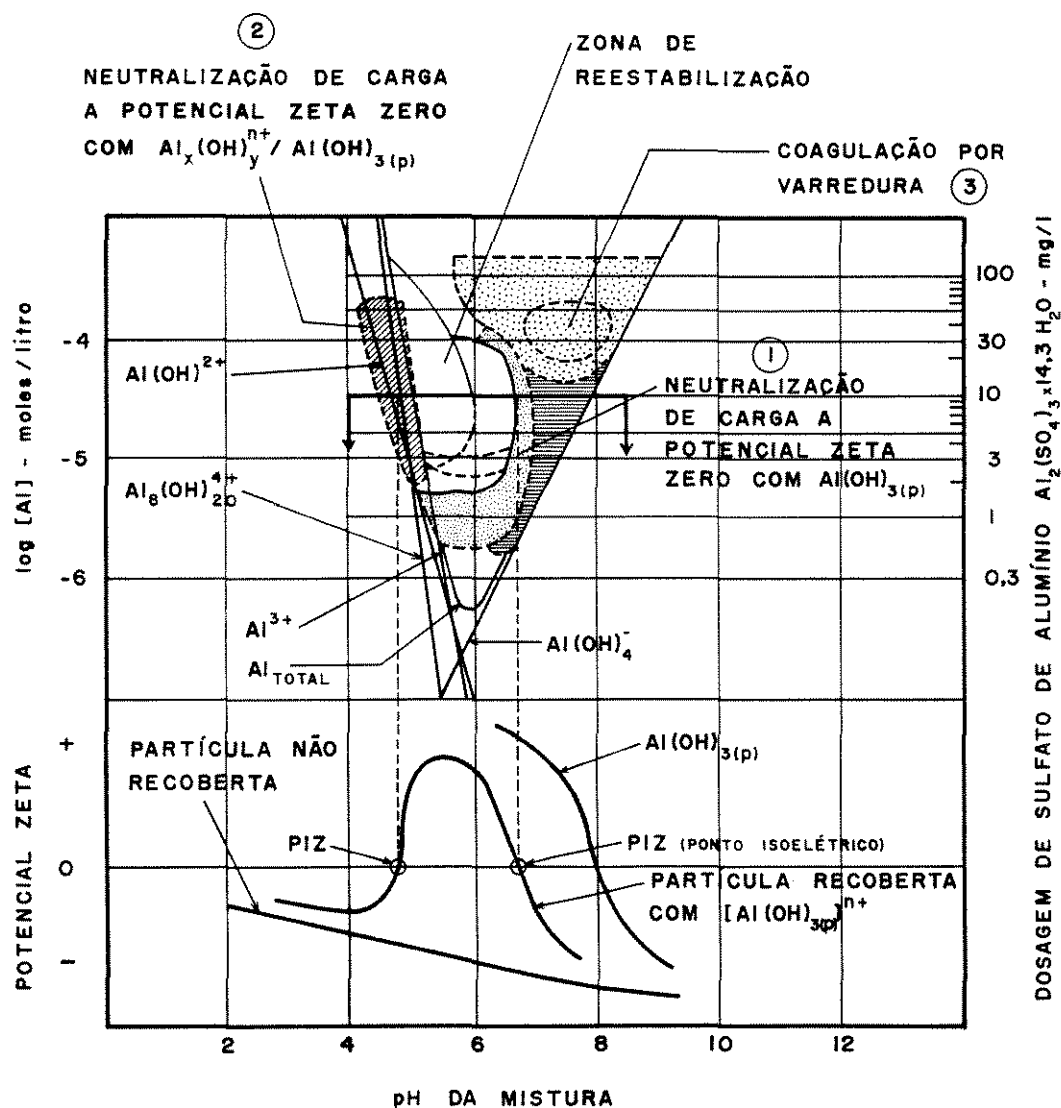


FIGURA 12 - Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio e sua relação com o potencial Zeta

FONTE - AMIRTHARAJAH, 1989a. p.10. (Adaptado).

AMIRTHARAJAH (1989a) explica que, sobrepondo-se às linhas de estabilidade para Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, as quais formam a estrutura básica do diagrama de coagulação, estão as regiões onde as espécies solúveis hidrolisadas, ou o precipitado de hidróxido de alumínio, interagem com as espécies coloidais, causando a coagulação.

DI BERNARDO (1993) esclarece que o diagrama da FIG. 12 corresponde a uma situação particular que ilustra o

uso do diagrama de solubilidade do alumínio, pois as linhas que delimitam as diferentes regiões se alteram de acordo com a variação das características das águas. MENDES & DI BERNARDO (1990) e DI BERNARDO (1992) indicam, no diagrama da FIG. 12, três regiões distintas, caracterizadas pelo par de valores, dosagem do coagulante x pH da mistura, que distinguem os diferentes mecanismos de coagulação e as principais espécies de alumínio que causam a coagulação: (1) neutralização de cargas pela presença do $\text{Al}(\text{OH})_{3(p)}$ com carga positiva; (2) adsorção das espécies com $\text{Al}_x(\text{OH})_y^{n+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_{3(p)}$ e conseqüente neutralização de cargas; e, (3) varredura, em que as partículas são aprisionadas no precipitado $\text{Al}(\text{OH})_{3(p)}$. Segundo DI BERNARDO (1992), nesse diagrama, existe ainda uma região em que há combinação dos mecanismos anteriores, e uma outra onde acontece a reestabilização das partículas coloidais.

AMIRTHARAJAH (1989a) e DI BERNARDO (1993) fazem alguns esclarecimentos quanto à parte inferior do diagrama da FIG. 12. Segundo eles, o ponto isoelétrico (PIZ) para o hidróxido de alumínio encontra-se na faixa de pH compreendida entre 7 e 9, dependendo dos íons presentes na água (principalmente os ânions). Nessa figura, foi admitido um valor de pH igual a 8 para o PIZ do hidróxido de alumínio. AMIRTHARAJAH (1989a) e DI BERNARDO (1992) afirmam que para valores de pH inferiores a 8, o precipitado de hidróxido de alumínio é carregado positivamente, enquanto que as partículas coloidais apresentam carga superficial negativa. A interação, entre as espécies de alumínio carregadas positivamente e as partículas coloidais com carga negativa, fornece uma curva resultante em que o potencial Zeta se aproxima de zero para valores de pH da ordem de 4,8 e 6,8. Entre tais valores de pH, as partículas coloidais recobertas são reestabilizadas devido ao excesso de cargas positivas adsorvidas em suas superfícies.

Para o sistema particular mostrado na FIG. 12,

AMIRTHARAJAH (1989a) e DI BERNARDO (1992) exemplificam que a aplicação de uma dosagem de sulfato de alumínio da ordem de 10 mg/l pode originar duas condições de neutralização de carga, em que o potencial Zeta é igual a zero. Uma primeira em valor de pH igual a 4,8, onde as partículas coloidais são desestabilizadas devido à adsorção das espécies solúveis de alumínio dotadas de cargas positivas. Uma segunda para pH igual a 6,8, a desestabilização por neutralização de cargas ocorre devido ao recobrimento das partículas coloidais pelo hidróxido de alumínio. Segundo AMIRTHARAJAH (1989a), a segunda região foi previamente definida como região corona. O autor afirma que devido ao potencial Zeta estar próximo de zero, boa coagulação deverá ocorrer para ambas condições de pH.

De acordo com AMIRTHARAJAH (1989a) e DI BERNARDO (1992), se a dosagem de sulfato de alumínio for aumentada para 30 mg/l e o pH resultante estiver compreendido entre 7 e 8, a precipitação do $Al(OH)_3(p)$ ocorrerá em grande escala, e o mecanismo de coagulação por varredura será o dominante. DI BERNARDO (1993) evidencia que a coagulação realizada nesse mecanismo é recomendada quando se tem tratamento completo, com coagulação, floculação e decantação, antes da filtração, pois os flocos obtidos são facilmente removidos nos decantadores.

AMIRTHARAJAH (1989a) e DI BERNARDO (1992) fazem algumas considerações importantes a respeito do diagrama de coagulação do alumínio. A região de reestabilização mostrada no diagrama da FIG. 12, é função da área superficial das partículas coloidais. Para água bruta com turbidez baixa, a região de reestabilização ocorre para dosagens de sulfato de alumínio entre 2 e 30 mg/l e valores de pH compreendidos entre 5,0 e 6,8. Segundo os referidos autores, com o aumento da área superficial das partículas coloidais (turbidez mais elevada), há uma tendência de mudança do limite inferior da região de reestabilização para dosagens mais altas de

sulfato de alumínio, podendo essa região, até mesmo, ser suprimida. Os autores mencionam que a região de reestabilização pode também não ocorrer, caso haja concentrações elevadas de ânions PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ou F^- . Segundo eles, uma concentração de 14 mg/l de SO_4^{2-} tende a eliminar a reversão de carga das partículas coloidais.

Para uso em projetos e operação de ETAs, AMIRTHARAJAH (1989a) apresenta uma recente versão do diagrama de coagulação do alumínio para remoção de turbidez, de forma ampliada (FIG. 13).

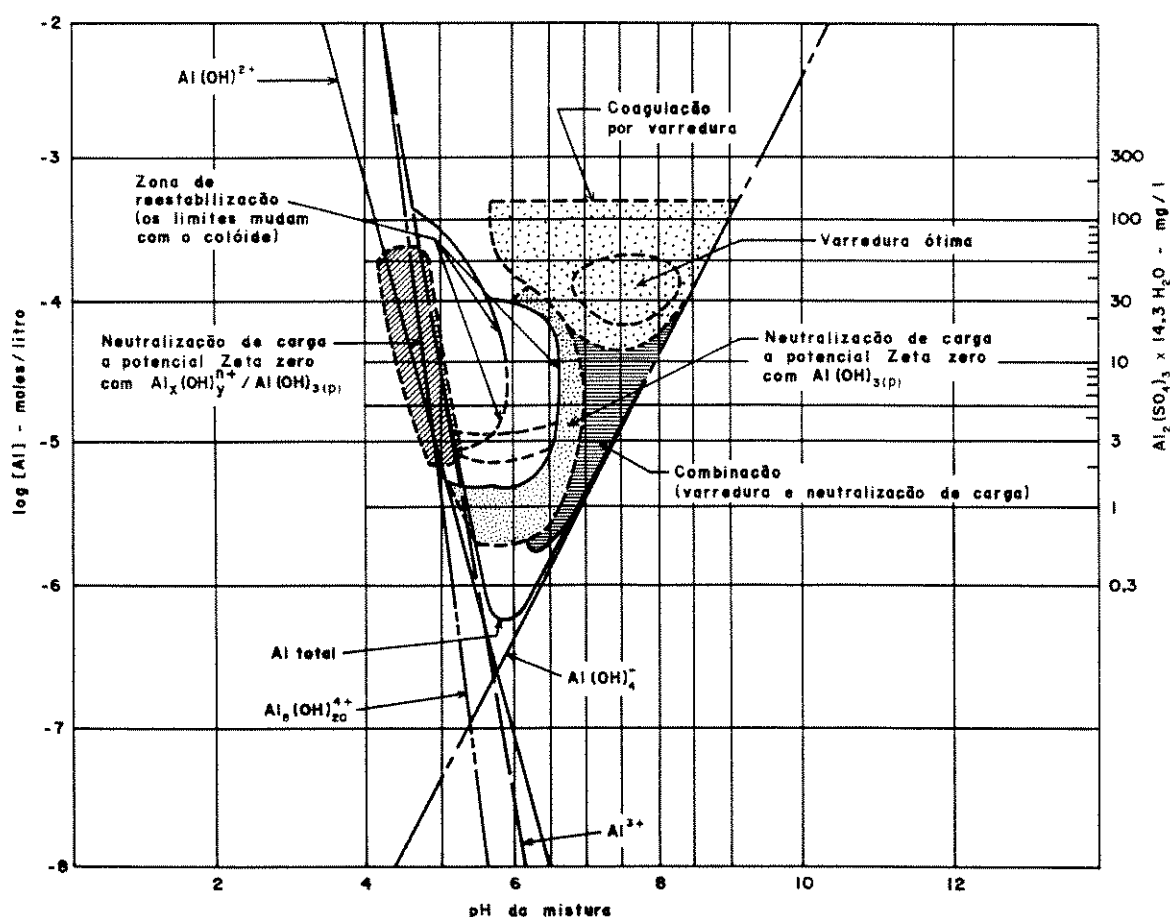


FIGURA 13 - Diagrama de coagulação do alumínio para remoção de turbidez.

FONTE - AMIRTHARAJAH, 1989a. p.11. (Adaptado).

MENDES & DI BERNARDO (1990) mostram, em seu trabalho

de pesquisa, um diagrama de coagulação de uma água natural, com turbidez alta e cor verdadeira moderada, em que foi investigada somente a região para o mecanismo de varredura. Os autores utilizaram o sulfato de alumínio comercial, razão pela qual não foram traçadas as linhas que representam as espécies hidrolisadas de alumínio em função do pH. O diagrama em referência está apresentado na FIG. 14.

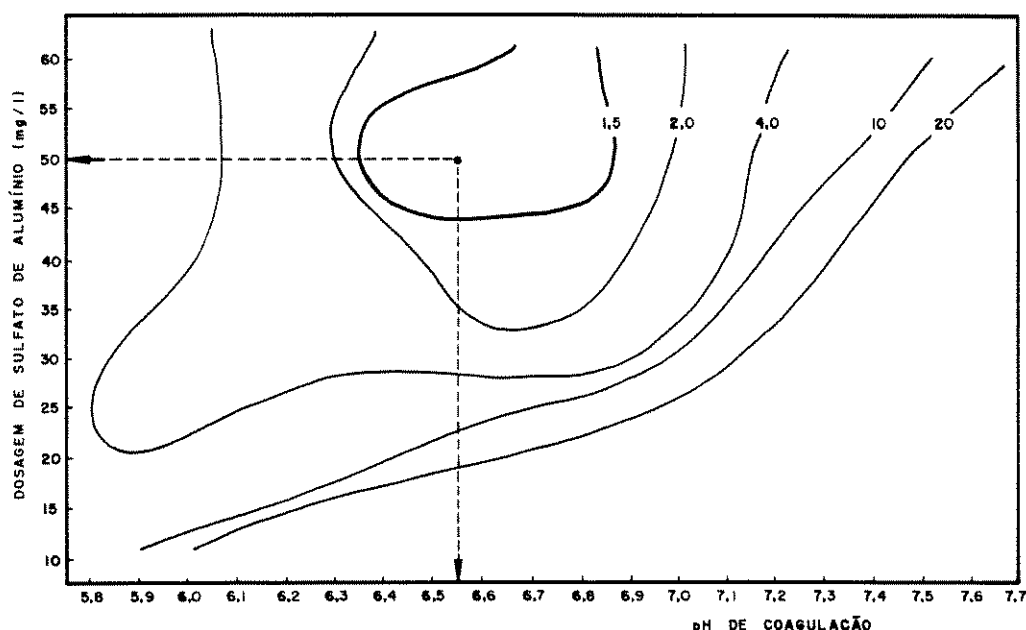


FIGURA 14 - Diagrama de coagulação de água natural. Porcentagem da turbidez remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante (turbidez inicial: 160 uT, cor verdadeira inicial: 30 uH, cor aparente inicial: 1300 uH e alcalinidade: 14,9 mg CaCO_3 /l).

FONTE - MENDES & DI BERNARDO, 1990. p.20. (Adaptado).

3.1.6.3 Coagulação para remoção de cor

Se a cor da água é devida à presença de substâncias húmicas, é possível definir as condições segundo as quais a coagulação resulta eficiente (DI BERNARDO, 1993). De acordo com AMIRTHARAJAH (1989a), as substâncias húmicas apresentam

No diagrama da FIG. 15, em que a água apresenta cor verdadeira de 100 uH e turbidez entre 27 e 30 uT, são observadas duas regiões onde são obtidos valores de remoção de cor verdadeira da ordem de 90%, após coagulação com sulfato de alumínio e posterior floculação e sedimentação.

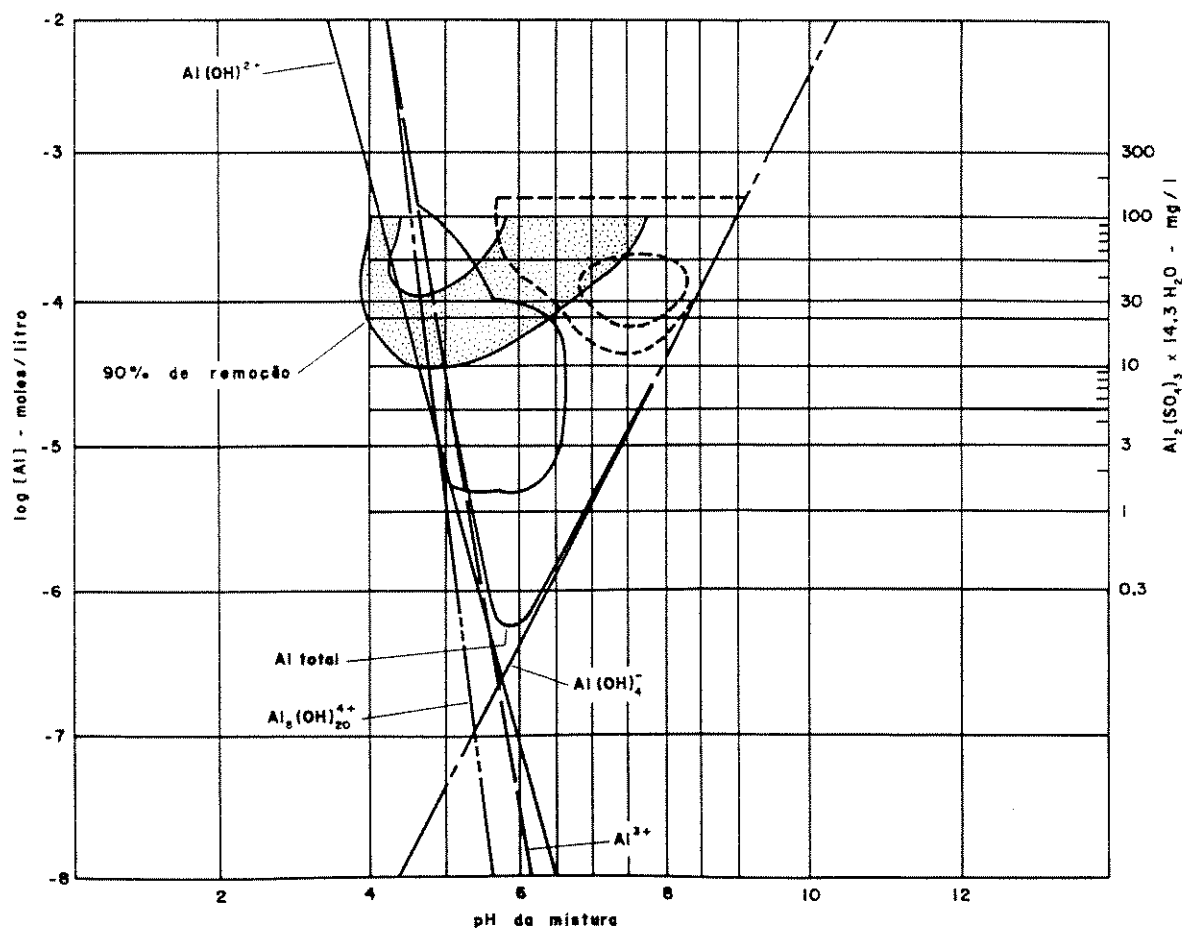


FIGURA 16 - Diagrama de coagulação do alumínio para remoção de cor verdadeira (cor verdadeira = 450 uH e turbidez = 27-30 uT).

FONTE - EDWARDS & AMIRTHARAJAH, 1985. p.54. (Adaptado).

EDWARDS & AMIRTHARAJAH (1985) consideram que o mecanismo de neutralização de cargas ocorre para valores de pH menores que 5,75, e que existe uma relação estequiométrica entre a concentração de ácidos húmicos presentes na água bruta e a dosagem ótima de coagulante. Os

referidos autores citam ainda que, para valores de pH maiores que 5,75, o mecanismo de remoção parece estar relacionado com envolvimento da superfície das substâncias húmicas pelo precipitado de hidróxido de alumínio.

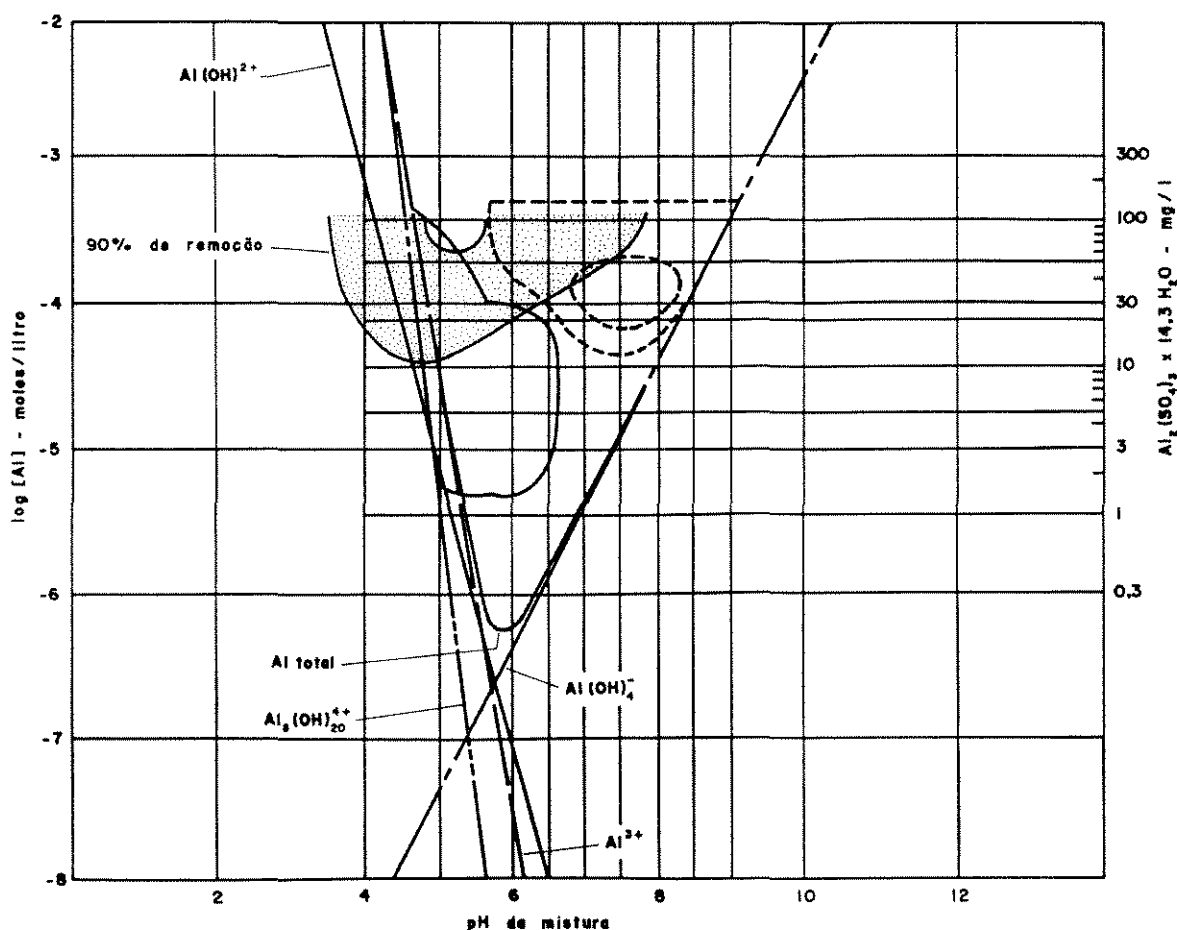


FIGURA 17 - Diagrama de coagulação do alumínio para remoção de cor verdadeira (cor verdadeira = 900 uH e turbidez = 27-30 uT).

FONTE - EDWARDS & AMIRTHARAJAH, 1985. p.55. (Adaptado).

Segundo DI BERNARDO (1993), para valores extremamente elevados de cor verdadeira em relação à turbidez, é necessária maior quantidade de coagulante, resultando uma única região com coagulação efetiva (remoção de cor verdadeira, após floculação e sedimentação igual a 90%), para uma ampla faixa de pH, o que pode ser visto nos

diagramas das FIG. 16 e 17.

3.1.7 Influência da concentração da solução do coagulante na eficiência da coagulação

Segundo DI BERNARDO (1992), a concentração da solução estoque, de sulfato de alumínio ou cloreto férrico, pode variar de 0,1 a 50% nas ETAs, o que contribui para que ocorra uma maior ou menor porcentagem de alumínio ou ferro, na forma de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ou $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, respectivamente, ou na forma de hidroxocomplexos, pois o pH também varia. O diagrama da FIG. 11 mostra a composição das espécies em uma solução estoque de sulfato de alumínio.

Com base em estudos de coagulação, floculação e sedimentação realizados com águas de várias qualidades, no tocante à cor verdadeira e turbidez, MENDES (1989), citado por DI BERNARDO (1993), concluiu que, dependendo da qualidade da água, pode haver influência da concentração da solução de sulfato de alumínio na eficiência de remoção de flocos, principalmente no mecanismo de varredura. Tal influência resultou maior para velocidades de sedimentação relativamente baixas (≤ 1 cm/min), não tendo sido observada influência significativa para velocidades de sedimentação entre 1,5 e 7,0 cm/min. Segundo DI BERNARDO (1993), no mecanismo de coagulação por adsorção e neutralização de carga, a concentração da solução de sulfato de alumínio parece não influir na remoção de flocos por sedimentação.

3.1.8 Floculação

A agitação relativamente lenta, após a coagulação, tem como objetivo proporcionar encontros e transformar partículas menores em agregados maiores ou flocos (DI BERNARDO, 1993). TREWEEK (1979) cita em seu trabalho, que após a mistura rápida, o passo seguinte, na remoção das

partículas coloidais da água bruta, é a floculação. Segundo TREWEEK (1979) e RICHTER & CANEPA DE VARGAS (1984), a floculação é a agitação da massa de água coagulada, para promover o crescimento do microfoco recém formado, até alcançar o tamanho e peso necessários para sua posterior remoção mediante a sedimentação.

BENEFIELD et al. (1982) admitem que os contatos entre as partículas desestabilizadas são essenciais para a ocorrência da aglomeração. De acordo com BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO (1993), esses contatos são realizados por três mecanismos distintos: (1) movimento Browniano; (2) gradiente de velocidade (resultante da agitação da massa líquida); e, (3) sedimentação diferenciada. Segundo BENEFIELD et al. (1982) e RICHTER & CANEPA DE VARGAS (1984), quando os contatos são produzidos pelo movimento Browniano, o processo é denominado floculação pericínética e, quando são produzidos por agitação ou sedimentação, recebem a denominação de floculação ortocínética.

DI BERNARDO (1992) cita que, após a coagulação com um sal de alumínio ou de ferro, a floculação turbulenta parece ser importante até o floco atingir um tamanho entre 200 a 500 μm . Isto feito, a floculação laminar pode resultar mais indicada que a turbulenta, pois naquela, não haveria um aumento das forças que causam a erosão dos flocos.

BENEFIELD et al. (1982) relatam que os valores de gradiente de velocidade para projetos dependem do tipo do coagulante usado. Valores de gradiente de velocidade entre 25 e 100 s^{-1} são considerados aceitáveis para flocos formados por sais de ferro(III) e de alumínio(III), mas valores menores, na faixa de 15 a 20 s^{-1} , são melhores quando são usados polímeros. Os autores relatam, também, que o tempo de detenção em uma câmara de floculação é um parâmetro importante, porque a oportunidade de contato, entre as partículas expostas ao gradiente de velocidade, depende dessa medida de tempo. Segundo os autores, o tempo

de detenção de 30 min é comumente usado em projetos de floculadores.

DI BERNARDO & MENDES (1989) esclarecem que, para cada período de floculação, existe apenas um gradiente de velocidade que, quando aplicado, otimiza a remoção de turbidez e/ou cor.

Resultados de pesquisas realizadas por DI BERNARDO et al. (1987) mostraram que: (1) para uma certa eficiência, existe um tempo mínimo de floculação, abaixo do qual essa eficiência não é obtida, independentemente do valor de G ; (2) para um certo tempo de floculação, há um valor ótimo de G , acima do qual o cisalhamento do floco é mais significativo que o processo de agregação; e, (3) para uma certa eficiência, o tempo total de floculação requerido é menor, quando a unidade de floculação é compartimentada.

Segundo DI BERNARDO (1993), os sistemas de floculação têm sido classificados em hidráulicos ou mecanizados. Dentre os hidráulicos, comumente são encontrados nas estações de tratamento os constituídos de chicanas com escoamento vertical ou horizontal. Os sistemas mecanizados, para promoverem a floculação, podem ter equipamentos com eixo vertical ou horizontal e podem possuir rotores com paletas giratórias, paralelas ou perpendiculares ao eixo.

3.2 Ferro e manganês em águas de abastecimento

3.2.1 Considerações iniciais

BENEFIELD et al. (1982) afirmam que ferro e manganês são constituintes naturais do solo e das rochas. Ferro, um dos elementos mais abundantes, é encontrado com muito mais frequência que o manganês. MORANDI (1987) cita em seu

trabalho que o ferro se encontra nos minerais de silicatos das rochas ígneas, sob a forma de diversos óxidos, tais como, a magnetita, a hematita e a limonita. Os minerais sulfurados e carbonatados também são fontes importantes de ferro, tais como a pirita e a siderita. A autora cita, ainda, que o manganês se encontra em maiores proporções nas rochas metamórficas e sedimentares. Segundo ela, os óxidos de manganês, tais como a manganita e a pirolusita, se acumulam nos solos à medida que os constituintes mais solúveis se separam por lixiviação.

MORANDI (1987) afirma que os hidróxidos e carbonatos de Mn(II) são mais solúveis que os de Fe(II). Apesar disto, segundo a autora e BENEFIELD et al. (1982), as concentrações de ferro e manganês nas águas subterrâneas raramente são superiores a 10 e 2 mg/l, respectivamente.

MORANDI (1987) lembra que a dissolução dos minerais de ferro e manganês é atribuída à ação do dióxido de carbono nas águas subterrâneas. A maior parte deste dióxido de carbono se forma, provavelmente, pela decomposição bacteriana da matéria orgânica extraída do solo por lixiviação. Ainda, segundo a autora, a dissolução desses minerais pode ocorrer em condições anóxicas e na presença de agentes redutores (como, substâncias orgânicas e sulfeto de hidrogênio) capazes de reduzir os compostos oxidados de ferro e manganês aos estados ferroso (Fe^{2+}) e manganoso (Mn^{2+}).

STUMM & MORGAN (1964), citados por SAWYER & McCARTY (1978) e por BENEFIELD et al. (1982), verificaram que, em águas que contêm oxigênio dissolvido, Fe(III) e Mn(IV) são os únicos estados de oxidação estáveis para o ferro e o manganês. As formas químicas associadas a essas duas espécies são altamente insolúveis, indicando que nessas águas haverá muito pouco ferro ou manganês solúvel.

FICEK (1978) explicita que o ferro e o manganês podem também aparecer na água, ligados à matéria orgânica.

Neste caso, segundo CAVALCANTI (1990), a remoção desses íons só pode ser feita mediante tratamento convencional, incluindo precipitação química.

De acordo com MORGAN & STUMM (1964), citados por BENEFIELD et al. (1982), apreciáveis teores de ferro e manganês podem ser encontrados em águas subterrâneas e nas águas dos níveis mais profundos dos lagos e reservatórios, onde as condições anaeróbias favorecem a redução de ferro(III) e manganês(IV) para as formas solúveis, ferro(II) e manganês(II). No entanto, aqueles autores, citados por BENEFIELD et al. (1982), não indicam quais são os teores de ferro e manganês normalmente encontrados naquelas águas.

HAMMER (1979) afirma que, quando expostos ao ar, as formas reduzidas de ferro e manganês vagarosamente se transformam na forma insolúvel e visível, pela oxidação. Segundo ele, a taxa de oxidação depende do valor de pH, da alcalinidade, do teor orgânico e da presença de agentes oxidantes.

FICEK (1978) explica que compostos de ferro e manganês insolúveis, ferro férrico (Fe(III)) e manganês mangânico (Mn(IV)), são facilmente removidos pela coagulação, sedimentação e filtração. No entanto, a remoção de compostos de ferro e manganês solúveis, ferro ferroso (Fe^{2+}) e manganês manganoso (Mn^{2+}), encontra maiores dificuldades.

A presença de ferro e manganês em águas de abastecimento pode acarretar uma série de problemas aos consumidores (BENEFIELD, et al., 1982). No entanto, segundo BATALHA & PARLATORE (1977), do ponto de vista sanitário e nas concentrações normalmente encontradas, não são conhecidos efeitos adversos à saúde. Esses autores salientam, ainda, que o corpo humano requer nutricionalmente de 1 a 2 mg/l de ferro, sempre que a absorção for normal.

3.2.2 Problemas relacionados à presença de ferro e manganês

DI BERNARDO (1993) lembra que muitas regiões do Brasil apresentam problemas nas águas de abastecimento relacionados com a presença de ferro e manganês, decorrentes do tipo de solo em contato com a água superficial ou subterrânea.

BRELAND e ROBINSON (1967), citados por BENEFIELD et al. (1982), relatam vários problemas atribuídos à presença de ferro em águas de abastecimento. Alguns desses problemas podem ser:

- a) Águas com altas concentrações de ferro conferem à água sabor desagradável (gosto metálico);
- b) Prejuízos em indústrias de papel, tecidos, ou couro, devido ao surgimento de manchas em seus produtos;
- c) Aparecimento de manchas em utensílios domésticos como porcelanas e vidrarias, e em aparelhos sanitários;
- d) Roupas podem apresentar manchas amarelas ou marrons;
- e) Precipitados de ferro ocasionam obstrução em canalizações e promovem o crescimento de massas gelatinosas de ferrobactérias. Essas bactérias se soltam e conferem à água uma aparência avermelhada; e,
- f) As ferrobactérias podem causar problemas de gosto e odor na água devido às baixas velocidades de escoamento, que conduzem à sua reprodução.

De acordo com BENEFIELD et al. (1982), os problemas associados à presença de manganês são muito similares àqueles relacionados ao ferro:

- a) O manganês pode produzir problemas de sabor, quando presente em altas concentrações;
- b) O manganês pode provocar manchas em produtos industriais,

como aqueles que são prejudicados pela presença do ferro;

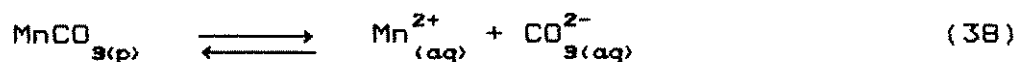
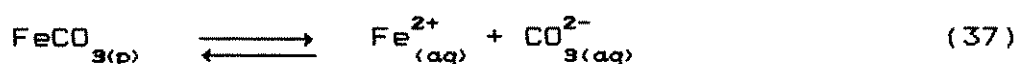
c) Utensílios domésticos podem ficar com manchas marrons ou pretas; e,

d) Roupas podem tornar-se escurecidas.

Devido aos inconvenientes criados pela presença desses metais, BRASIL (1990) estabelece os valores máximos permissíveis para o ferro e o manganês, em águas de abastecimento, em 0,3 e 0,1 mg/l respectivamente.

3.2.3 Solubilidade de compostos de ferro e de manganês

BENEFIELD et al. (1982) relatam que a maioria das águas naturais possui uma quantidade significativa de alcalinidade, isto é, possui carbonatos e bicarbonatos, o que faz com que a faixa de valores de pH varie entre 6,5 e 9,5. As concentrações de ferro e manganês solúveis contidas nessas águas são freqüentemente controladas pela solubilidade de seus carbonatos. As equações (37) e (38) apresentam esquematicamente esses possíveis compostos.



Segundo BENEFIELD et al. (1982), quando a fase sólida do carbonato controla o equilíbrio das concentrações de ferro e manganês solúveis, a concentração solúvel dessas espécies, em qualquer valor de pH, pode ser obtida através de diagramas do tipo log [espécies] x pH. Os diagramas de equilíbrio para os sistemas $\text{FeCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ e $\text{MnCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ são apresentados nas FIG. 18 e 19, respectivamente.

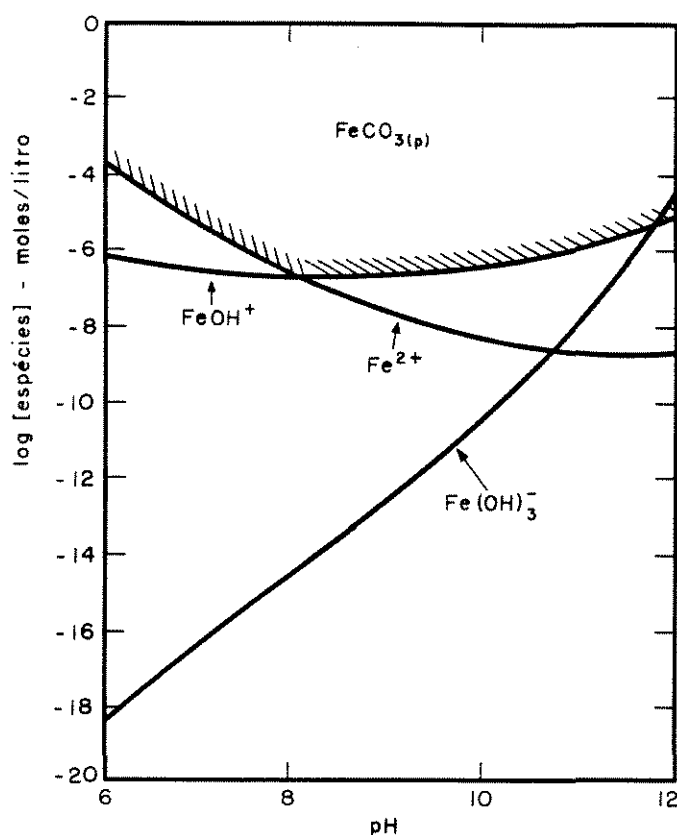


FIGURA 18 - Diagrama de solubilidade para o sistema $\text{FeCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ para $C_T = 10^{-2}$ M.

FONTE - BENEFIELD et al., 1982. p.462. (Adaptado).

Os autores comentam que o ponto de mínima solubilidade do FeCO_3 ocorre para valores de pH próximos de 8, e que para o MnCO_3 isto acontece para valores de pH próximos de 10. Ainda, segundo eles, para um certo valor de pH, as solubilidades do carbonato de ferro(II) e do carbonato de manganês(II) são inversamente proporcionais à concentração de equilíbrio das espécies de carbono total (C_T). Isto é, quanto maior a concentração das espécies de carbono total, menor é a da espécie metálica solúvel. Como a alcalinidade da maioria das águas naturais é devida, principalmente, ao sistema de ácido carbônico, esta relação inversa também existe entre a alcalinidade e a concentração do metal solúvel.

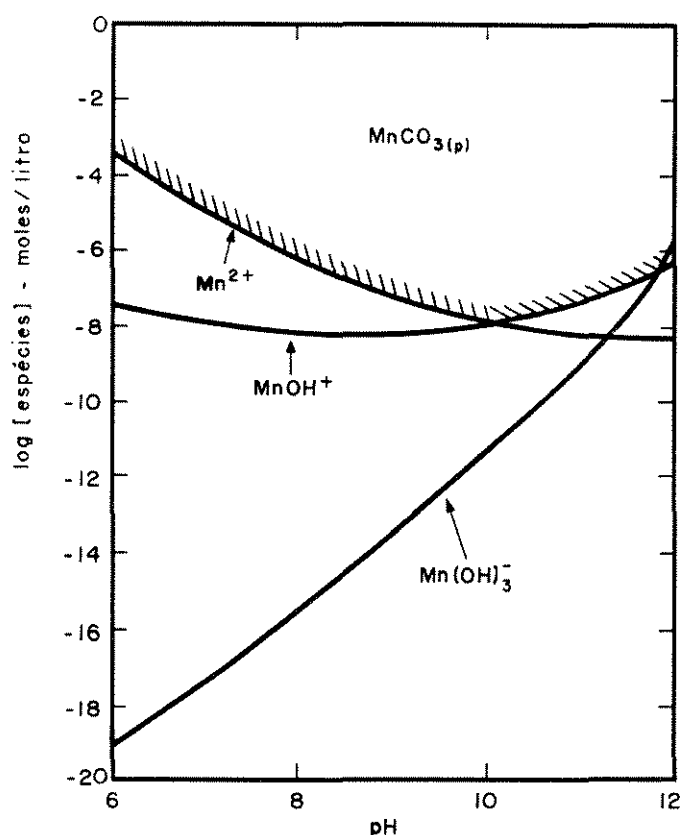


FIGURA 19 - Diagrama de solubilidade para o sistema $\text{MnCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ para $C_T = 10^{-2}$ M.

FONTE - BENEFIELD et al., 1982. p.463. (Adaptado).

3.2.4 Processos indicados para remoção de ferro e manganês de águas de abastecimento

Segundo DI BERNARDO (1993), são conhecidos diferentes processos para remoção de ferro e manganês, embora o de oxidação em pH apropriado, com aeração ou uso de oxidantes químicos, seja o mais apropriado.

Os métodos usualmente empregados para controle ou remoção de ferro e manganês, citados por FICEK (1978), BENEFIELD et al. (1982) e DI BERNARDO (1993), são:

a) Formação de precipitado e filtração;

- aeração, sedimentação e filtração (com ou sem adição de cloro e alcalinizante para ajuste de pH);

- oxidação com permanganato de potássio, cloro, dióxido de cloro, seguida da filtração (com ou sem adição de alcalinizante).

b) Troca iônica;

c) Estabilização com polifosfatos; e,

d) Zeólito de manganês.

Na TAB. 5, extraída do trabalho de DI BERNARDO (1993), são apresentados, resumidamente, dados relativos à estequiometria das reações de oxidação de ferro e manganês.

TABELA 5

Quantidade de oxidante necessária, estequiometricamente, para oxidação de 1 mg de ferro, ou de manganês

TIPO DE REACÃO	RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA	
	(mg de oxidante para remover 1 mg de ferro ou de manganês)	
	Ferro	Manganês
Oxidação de ferro(II) ou manganês(II) com oxigênio		
- oxigênio requerido (O_2)	0,14	0,29
- íons hidrogênio produzidos (H^+)	0,04	0,04
- alcalinidade consumida ($CaCO_3$)	1,80	1,80
Oxidação de ferro(II) ou manganês(II) com permanganato		
- permanganato requerido ($KMnO_4$)	0,94	1,92
- íons hidrogênio produzidos (H^+)	0,03	0,02
- alcalinidade consumida ($CaCO_3$)	1,49	1,21
Oxidação de ferro(II) ou manganês(II) com cloro		
- cloro requerido (Cl_2)	0,64	1,29
- íons hidrogênio produzidos (H^+)	0,05	0,07
- alcalinidade consumida ($CaCO_3$)	2,70	3,64

FONTE - DI BERNARDO, 1993. p.108. (Adaptado).

3.3 Permanganato de potássio para remoção de ferro e manganês em águas de abastecimento

3.3.1 Considerações iniciais

A primeira discussão sobre a aplicação do permanganato de potássio no tratamento de água foi promovida por HOUSTON, para controle de gosto e odor, segundo citação de FICEK (1978), em publicações no London Water Board, de 1920 a 1930. Segundo FICEK (1978), desde que foram publicados esses trabalhos de HOUSTON, o KMnO_4 não foi muito empregado no tratamento de água (exceto para remoção de ferro e manganês), até aproximadamente 1960. O permanganato só passou a ser utilizado, principalmente, para prevenção e remoção de gosto e odor, quando foram desenvolvidas as técnicas para sua aplicação.

SINGER et al. (1980) relatam que o permanganato de potássio é um dos vários oxidantes, que pode ser usado como substituto do cloro em pré-tratamentos oxidativos, que visam, oxidação de ferro e manganês, eliminação de gosto e odor, e remoção de cor.

Uma das aplicações do permanganato de potássio é a remoção de precursores de THM. No trabalho de pesquisa desenvolvido por MYERS (1990), foram testadas várias técnicas para redução das concentrações de precursores de THM da água bruta. Uma das técnicas utilizadas foi a aplicação do permanganato de potássio com o carvão ativado em pó na água bruta. Após a realização das diversas etapas de tratamento, foi efetuada filtração em meio de carvão ativado granulado, resultando em baixas concentrações de precursores de THM na água filtrada.

FICEK (1978) e HAMMER (1979) salientam que o primeiro requisito para o uso do permanganato de potássio é que o sistema de tratamento inclua filtração. HAMMER (1979) explica que a filtração é essencial, porque uma

significativa quantidade de óxidos metálicos flocculentos não são suficientemente pesados para sedimentar por gravidade. Segundo ele, o ferro e o manganês, carregados para o filtro, revestem o meio com óxidos, aumentando a taxa de remoção desses elementos por filtração. FICEK (1978) afirma que o dióxido de manganês produzido pela redução do permanganato é insolúvel e deve ser removido. De outra maneira, a água final do tratamento pode apresentar cor e, conseqüentemente, ocasionar manchas em roupas, e em acessórios de cozinha e banheiro. O autor cita que, freqüentemente, o dióxido de manganês age como um coagulante auxiliar, reduzindo a quantidade de coagulante primário requerida para a clarificação da água. O referido autor afirma que são necessários ensaios de coagulação-floculação para otimização das dosagens de produtos químicos, incluindo o permanganato de potássio, para o tratamento completo.

3.3.2 Propriedades químicas e físicas do permanganato de potássio

O permanganato de potássio, representado pela fórmula química KMnO_4 , é descrito como um agente oxidante. Em soluções aquosas, o KMnO_4 fornece oxigênio para efetuar uma troca química em muitos compostos orgânicos e inorgânicos (FICEK, 1978). De acordo com HAMMER (1979), a oxidação com permanganato de potássio pode ser vantajosa para algumas águas, pois a sua taxa de reação é relativamente independente do pH. Algumas características químicas e físicas do permanganato de potássio estão colocadas na TAB. 6.

FICEK (1978) relata que, quando dissolvido na água, o permanganato de potássio dá, à solução, uma cor que pode variar do rosa ao púrpura, dependendo da relativa concentração desse produto químico. De acordo com esse autor, trabalhos de pesquisa realizados com dióxido de

manganês e nitrato de potássio demonstraram que, quando esses produtos são dissolvidos na água, a solução torna-se púrpura, depois azul, vermelha e finalmente verde. Essa característica fez com que fosse dado, ao permanganato de potássio, o nome de "camaleão". As mudanças de cor são devidas às várias mudanças de valência que o manganês pode sofrer, variando de (zero), quando apresenta-se no estado de elemento metálico, até (+7), o de máxima oxidação do íon permanganato.

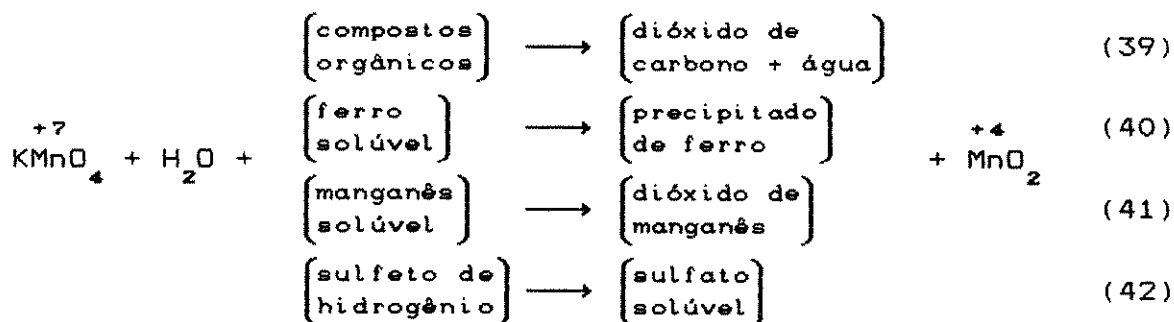
TABELA 6

Características químicas e físicas do permanganato de potássio

Fórmula molecular	KMnO_4
Massa molecular	158 g
Massa específica	1440 - 1600 kg/m ³
Aspecto físico	cristalino (cerca de 80 mesh)
Estabilidade	indefinida quando armazenado em recipientes fechados
Solubilidade em água	próximo de 5% em peso a temperatura ambiente

FONTE - FICEK, 1978. p.462. (Adaptado).

FICEK (1978) lembra que, em processos de tratamento de água, o manganês, no permanganato, é reduzido do estado +7 ao estado +4, sendo este, referente ao dióxido de manganês insolúvel. A mudança de cor ocorre de rosa ou púrpura, para amarelo ou marrom, dependendo das relativas concentrações. Segundo o referido autor, dentro da faixa de variação de pH utilizada nas ETAs, as reações gerais, de forma simples, podem ser escritas através das equações de (39) a (42). O autor esclarece que o subproduto dióxido de manganês é insolúvel, e é normalmente removido através da coagulação, sedimentação e filtração.



3.3.3 Pontos de aplica\u00e7\u00e3o

FICEK (1978) relata que o permanganato de pot\u00e1ssio deve ser aplicado logo na chegada da \u00e1gua bruta ao sistema de tratamento, como mostrado no esquema da FIG. 20, e antes da adi\u00e7\u00e3o dos outros produtos qu\u00edmicos. Segundo o autor, algumas esta\u00e7\u00f5es de tratamento s\u00e3o projetadas de forma que o ponto de aplica\u00e7\u00e3o do permanganato de pot\u00e1ssio seja na caixa de chegada de \u00e1gua bruta, como mostrado no esquema da FIG. 21.

De acordo com FICEK (1978), se n\u00e3o h\u00e1 possibilidade de aplica\u00e7\u00e3o junto \u00e0 caixa de chegada, o permanganato de pot\u00e1ssio deve ser introduzido a montante da unidade de mistura r\u00e1pida, ou nela pr\u00f3pria. O autor cita que a aplica\u00e7\u00e3o do permanganato deve ser controlada, de maneira que a cor rosa n\u00e3o v\u00e1 al\u00e9m da unidade de mistura r\u00e1pida. Se mais tempo for necess\u00e1rio para se completar a oxida\u00e7\u00e3o com o permanganato de pot\u00e1ssio, o canal de \u00e1gua coagulada ou a c\u00e2mara de flocula\u00e7\u00e3o podem ser usadas, como indicado na FIG. 20, por\u00e9m a possibilidade de o di\u00f3xido de mangan\u00eas na forma coloidal passar pelos filtros torna-se maior. Se ocorrer o transpasse dos filtros pelo di\u00f3xido de mangan\u00eas, a \u00e1gua final, provavelmente, adquirir\u00e1 uma cor amarela.

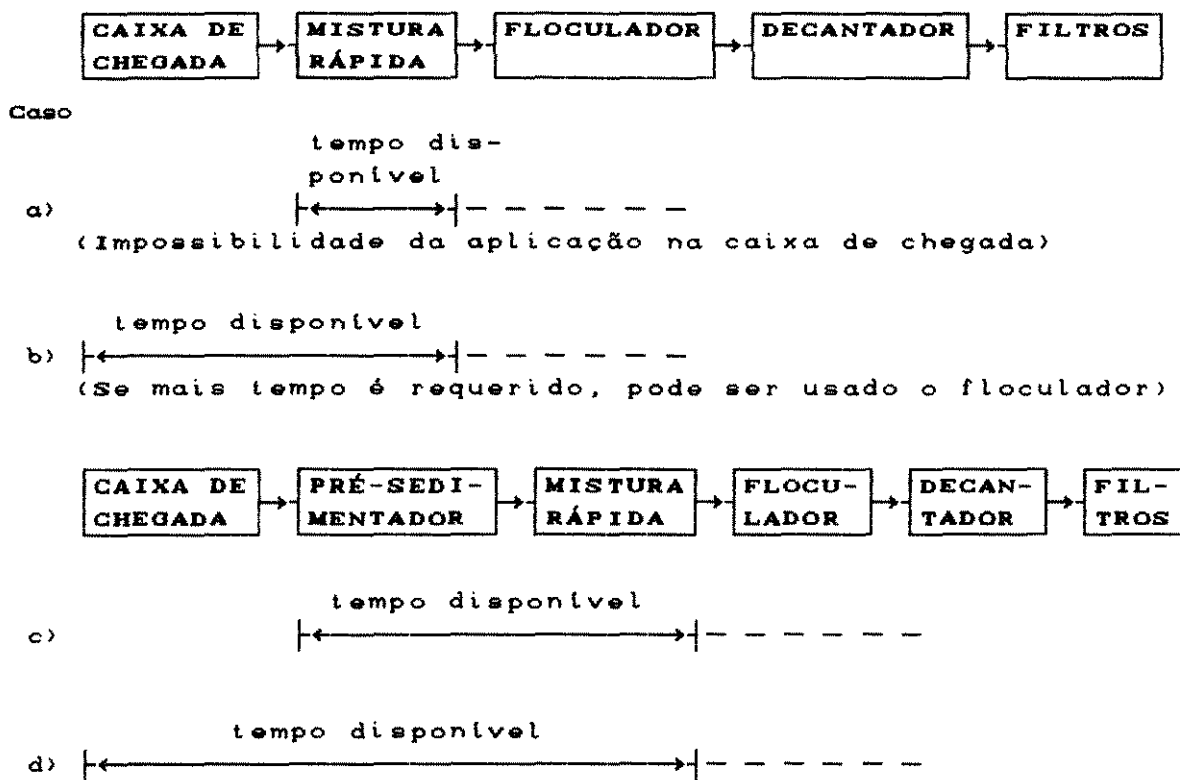


FIGURA 20 - Tempo disponível para oxidação com permanganato de potássio.

FONTE - FICEK, 1978. p.466. (Adaptado).

FICEK (1978) relata que algumas ETAs aplicaram dosagens excessivas de KMnO_4 , devido a problemas com o equipamento dosador ou, devido a rápida redução da demanda desse produto químico, ocasionando a passagem de água com coloração rosa pelos filtros. Apesar de o permanganato de potássio não ser tóxico, nos níveis normalmente empregados nas ETAs, o referido autor recomenda cuidados na sua aplicação, devendo ser utilizada somente a dosagem necessária, a fim de se evitar algum residual na água final. O autor cita, ainda, que carvão ativado pode ser usado nos filtros para remover algum residual de KMnO_4 que, eventualmente, possa estar presente na água clarificada.

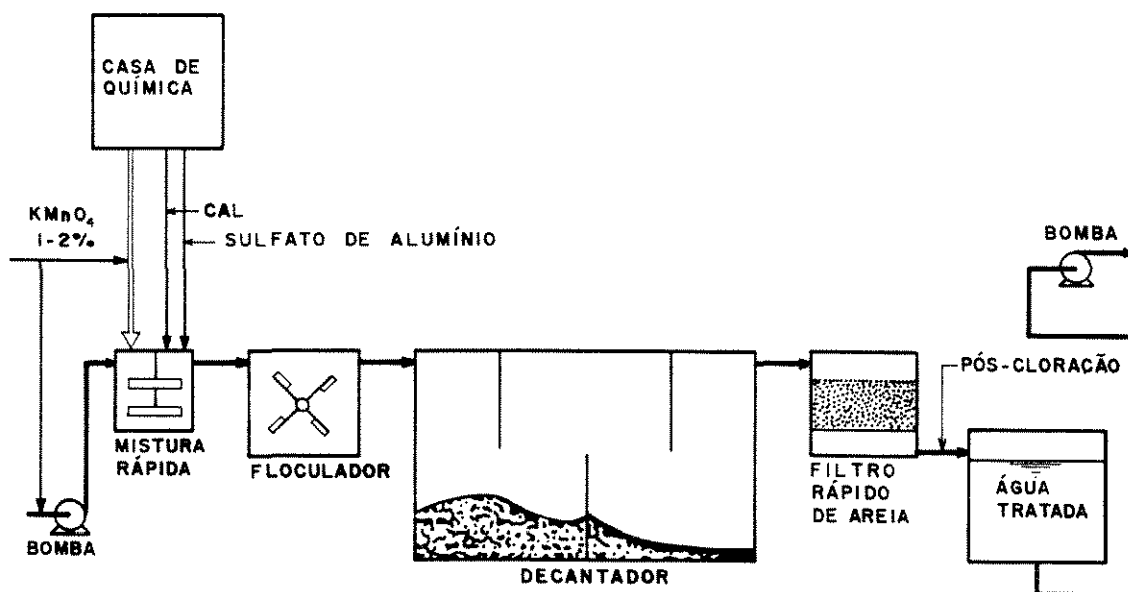


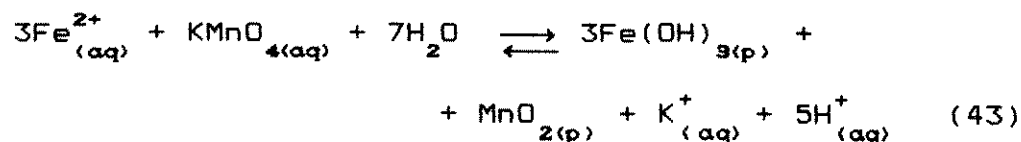
FIGURA 21 - Esquema de uma estação de tratamento de água, mostrando o ponto de aplicação da solução de permanganato de potássio.

FONTE - FICEK, 1978. p.466. (Adaptado).

3.3.4 Remoção de ferro e manganês

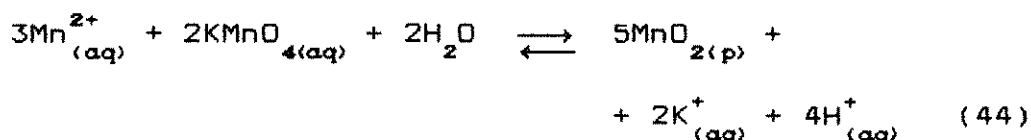
No trabalho apresentado por FICEK (1978), é explicitado que o uso de KMnO_4 , para remoção de ferro e manganês, é muito atrativo, porque as reações são completas, rápidas, e requerem uma quantidade mínima do produto químico.

Estequiometricamente, 0,94 mg/l de permanganato de potássio oxida 1 mg/l de ferro ferroso, de acordo com a eq. (43), retirada de BENEFIELD et al. (1982).



FICEK (1978) afirma que o permanganato de potássio é muito efetivo na oxidação de manganês solúvel. A estequiometria da eq. (44), extraída de BENEFIELD et al.

(1982), que mostra a oxidação do manganês, explicita que são requeridos 1,92 mg/l de permanganato de potássio para oxidar 1 mg/l de manganês.



BENEFIELD et al. (1982) mencionam que a oxidação do manganês consome aproximadamente o dobro da quantidade de oxidante que o ferro, o que pode ser notado nas equações (43) e (44). Segundo os autores, isto ocorre, porque na oxidação do manganês, a mudança da valência é de duas unidades, enquanto que a mudança da valência, na oxidação do ferro, é de apenas uma unidade.

De acordo com BENEFIELD et al. (1982), embora a estequiometria estabeleça a quantidade do oxidante requerida para uma situação particular de tratamento, a mesma não indica o tempo necessário para a completa oxidação do ferro e do manganês. O tempo de retenção necessário é controlado pela cinética das reações.

HAMMER (1979) lembra que a quantidade de permanganato de potássio necessária na prática, para promover a oxidação do ferro e do manganês, é, freqüentemente, inferior à teórica.

Para a determinação da quantidade de permanganato de potássio para tratar uma água, MORANDI (1987) realizou ensaios de coagulação-floculação. A autora manteve constante a dosagem de coagulante e adicionou quantidades crescentes de permanganato de potássio. Para a realização dos ensaios iniciais, a referida autora utilizou água bruta do Rio Guaíba, que apresentava concentrações da ordem de 1,69 mg/l de ferro e 0,052 mg/l de manganês. Por considerar o teor de ferro elevado, MORANDI (1987) não adicionou solução padrão de ferro na água bruta. Já a concentração de manganês foi

considerada baixa, razão pela qual a autora optou pela adição de solução padrão de sulfato manganoso em concentração de 0,50 mg/l de manganês.

Através dos testes realizados, MORANDI (1987) concluiu que o permanganato de potássio reduz teores de ferro e manganês em águas com pH neutro (redução média de 98,2% e 88,0%, respectivamente, para a água do Rio Guaíba). Esta redução foi conseguida empregando-se 1,0 mg/l de KMnO_4 , enquanto que, somente com o tratamento clarificante, a porcentagem média de redução foi de 90,8% do teor de ferro e 16,1% do teor de manganês. No entanto, a autora salienta que a bibliografia indica que melhores resultados podem ser obtidos com valores de pH mais elevados, procedendo-se à alcalinização antes da adição do permanganato de potássio e do agente coagulante.

KNOCKE et al. (1991) realizaram experimentos para quantificar a cinética de oxidação do Fe^{2+} e do Mn^{2+} , usando KMnO_4 ou dióxido de cloro (ClO_2), e ilustrar os efeitos da concentração dos íons metálicos reduzidos, da variação dos valores de pH, temperatura, e da presença de carbono orgânico dissolvido (COD), na cinética de oxidação. Para reações lentas (tempo de 30 a 120 s), foi empregado um aparelho de "Jar Test". O procedimento dos ensaios incluiu a adição do oxidante à solução em agitação para o início da reação, e a adição de um agente extintor para terminar o teste. Em seguida, realizou-se a filtração da amostra e análise do filtrado, para determinação das concentrações residuais dos íons metálicos. Já para quantificar as rápidas reações de oxidação, foi construído um aparelho de manutenção de vazão constante (FIG. 22). O princípio do método consiste na mistura das soluções reagentes dos vasos (A) e (B), na válvula (ponto C), as quais reagem no tubo (D), até a reação ser interrompida por um agente extintor, contido no vaso coletor de amostra (E). Um dos vasos recebeu solução oxidante (solução de KMnO_4 ou de ClO_2), enquanto que

o outro recebeu solução de metal reduzido (solução de Fe^{2+} ou de Mn^{2+}). As células (A) e (B) foram pressurizadas com $\text{N}_{2(g)}$, para manutenção da pressão constante no sistema, garantindo, assim, vazões uniformes. O fluxo foi iniciado ou interrompido pela válvula (C). O tempo de residência da mistura de soluções no tubo (D) pôde ser variado através de mudanças da pressão aplicada ou do comprimento do tubo. A pressão nas células foi variada de 10 a 40 psi, e o comprimento do tubo variou de 30 a 50 cm. Essas variações produziram tempos de reação, no tubo (D), de 0,1 a 30 s.

O experimento foi conduzido usando águas preparadas em laboratório, com uma concentração inicial de ferro solúvel (Fe^{2+}) de 2 mg/l ou, de manganês solúvel (Mn^{2+}), com 1 mg/l. As dosagens de oxidante variaram de 105 a 200% da dosagem requerida pelos cálculos estequiométricos, para a oxidação do íon metálico reduzido. As soluções utilizadas nos experimentos de oxidação foram preparadas com água deionizada, adicionadas de 0,25 meq/l de Na_2SO_4 , 1,0 meq/l de CaCl_2 e 1 a 4 meq/l de NaHCO_3 , para proporcionar a capacidade tampão adequada. O agente extintor utilizado para interromper o processo de oxidação, quando o agente oxidante utilizado foi o KMnO_4 , foi o óxido de fenilarsina. Testes, empregando o permanganato de potássio e cinco vezes a dosagem estequiométrica de óxido de fenilarsina, indicaram que, mesmo para tempos de reação inferiores a 0,1 s, o óxido de fenilarsina interrompeu eficientemente a reação química.

O sucesso do uso do aparelho de manutenção de vazão constante, utilizado por KNOCKE et al. (1991), exigiu que a mistura das soluções de metal reduzido e oxidante ocorresse muito mais rapidamente do que as reações de oxidação. Testes, envolvendo cores indicadoras, mostraram que a mistura completa foi obtida quando a velocidade no tubo excedeu 0,2 m/s (número de Reynolds próximo de 200). Como todos os ensaios realizados com esse aparelho empregaram velocidades bem superiores a 0,2 m/s, as velocidades de

mistura das soluções resultaram superiores às velocidades de oxidação.

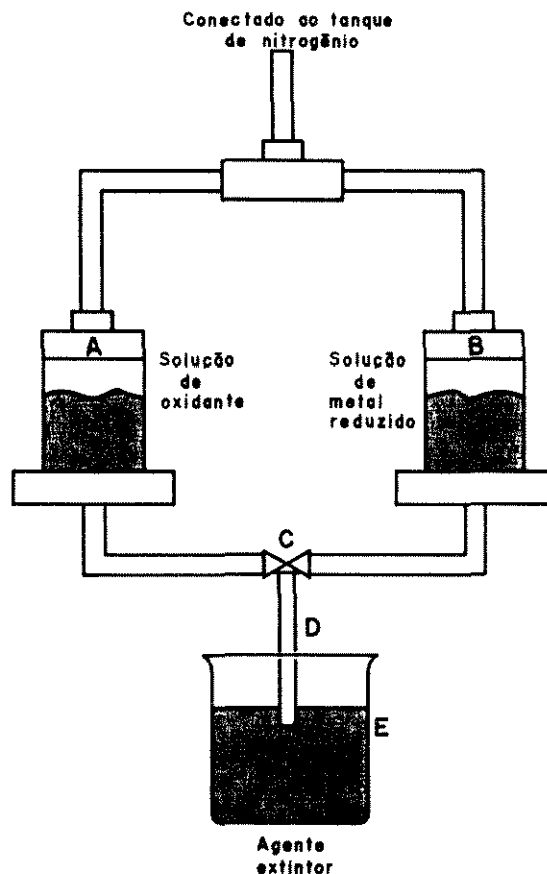


FIGURA 22 - Esquema do aparelho de manutenção de vazão constante.

FONTE - KNOCKE et al., 1991. p.80. (Adaptado).

Os resultados do trabalho de pesquisa desenvolvido por KNOCKE et al. (1991) permitiram aos autores concluir que a oxidação do Fe^{2+} pelo KMnO_4 , na ausência de matéria orgânica, resultou em velocidades de oxidação extremamente altas. Ensaio de oxidação empregando o KMnO_4 , realizados com o menor tempo de reação possível com o aparelho de manutenção de vazão constante (aproximadamente 0,1 s), valores de pH não inferiores a 5,5, e, sob condições de baixa temperatura (2°C), mostraram que todo o ferro reduzido foi oxidado durante esse período de tempo.

Em contraste com a oxidação do Fe^{2+} em sistemas inorgânicos, a capacidade do KMnO_4 , para oxidar Fe^{2+} complexado com carbono orgânico dissolvido, foi acentuadamente diminuída. Testes foram conduzidos utilizando ácidos húmicos e fúlvicos, e os resultados indicaram que o ferro complexado é altamente resistente à oxidação pelo KMnO_4 . Os efeitos dos ácidos fúlvicos na oxidação do Fe^{2+} podem ser observados no gráfico da FIG. 23.

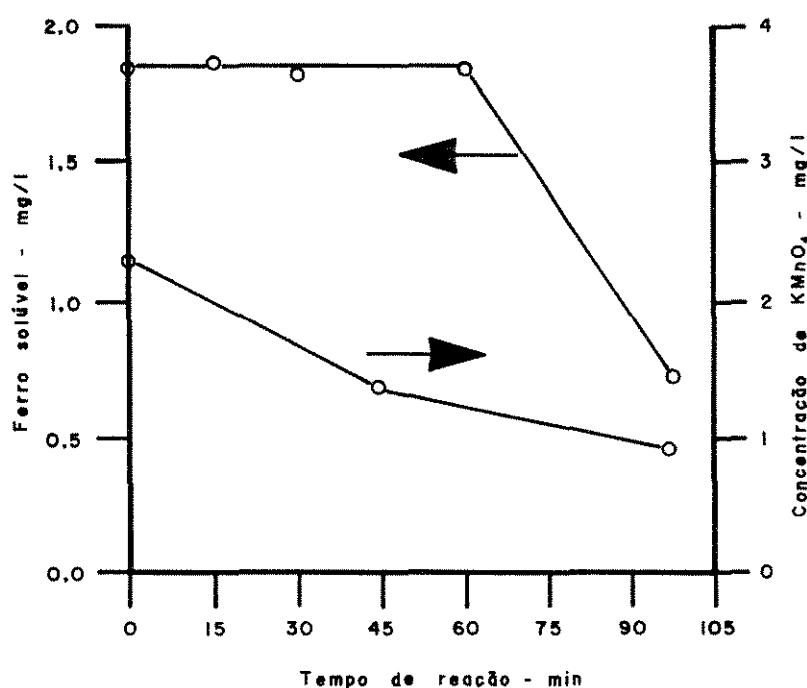


FIGURA 23 - Curvas mostrando a persistência do ferro solúvel e do permanganato de potássio em água contendo 3 mg/l de ácidos fúlvicos (temperatura = 25°C ; pH = 6,5).

FONTE - KNOCKE et al., 1991. p.84. (Adaptado).

Os dados indicaram que o Fe^{2+} , complexado pelos ácidos fúlvicos, pode ser oxidado pelo KMnO_4 , desde que haja suficiente tempo de contato (> 1 h) e uma dosagem de oxidante superior àquela requerida estequiometricamente. Para soluções de ferro reduzido contendo ácidos húmicos e fúlvicos, dosagens adicionais de oxidante devem ser

aplicadas para satisfazer a demanda competitiva exercida pela matéria orgânica.

Os resultados da investigação experimental de KNOCKE et al. (1991) demonstraram, também, que, para todas as concentrações iniciais utilizadas de Mn^{2+} , variável de 0,2 a 1,5 mg/l, a velocidade de oxidação do manganês foi alta. A completa oxidação, segundo os autores, ocorreu em menos de 10 s, sob a condição de pH igual a 7. As curvas da FIG. 24. ilustram os resultados obtidos.

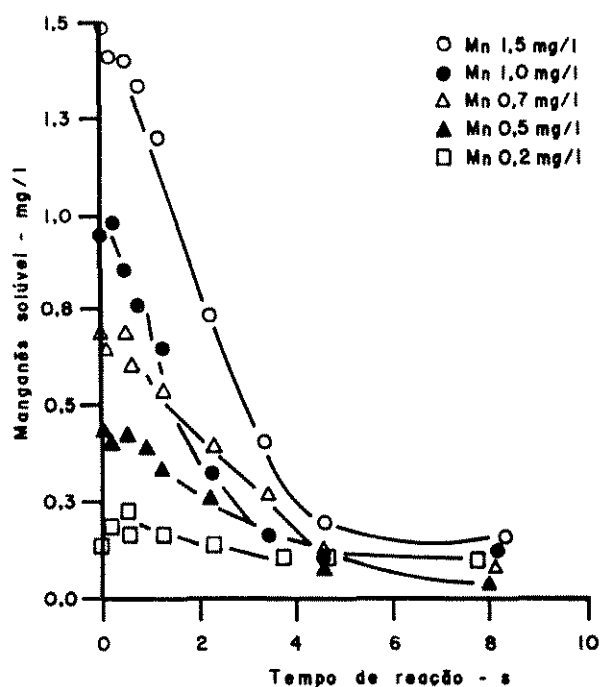


FIGURA 24 - Curvas mostrando o efeito da concentração inicial de Mn^{2+} na oxidação pelo permanganato de potássio (temperatura = 25°C; pH = 7,0; COD ≤ 1 mg/l).

FONTE - KNOCKE et al., 1991. p.80. (Adaptado).

O efeito da variação dos valores de pH na oxidação do Mn^{2+} , em águas com baixa concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), é mostrado nas curvas da FIG. 25. KNOCKE et al. (1991) citam que o tempo de reação, para pH igual a 9, é curtíssimo (aproximadamente 0,1 s). Os autores

salientam que, até para baixos valores de pH (pH = 5,5), a oxidação do Mn^{2+} foi virtualmente completada em menos de 20 s.

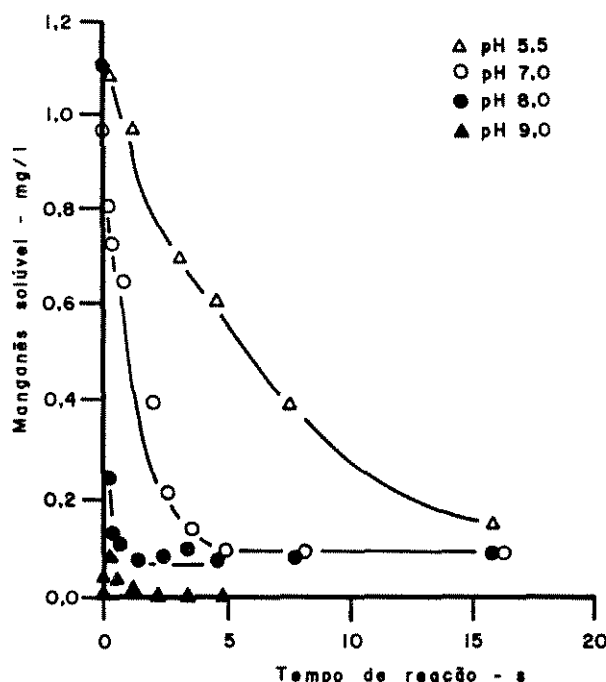


FIGURA 25 - Curvas mostrando o efeito da variação do pH da solução na oxidação do Mn^{2+} pelo permanganato de potássio (temperatura = 25 °C; COD < 1 mg/l).

FONTE - KNOCKE et al., 1991. p.81. (Adaptado).

Segundo KNOCKE et al. (1991), a diminuição da temperatura da solução produz um mensurável decréscimo na velocidade de oxidação do Mn^{2+} , em todas as condições de pH consideradas. Resultados representativos, para pH igual a 5,5, estão apresentados na FIG. 26. Os autores comentam que, apesar de o decréscimo da temperatura da solução diminuir consideravelmente a velocidade da reação, ainda foi possível realizar uma oxidação eficiente num tempo relativamente curto.

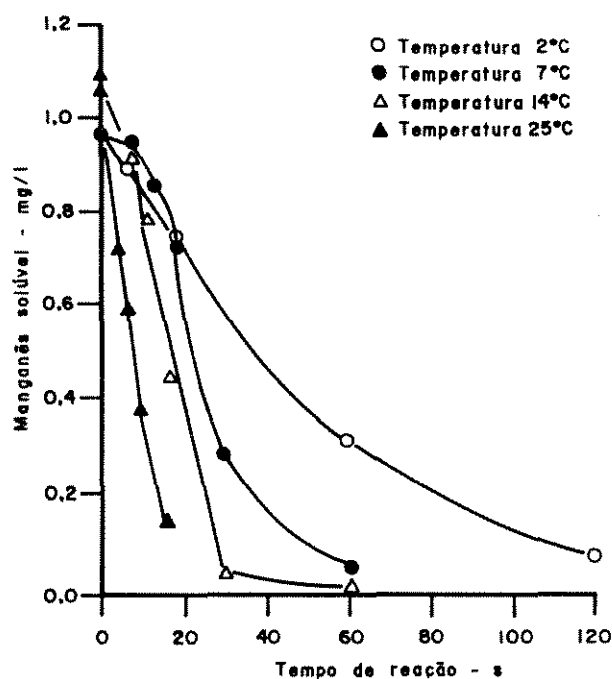


FIGURA 26 - Curvas mostrando o efeito da temperatura na velocidade de oxidação do Mn^{2+} pelo permanganato de potássio (COD < 1 mg/l; pH = 5,5).

FONTE - KNOCKE et al., 1991. p.81. (Adaptado).

Efeitos do COD, na velocidade de reação do Mn^{2+} pelo $KMnO_4$, são ilustrados através de curvas na FIG. 27. Apesar da adição de substâncias húmicas e fúlvicas resultar em um decréscimo na velocidade de oxidação do Mn^{2+} , a mesma ainda foi alta do ponto de vista para aplicações práticas, até para o nível mais alto de COD (10 mg/l).

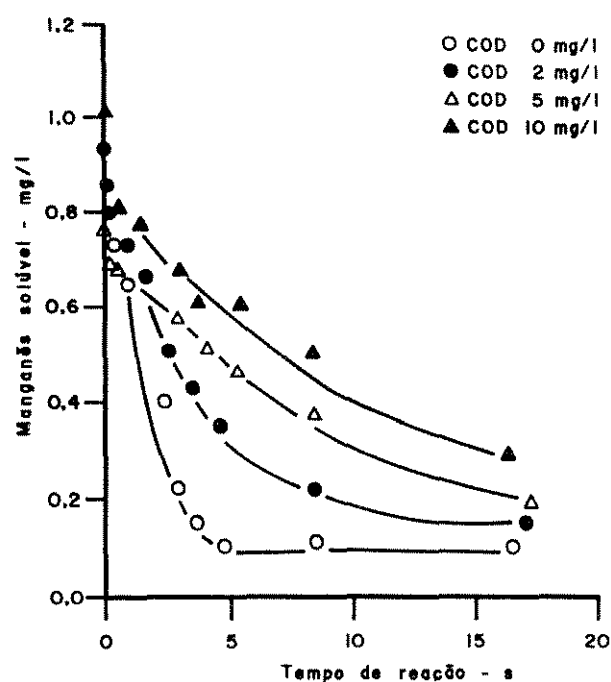


FIGURA 27 - Curvas mostrando a variação do tempo de oxidação do Mn^{2+} pelo permanganato de potássio na presença de diferentes concentrações de ácidos fúlvicos (temperatura = 25°C; pH = 7,0).

FONTE - KNOCKE et al., 1991. p.81. (Adaptado).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Considerações iniciais

A investigação experimental foi realizada nas dependências do Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP.

A água estudada foi a do Rio Atibaia, principal manancial da cidade de Campinas, o qual atende as Estações de Tratamento de Água 3 e 4 da Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A (SANASA). Na época de estiagem, o Rio Atibaia tem a qualidade de suas águas muito prejudicada com o aumento da concentração dos poluentes e contaminantes provenientes de despejos industriais e domésticos, havendo, algumas vezes, necessidade de paralisação do processo de tratamento de água.

Para a realização dos ensaios, foi coletado, quinzenalmente, um volume aproximado de 220 litros de água, utilizando-se de uma derivação existente na 4ª adutora da 3ª Estação de Recalque do Rio Atibaia.

O trabalho experimental foi dividido nas seguintes etapas:

a) Realização de ensaios de coagulação-floculação em aparelho de "Jar Test" para fixação dos melhores parâmetros

de floculação;

b) Realização de ensaios de coagulação-floculação para obtenção de dados que permitam a obtenção dos diagramas de coagulação no mecanismo da varredura;

c) Verificação da eficiência do sulfato de alumínio, na remoção de ferro e manganês adicionados à água bruta, em ensaios de coagulação-floculação; e,

d) Verificação da remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento de águas de abastecimento com permanganato de potássio.

4.2 Descrição dos equipamentos

4.2.1 Equipamento para ensaio de coagulação-floculação

Para o ensaio de coagulação-floculação, foi utilizado um aparelho de coagulação-floculação da marca Polilab, modelo Turb-Floc/2. O aparelho possui motorização dotada de um sistema que permite a variação de sua rotação de forma contínua, até o limite máximo de 105 rpm. Os seis reatores em acrílico, que integram o conjunto, têm, individualmente, um volume útil de dois litros, seção quadrada em planta, e parede com espessura de 3 mm. O agitador é constituído de paleta de 7,0 x 4,5 cm em resina plástica e é do tipo magnético. Um acessório do aparelho, que possibilita a coleta simultânea de água decantada dos seis reatores, consiste de um suporte capaz de acomodar doze frascos, sendo seis frascos para descarte de água das mangueiras e, os outros seis, para coleta das amostras.

O aparelho de coagulação-floculação é mostrado na FIG. 28.

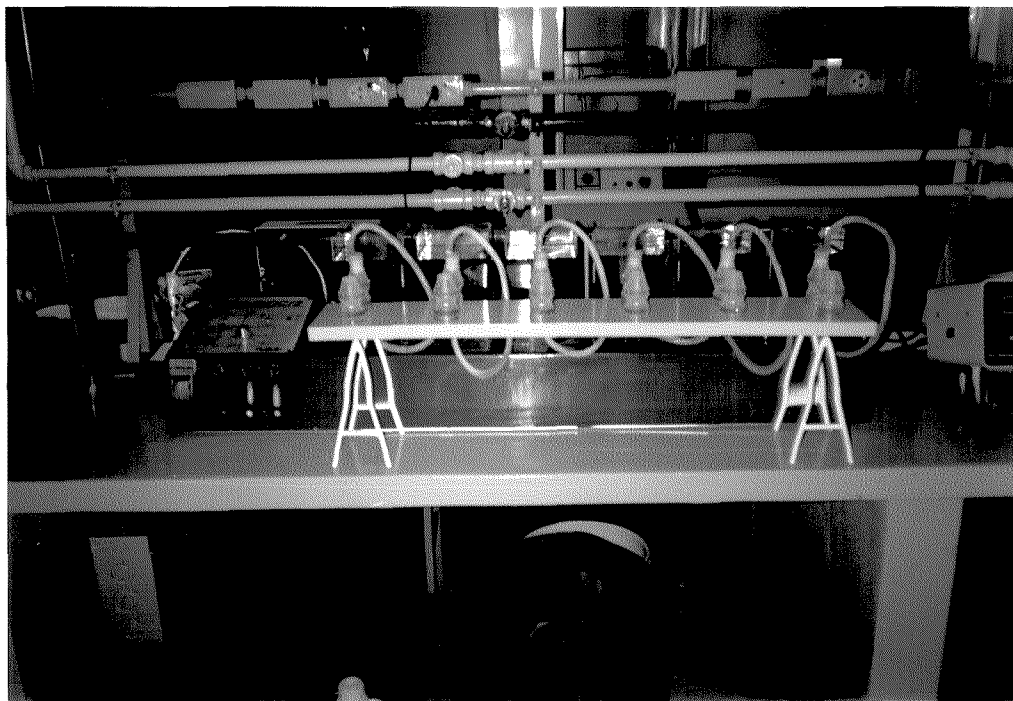


FIGURA 28 - Fotografia do aparelho de coagulação-floculação.

4.2.2 Equipamentos para determinação dos parâmetros de qualidade da água

A determinação dos valores relativos aos parâmetros de qualidade da água foi efetuada de acordo com o AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, 1989 (STANDARD METHODS, 1989). Os parâmetros de qualidade que foram verificados e os respectivos equipamentos estão descritos a seguir:

a) Turbidez. Sua determinação foi realizada empregando-se um turbidímetro da marca HACH, modelo 2100A, incluindo padrões de turbidez, tubos para amostras, e escalas de turbidez;

b) Cor aparente. A determinação da cor aparente foi feita pelo método da comparação visual, utilizando-se um comparador da marca Hellige Aqua Tester, modelo nº 611-A. A unidade de cor, também conhecida como unidade Hazen (uH), é obtida quando se dissolve 1 mg de cloroplatinato de potássio e 0,5 mg de cloreto de cobalto em 1 litro de água destilada com pH igual a 7;

c) pH. A determinação do pH foi realizada através de potenciômetro da marca Analion, modelo IA 601, leitura digital com precisão centesimal, e compensação de temperatura;

d) Alcalinidade e dureza. A alcalinidade foi determinada através de titulação potenciométrica da amostra. Já a dureza foi determinada empregando-se o método titulométrico com EDTA;

e) Temperatura. A medida de temperatura foi efetuada com termômetro de mercúrio, faixa de medição compreendida entre - 10 a 150 °C, com a menor escala de um grau;

g) Condutividade. A determinação da condutividade foi feita através de um condutivímetro da marca Metrohm Herisau, modelo E527, com eletrodo EA 608. A constante do aparelho é igual a 0,83; e,

h) Ferro e manganês. O método que foi empregado é o da espectroscopia ótica, que promove a quantificação do analito com base na lei de Beer. Para a realização dos ensaios foi utilizado um espectrofotômetro da marca Micronal, modelo B 382, com comprimento de onda ajustado em 510 nm para o ferro, e 525 nm para o manganês.

O condutivímetro, o turbidímetro e o comparador "Aqua Tester" estão ilustrados na FIG. 29.

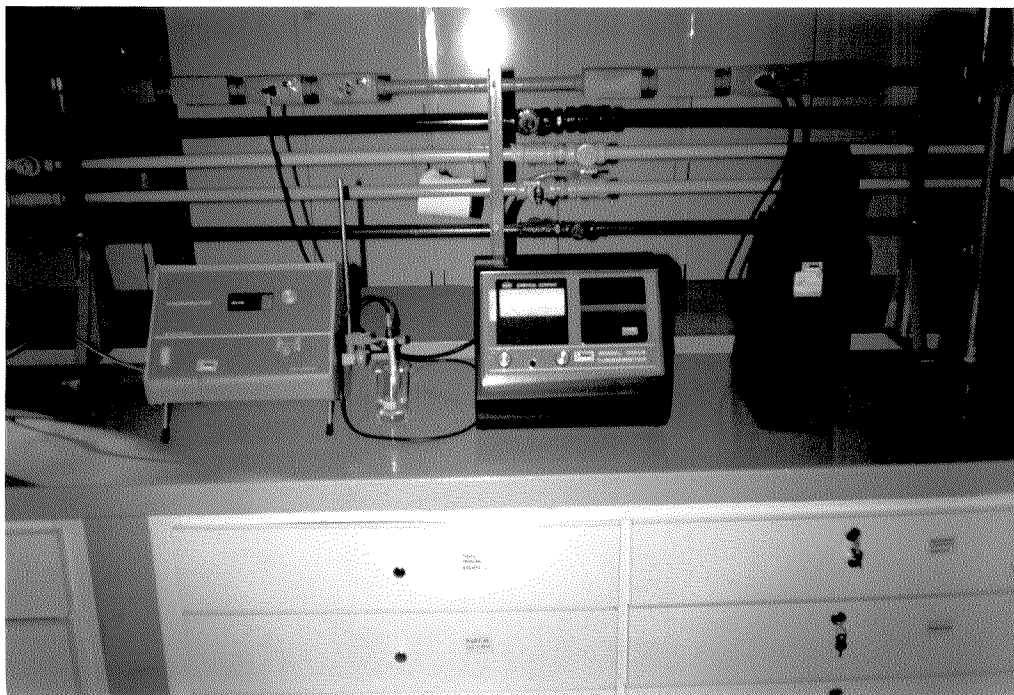


FIGURA 29 - Fotografia mostrando da esquerda para a direita os seguintes equipamentos: condutivímetro, turbidímetro e comparador "Aqua Tester".

O potenciômetro e o aparelho de coagulação-floculação aparecem na FIG. 30, estando o potenciômetro em primeiro plano. O espectrofotômetro é mostrado na FIG. 31.

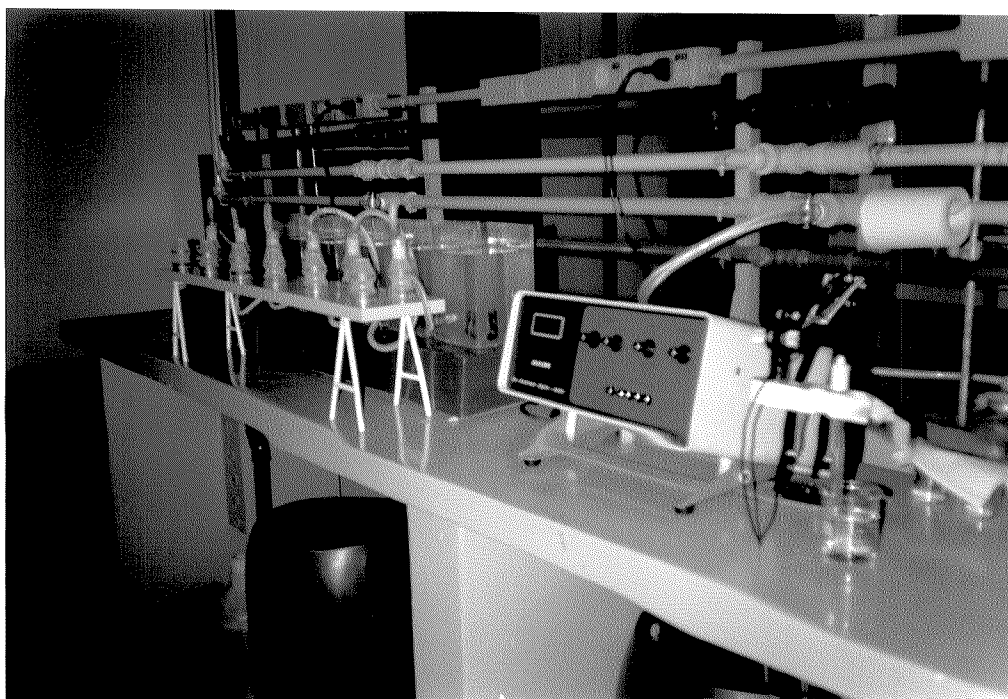


FIGURA 30 - Fotografia do potenciômetro, em primeiro plano, e do aparelho de coagulação-floculação.



FIGURA 31 - Fotografia do espectrofotômetro.

4.3 Produtos químicos

4.3.1 Produtos químicos para a realização dos ensaios de coagulação-floculação

Os produtos químicos empregados nos ensaios de coagulação-floculação nas diversas etapas da pesquisa, bem como as concentrações das soluções e a procedência dos referidos produtos, estão descritos na TAB. 7.

O sulfato de alumínio empregado na realização dos ensaios é o mesmo que a SANASA utilizava nas ETAs 3 e 4, e é fornecido em estado líquido, na concentração de 50 por cento. No desenvolvimento do trabalho, foram preparadas soluções com concentrações de 0,2 e 2%, a partir da solução original, para a realização dos ensaios (ver TAB. 7).

A suspensão de cal foi preparada com cal comercial, que é normalmente utilizada nas estações de tratamento de água.

O permanganato de potássio, usado na investigação experimental, é também o mesmo que a SANASA empregava nas ETAs 3 e 4 e, atualmente, vem utilizando apenas nas ETAs 1 e 2. Esse produto químico é comercializado em pó (cristalino) vermelho-escuro, acondicionado em sacos plásticos pretos, dentro de cilindros metálicos. Cada cilindro tem capacidade para 50 kg do produto. O permanganato de potássio é importado da Alemanha pela empresa EDALBRAS e apresenta grau de pureza de 99,3 por cento. A SANASA forneceu o permanganato de potássio em solução, com concentração de 0,3 por cento.

As soluções de ácido sulfúrico, sulfato ferroso amoniacal e sulfato manganoso foram preparadas com produtos com alto grau de pureza, para análise (PA).

TABELA 7

Produtos químicos utilizados nos ensaios de coagulação-floculação

PRODUTO QUÍMICO	ORIGEM	GRAU DE PUREZA	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO APLICADA
Sulfato de alumínio $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	NHEEL	-	0,2 e 2%
Cal comercial $Ca(OH)_2$	...	...	0,1 e 1%
Ácido sulfúrico H_2SO_4	NUCLEAR	PA	0,01870 N 0,01758 N
Sulfato ferroso amoniacal $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	ECIBRA	PA	0,02%
Sulfato manganoso $MnSO_4 \cdot H_2O$	ECIBRA	PA	0,01%
Permanganato de potássio $KMnO_4$	EDALBRAS	99,3%	0,02%

A solução de sulfato de alumínio e a suspensão de cal foram empregadas em todas as etapas da investigação experimental.

A solução de ácido sulfúrico foi empregada nos ensaios de coagulação-floculação para a determinação dos melhores parâmetros de floculação e obtenção de dados para construção de diagramas de coagulação.

As soluções de sulfato ferroso amoniacal e de sulfato manganoso foram utilizadas nos ensaios de coagulação-floculação, na 3ª Etapa do trabalho experimental, para verificação da eficiência do sulfato de alumínio na remoção de ferro e manganês. A solução de sulfato manganoso também foi utilizada nos ensaios de coagulação-floculação com água bruta tratada previamente com permanganato de

potássio, na última etapa da investigação experimental, pois a mesma apresentou baixo teor de manganês.

A solução de permanganato de potássio foi usada no pré-tratamento da água bruta, na última etapa do trabalho de pesquisa.

4.4 Etapas da investigação experimental

4.4.1 Considerações iniciais

Foram realizados ensaios para caracterização de toda água bruta empregada na investigação experimental.

O trabalho experimental foi dividido em quatro etapas, já mencionadas no item 4.1, as quais encontram-se explicitadas de forma resumida na TAB. 8.

TABELA 8

Etapas do trabalho experimental

ETAPA	OBJETIVOS
1	Fixação do tempo de detenção e do gradiente de velocidade para a floculação
2	Obtenção dos diagramas de coagulação
3	Verificação da eficiência do processo de coagulação na remoção de ferro e manganês
4	Verificação da remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento com permanganato de potássio

No desenvolvimento dos trabalhos programados na investigação experimental, utilizou-se do processo de mistura rápida com as seguintes características:

- a) Gradiente de velocidade: 100 s^{-1} ; e,
- b) Tempo de detenção: 30 s.

O gradiente de velocidade de 100 s^{-1} foi fixado para a mistura rápida, devido às limitações do aparelho de coagulação-floculação. Para se operar com esse gradiente, a rotação do aparelho foi ajustada em 105 rpm, valor, este, próximo à rotação máxima do referido aparelho.

4.4.2 Etapa 1 - Fixação do tempo de detenção e do gradiente de velocidade para a floculação

Os melhores parâmetros de floculação, tempo e gradiente de velocidade, fixados nesta etapa, foram empregados na realização dos ensaios de coagulação-floculação programados nas etapas subseqüentes da pesquisa. Essa é a razão pela qual é de grande importância a determinação das condições mais adequadas de floculação.

Os parâmetros que governam a floculação foram determinados através da execução de uma série de três ensaios de coagulação-floculação. Em cada um desses ensaios, o tempo e o gradiente de velocidade relativos ao processo de floculação foram modificados, de modo a serem detectadas as influências na remoção de turbidez e cor aparente.

Os valores de turbidez, cor aparente e pH da água bruta possibilitaram a determinação das faixas de dosagem de coagulante e de variação de pH a serem utilizados nos ensaios de coagulação-floculação desta etapa. Foi efetuada a aplicação de sulfato de alumínio em dosagens constantes e em diferentes valores de pH de coagulação.

Primeiramente, foram adicionados, à água bruta dos jarros, o ácido sulfúrico ou a cal, para se obter valores de pH de coagulação dentro da faixa de variação desejada, estando os reatores em agitação e com gradiente de velocidade em torno de 50 s^{-1} . Em seguida, o gradiente foi aumentado para 100 s^{-1} , para a realização do processo de mistura rápida. Os jarros receberam simultaneamente a solução de sulfato de alumínio, permanecendo nessa condição

de agitação por 30 s. Após esse tempo, para dar início ao processo de floculação, a rotação do aparelho foi reduzida, até o gradiente de velocidade de 90 s^{-1} ser atingido, permanecendo nessa condição por um tempo de 10 min. Ao final desse período de tempo, o novo gradiente passou a ser de 50 s^{-1} , ficando em agitação por mais 10 min. Em seguida, a rotação foi baixada para o valor menor, que corresponde ao gradiente de 18 s^{-1} , durante mais 10 min. Este último valor de gradiente de velocidade coincide com o valor mínimo que pode ser conseguido com o aparelho. Ao ser finalizada esta última etapa de floculação, o aparelho de coagulação-floculação foi desligado, dando início ao processo de sedimentação, que durou 10 min. O descarte da água das mangueiras foi efetuado imediatamente antes do término desse tempo. Após os 10 min de sedimentação, procedeu-se à coleta das amostras de água decantada 10 cm abaixo do nível d'água do reator, passando-se, em seguida, à determinação dos valores de pH, turbidez e cor aparente, das respectivas amostras.

O segundo ensaio desta série foi realizado empregando-se as mesmas dosagens de produtos químicos utilizadas no ensaio anterior. A metodologia e os parâmetros, que foram empregados, também foram os mesmos que os utilizados no ensaio anterior, exceto o tempo de floculação que foi de 8 min para cada gradiente de velocidade, totalizando 24 min de floculação.

O terceiro e último ensaio da série empregou as mesmas dosagens de produtos químicos dos ensaios anteriores, enquanto que o tempo de detenção e o gradiente de velocidade do processo de floculação foram modificados, uma vez que o objetivo desta série de ensaios é verificar quais são os parâmetros de floculação mais apropriados. O gradiente de velocidade para a floculação, adotado para esse ensaio, foi de 20 s^{-1} , e o tempo, de 30 min. A grande diferença dos ensaios anteriores para este último está no número de

gradientes de floculação utilizados. Enquanto que naqueles a floculação foi realizada com três diferentes valores, respectivamente iguais a 90, 50 e 18 s^{-1} , neste terceiro ensaio há um único valor de gradiente, igual a 20 s^{-1} .

As características físicas dos ensaios de coagulação-floculação realizados nesta 1ª Etapa encontram-se na TAB. 9.

TABELA 9

Etapa 1 - Características físicas dos ensaios para determinação dos melhores parâmetros de floculação

MISTURA RÁPIDA		FLOCULAÇÃO		SEDIMENTAÇÃO
$G(s^{-1})$	T(s)	Ensaio	$G(s^{-1})$ T(min)	V_s (cm/min)
100	30	1	90 10	1
			50 10	
			18 10	
		2	90 8	
			50 8	
			18 8	
		3	20 30	

4.4.3 Etapa 2 - Obtenção dos diagramas de coagulação

Trabalhando no mecanismo de coagulação por varredura, o objetivo desta 2ª Etapa foi a construção de dois diagramas de coagulação. Um para a determinação das curvas de mesma eficiência de remoção de turbidez e outro para as de remoção de cor aparente, em função da variação do pH e da dosagem do coagulante. Com o auxílio do primeiro, ou do segundo diagrama, é possível se conhecer a dosagem ótima de coagulante e o respectivo pH de coagulação.

Os diagramas foram construídos utilizando-se os resultados de uma série de onze ensaios de coagulação-

floculação. A utilização dos dados desses ensaios, para a construção dos diagramas, permitiu uma boa definição do traçado das curvas de mesma eficiência de remoção de turbidez e cor aparente. Cada ensaio foi executado empregando-se uma dosagem constante de coagulante em todos os jarros, variando-se os valores de pH de coagulação. Para abranger a área de coagulação por varredura prevista no trabalho, procedeu-se a aplicação de coagulante dentro da faixa de 10 a 80 mg/l, enquanto os valores de pH ficaram compreendidos entre 4 e 9. Com isto, foram obtidos diagramas abrangentes, com curvas correspondentes às porcentagens de turbidez e cor aparente remanescentes, demarcando as melhores regiões de remoção, bem como aquelas onde a eficiência de remoção é menor. Essa variação de pH foi conseguida pré-acidificando-se ou pré-alcalinizando-se a água bruta dos jarros, através de solução de ácido sulfúrico ou suspensão de cal, respectivamente. A metodologia para a realização dos ensaios de coagulação-floculação foi a mesma que a descrita no item 4.4.2. Os parâmetros de floculação adotados nesta etapa foram os mesmos do ensaio nº 1 da 1ª Etapa, o qual apresentou os melhores resultados em termos de remoção de turbidez e cor aparente. Após a realização de cada ensaio, foram verificados os valores de pH de coagulação, turbidez e cor aparente remanescentes das amostras de sobrenadante coletadas nos frascos.

4.4.4 Etapa 3 - Verificação da eficiência do processo de coagulação na remoção de ferro e manganês

Para a realização dos ensaios desta etapa, foram adicionadas à água bruta dosagens crescentes de ferro e manganês, através de soluções de sulfato ferroso amoniacal e sulfato manganoso respectivamente. Com os resultados de remoção daqueles elementos, pôde-se avaliar e justificar a necessidade da realização de ensaios de coagulação-

floculação com as águas tratadas previamente com permanganato de potássio.

A água bruta que foi empregada nesta etapa não foi a mesma das etapas anteriores. Por essa razão, a dosagem ótima de coagulante foi diferente daquela obtida nos diagramas de coagulação, uma vez que esses diagramas são específicos para a primeira água. Para se conhecer a dosagem ótima de coagulante para a nova água, foi necessária a realização de dois ensaios de coagulação-floculação para local o ponto de dosagem ótima. Esses ensaios foram efetuados seguindo-se a metodologia empregada nos ensaios de coagulação para a construção dos diagramas. Dosagens de coagulante, menores e maiores que a dosagem ótima, foram aplicadas nos jarros, com o objetivo de se determinar a nova dosagem ótima. O valor do pH de coagulação em todos os jarros foi o mais próximo possível do valor do pH de melhor remoção obtido nos diagramas de coagulação. Para que isso fosse possível, foram aplicadas dosagens específicas de suspensão de cal para cada uma de coagulante. Logo após a realização dos ensaios de coagulação, as amostras coletadas tiveram os seus valores de pH, turbidez e cor aparente determinados. A amostra que obteve os menores valores de turbidez e cor aparente remanescentes identificou a dosagem ótima e o respectivo pH, para essa nova amostra de água bruta. O novo par de valores, dosagem ótima e respectivo pH de coagulação, foi empregado no ensaio que visa verificar a eficiência do processo de coagulação na remoção de ferro e manganês. Nesse ensaio, ensaio nº 17, TAB. 33, foram aplicadas dosagens de ferro total, à água bruta dos reatores, variáveis de 0,92 a 4,62 mg/l, com incrementos de 0,925 mg/l. As dosagens aplicadas de Fe^{2+} foram variáveis de 0,80 a 4,02 mg/l, com incrementos de 0,805 mg/l de reator para reator. Em um dos reatores, designado como reator 1, foi mantida a água bruta em condição natural, sem qualquer adição complementar de sais de ferro ou manganês. A aplicação foi feita

simultaneamente, utilizando-se uma solução de sulfato ferroso amoniacal. O manganês, presente numa solução de sulfato manganoso, foi aplicado, ao mesmo tempo, em todos os jarros, 30 s após a aplicação da solução de ferro, em dosagens variáveis de 0,3 a 1,5 mg/l, nas águas dos outros cinco reatores, com incrementos de 0,3 mg/l. Decorridos 30 s da aplicação da solução de manganês, efetuou-se simultaneamente a introdução da cal. A dosagem de suspensão de cal aplicada foi crescente do reator 1 ao 6, de modo a garantir a maior proximidade possível dos valores de pH de coagulação das amostras contidas nesses reatores. Até então, o gradiente de velocidade estava fixado em 50 s^{-1} . Este valor de gradiente de velocidade foi escolhido, por promover uma mistura relativamente rápida do produto químico com a amostra de água contida no jarro. Outro valor de gradiente, maior ou menor que 50 s^{-1} , poderia ser adotado e, certamente, não causaria alteração nos resultados. Após a aplicação da suspensão de cal, o gradiente foi aumentado até 100 s^{-1} para dar início ao processo de mistura rápida. Decorridos 30 s da aplicação da cal, adicionou-se a dosagem ótima de sulfato de alumínio em todos os jarros. A finalização do ensaio ocorreu com a coleta do sobrenadante dos jarros. Após a determinação de pH, turbidez e cor aparente das amostras coletadas, as mesmas foram preservadas com a adição de ácido nítrico (HNO_3) até se atingir o valor de pH menor que 2, e mantidas em refrigeração de acordo com o STANDARD METHODS (1989).

As amostras foram ensaiadas, posteriormente, para a determinação de ferro e manganês, de acordo com o método da fenantrolina e o do persulfato, respectivamente. A metodologia para a execução desses ensaios está contida no STANDARD METHODS (1989).

Uma explicação que se faz necessária diz respeito às diferentes dosagens de cal aplicadas nas amostras dos reatores. A variação da dosagem da suspensão de cal foi

necessária, devido ao caráter ácido das soluções de sulfato ferroso amoniacal e sulfato manganoso que, quando aplicadas em uma determinada amostra de água bruta, provocam redução do valor de pH da mesma. Para a determinação das dosagens de cal, foi efetuado um ensaio preliminar, no qual procedeu-se, primeiramente, à introdução das dosagens de Fe^{2+} e Mn^{2+} nas amostras dos reatores e, em seguida, aplicou-se suspensão de cal em cada um dos reatores, tendo sido monitorado continuamente o valor de pH da amostra com o auxílio do potenciômetro. Ao ser atingido o valor de pH desejado, a aplicação de cal foi interrompida, o volume adicionado foi anotado e, assim, a dosagem de cal passou a ser conhecida.

4.4.5 Etapa 4 - Verificação da remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento com permanganato de potássio

A água bruta utilizada nesta etapa foi diferente da água bruta da etapa anterior. Por isso, foi necessária a realização de um novo ensaio de coagulação-floculação para a determinação das dosagens ótimas de sulfato de alumínio e cal. Esse ensaio foi realizado conforme a metodologia já explicitada.

O emprego da solução de sulfato ferroso amoniacal não foi necessária, visto que a água bruta apresentou alta concentração de ferro total, 6,33 mg/l. Como o manganês total presente na água bruta apresentou-se com concentração relativamente baixa, 0,20 mg/l, dosagem complementar foi adicionada à mesma, empregando-se a solução de sulfato manganoso, antes da realização dos ensaios.

Após a aplicação da dosagem complementar de manganês à água bruta, igual a 1,5 mg/l, o gradiente de velocidade foi elevado de 50 para 100 s^{-1} . Decorridos 30 s da aplicação do sulfato manganoso, teve início o pré-tratamento com emprego do permanganato de potássio, que foi adicionado ao mesmo tempo, a partir do reator 2, com concentrações

variáveis de 0,8 a 4,0 mg/l, com incrementos de 0,8 mg/l. A água do reator 1 não recebeu pré-tratamento, permitindo, assim, a comparação com os resultados dos demais reatores. Após o tempo de detenção de 1 min, adicionou-se dosagem específica de cal para que o pH de coagulação desejado fosse conseguido. Transcorridos mais 30 s, o coagulante foi adicionado aos jarros, de forma simultânea, na dosagem ótima obtida no ensaio antecedente. O ensaio seguiu, então, obedecendo a metodologia já citada anteriormente. As amostras coletadas no final do ensaio tiveram os seus valores de pH, turbidez e cor aparente, ferro e manganês analisados.

4.4.6 Equipamentos, produtos químicos e parâmetros utilizados no trabalho - Resumo

Os equipamentos utilizados nas diversas etapas do trabalho estão explicitados, em cada uma delas, na TAB. 10.

TABELA 10
Equipamentos

ETAPAS	EQUIPAMENTOS
1, 2, 3 e 4	Aparelho de coagulação-floculação
	Turbidímetro
	Comparador "Aqua Tester"
	Potenciômetro
	Termômetro de mercúrio
3 e 4	Espectrofotômetro

A relação dos produtos químicos empregados na realização dos ensaios de coagulação-floculação, nas diversas etapas, estão dispostos na TAB. 11.

TABELA 11

Produtos químicos utilizados nos ensaios de coagulação-floculação, nas diversas etapas

ETAPAS	PRODUTOS QUÍMICOS
1, 2, 3 e 4	Sulfato de alumínio Cal
1 e 2	Ácido sulfúrico
3	Sulfato ferroso amoniacal
3 e 4	Sulfato manganoso
4	Permanganato de potássio

As características físicas dos ensaios de coagulação-floculação são mostradas na TAB. 12.

TABELA 12

Características físicas dos ensaios de coagulação-floculação em cada uma das etapas

ETAPAS	ENSAIO	MISTURA RÁPIDA		FLOCULAÇÃO		SEDIMENTAÇÃO
		$G(s^{-1})$	T(s)	$G(s^{-1})$	T(min)	$V_s (cm/min)$
1	1	100	30	90 50 18	10 10 10	1
	2	100	30	90 50 18	8 8 8	1
	3	100	30	20	30	1
2, 3 e 4	4 a 19	100	30	90 50 18	10 10 10	1

Os produtos químicos aplicados antes da cal e do sulfato de alumínio, nos ensaios de coagulação-floculação, estão contidos na TAB. 13. Na 3ª Etapa da pesquisa, as amostras de água bruta receberam ferro e manganês, através da adição de sulfato ferroso amoniacal e sulfato manganoso, respectivamente. Na 4ª Etapa, foi aplicado sulfato manganoso, seguido do permanganato de potássio.

TABELA 13

Aplicação de produtos químicos antes da cal e do sulfato de alumínio

ETAPA	SULFATO FERROSO AMONICAL		SULFATO MANGANOSO		PERMANGANATO DE POTÁSSIO	
	$G(s^{-1})$	T(s)	$G(s^{-1})$	T(s)	$G(s^{-1})$	T(min)
3	50	30	50	30	-	-
4	-	-	50	30	100	1

5 RESULTADOS

5.1 Características das águas estudadas

As características das águas utilizadas no desenvolvimento da pesquisa estão relacionadas na TAB. 14.

TABELA 14

Características das amostras de água bruta utilizadas durante o estudo

CARACTERÍSTICAS	ÁGUA BRUTA		
	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
Turbidez (uT)	45	40	40
Cor aparente (uH)	200	150	175
pH	7,1	7,0	6,7
Alcalinidade (mg CaCO_3 /l)	19	18	17
Dureza (mg CaCO_3 /l)	18	19	18
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	26,0	19,5	22,5
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	80,9	75,5	73,0
Ferro total (mg/l)	2,62	4,70	6,33
Ferro(II) (mg/l)	...	0,73	0,66
Manganês (mg/l)	0,14	0,39	0,20

5.2 Etapa 1 - Fixação do tempo de detenção e do gradiente de velocidade para a floculação

As TAB. 17, 18 e 19 (ANEXO 1) contêm os resultados da série de três ensaios de coagulação-floculação, para determinação do tempo de detenção e do gradiente de velocidade para a floculação. Esses ensaios foram realizados utilizando-se da amostra de água bruta 1 (AB 1), coletada no dia 16/03/94. Nessas tabelas são apresentados os seguintes parâmetros e resultados dos ensaios de coagulação-floculação:

- a) Turbidez e cor aparente remanescentes, e porcentagem desses valores em função dos valores iniciais;
- b) pH de coagulação;
- c) dosagem de sulfato de alumínio;
- d) Gradientes de velocidade e tempos de detenção dos processos de mistura rápida e floculação;
- e) Velocidade de sedimentação; e,
- f) Características da água bruta.

Comparando-se os resultados de remoção de turbidez e cor aparente, contidos nas TAB. 17, 18 e 19, observou-se que os menores valores de turbidez e cor aparente remanescentes aparecem na TAB. 17, indicando que os melhores parâmetros de floculação, dentre os utilizados nessa série de ensaios, correspondem ao ensaio nº 1. Esses parâmetros de floculação, gradiente de velocidade e tempo de detenção, foram empregados na realização dos ensaios subseqüentes da pesquisa.

5.3 Etapa 2 - Obtenção dos diagramas de coagulação

Os diagramas de coagulação, apresentados nas FIG. 32 e 33, foram construídos utilizando-se dos dados obtidos com a realização dos ensaios de coagulação-floculação de nº 4 a 14, os quais se encontram nas TAB. 20 a 30 (ANEXO 1). Os ensaios desta etapa foram realizados, também, com a AB 1. Os diagramas de coagulação apresentam, no eixo das ordenadas, os valores das dosagens de coagulante e, no eixo das abscissas, os valores de pH de coagulação. Com a realização dos onze ensaios de coagulação-floculação, foram obtidos 66 pontos para a confecção dos mesmos. Foram utilizados 63 pontos, e 3 pontos foram descartados, em função de problemas de coleta. Cada ponto é caracterizado pelos seguintes parâmetros: dosagem de coagulante, pH de coagulação e porcentagem de turbidez, ou de cor aparente remanescente.

Os parâmetros e resultados dos ensaios de coagulação-floculação, apresentados nas tabelas referentes a esta etapa, são os mesmos que os citados nas alíneas *a* a *f* do item 5.2.

As maiores remoções, tanto a de cor aparente como a de turbidez, foram conseguidas com uma dosagem de sulfato de alumínio de 25 mg/l, com um valor de pH de coagulação igual a 6,6. A porcentagem de remoção de cor aparente e turbidez, para este caso, atingiu valores maiores do que 98% (ver TAB. 23).

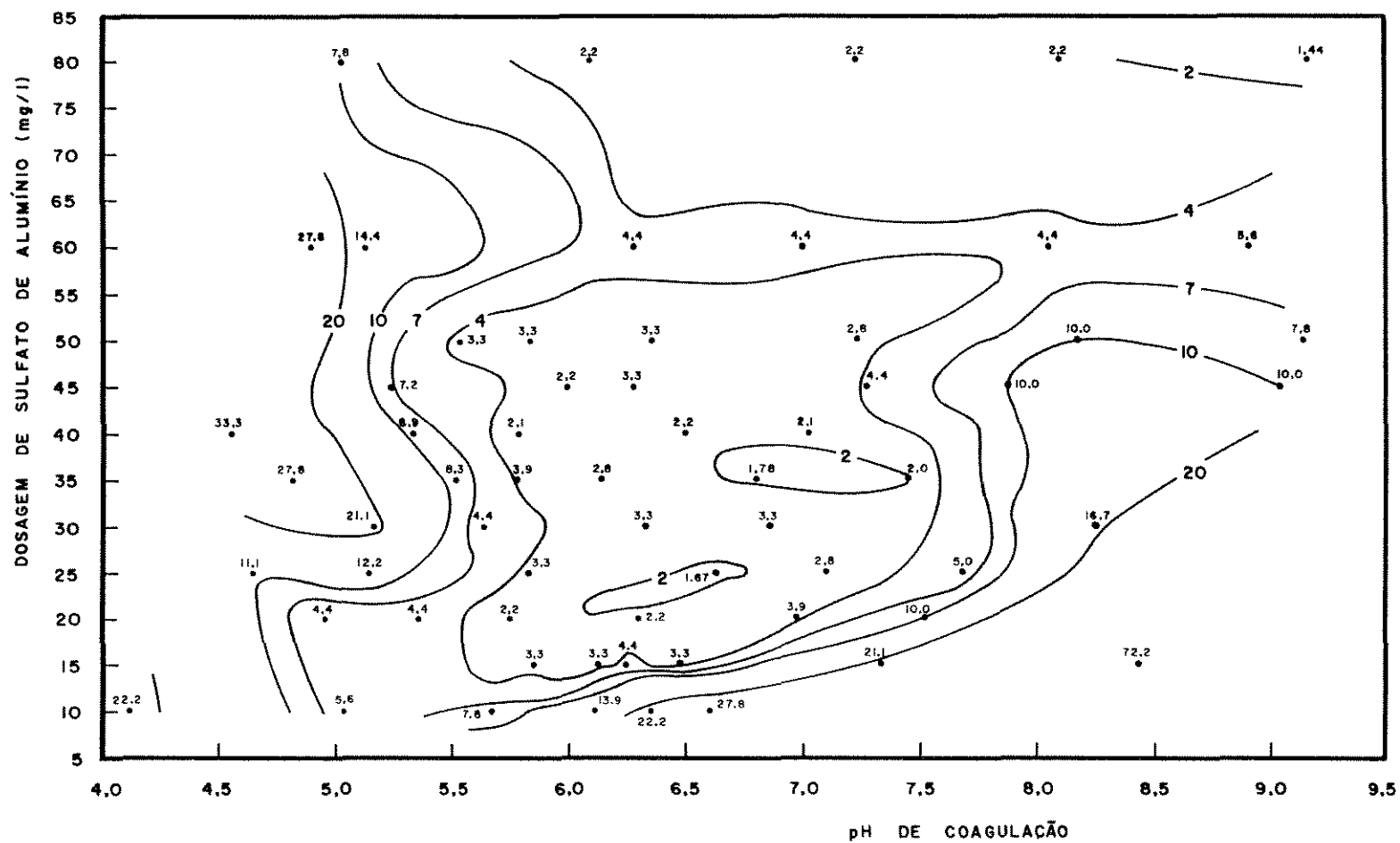


FIGURA 32 - Diagrama de coagulação. Porcentagem da turbidez remanescente (turbidez inicial: 45 uT e cor aparente inicial: 200 uH).

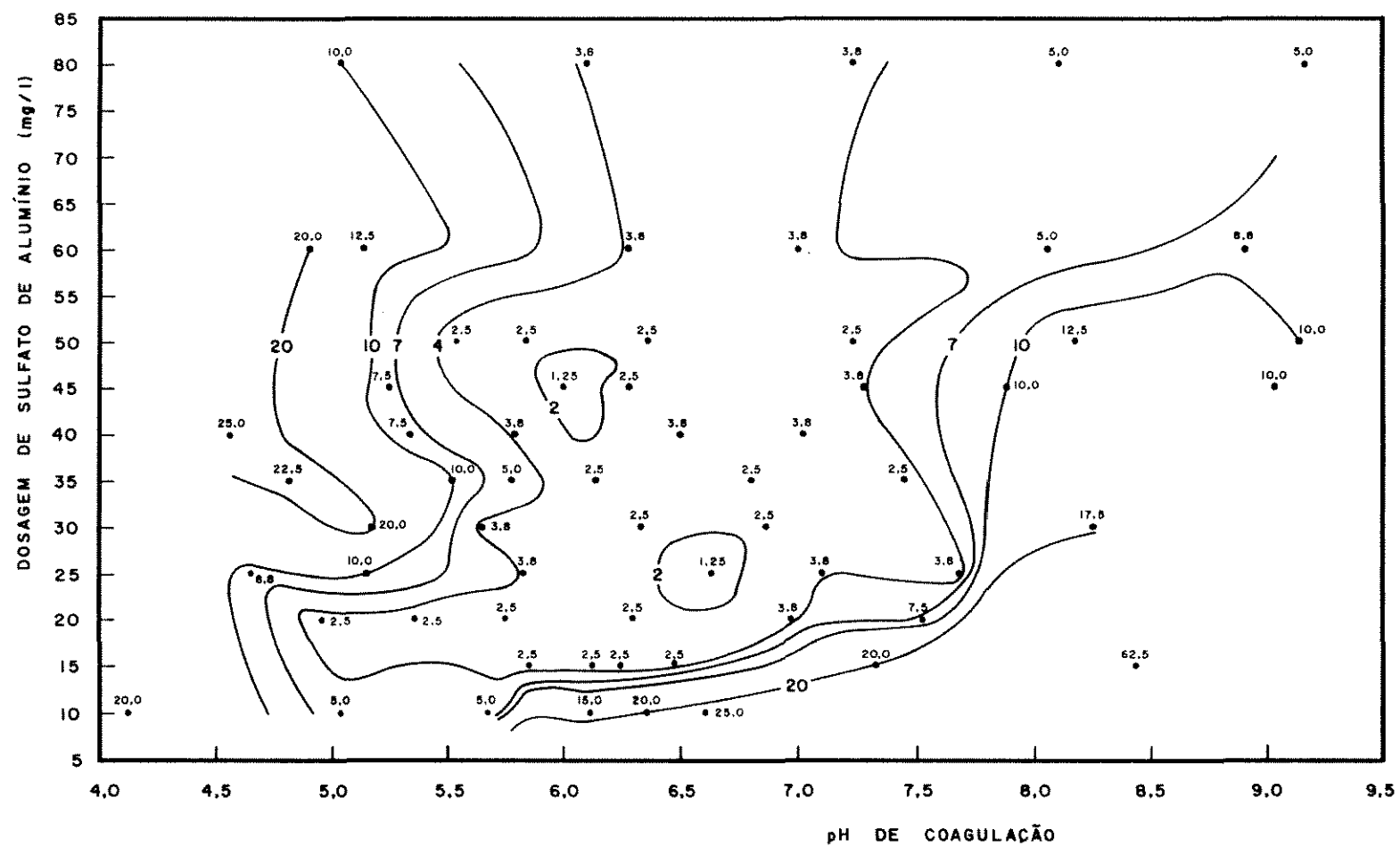


FIGURA 33 - Diagrama de coagulação. Porcentagem da cor aparente remanescente (turbidez inicial: 45 uT e cor aparente inicial: 200 uH).

5.4 Etapa 3 - Verificação da eficiência do processo de coagulação na remoção de ferro e manganês

A água utilizada nesta etapa da investigação experimental foi a AB 2, coletada no dia 14/06/94. As características desta água bruta encontram-se presentes na TAB. 14. Os resultados dos ensaios de coagulação-floculação nº 15 e 16, para determinação da dosagem ótima de coagulante para a nova água, são mostrados nas TAB. 31 e 32 (ANEXO 1), respectivamente. O novo par de valores, que proporcionou os melhores resultados em termos de remoção de turbidez e cor aparente para essa água, corresponde a uma dosagem de coagulante igual a 28 mg/l e um pH de coagulação igual a 6,7.

O ensaio de coagulação-floculação nº 17 foi efetuado adicionando-se previamente, à água bruta, dosagens crescentes de sais de ferro e manganês. Os resultados de remoção desses elementos são mostrados na TAB. 33, que, juntamente com as TAB. 31 e 32, fornecem os parâmetros e os resultados dos ensaios de coagulação-floculação desta etapa da pesquisa. Esses parâmetros e resultados são os mesmos que foram enumerados no item 5.2, alíneas de *a* a *f*.

As determinações das concentrações de ferro e manganês das amostras coletadas no final dos ensaios de coagulação-floculação, bem como das amostras de água bruta, foram feitas com o auxílio das curvas de calibração de ferro e manganês, apresentadas nas FIG. 34 e 35 (ANEXO 2), obtidas de acordo com os métodos da fenantrolina e do persulfato, respectivamente, cuja metodologia encontra-se no STANDARD METHODS (1989).

Para a obtenção da curva de calibração do ferro, foram preparadas soluções padrões de concentração variável, a partir de uma solução estoque de ferro com concentração igual a 200 mg/l. As concentrações das soluções padrões de ferro e os respectivos valores de absorbância, lidos no

espectrofotômetro, ajustado em 510 nm, estão contidos na TAB. 15.

TABELA 15

Valores de concentração de Fe total e absorbância utilizados na obtenção da curva de calibração

Padrão	Concentração de ferro (mg/l)	Absorbância
1	0,25	0,054
2	0,50	0,112
3	1,25	0,302
4	2,50	0,655
5	3,50	0,925

O coeficiente de correlação (r), calculado com os dados da TAB. 15, é igual a 0,99976. O cálculo dos coeficientes de regressão linear permitiu a determinação da equação da reta referente à curva de calibração do ferro.

$$C_f = 3,702033 \times A + 8,36472 \times 10^{-2} \quad (45)$$

em que:

C_f = concentração de ferro, em mg/l

A = absorbância

A curva de calibração do manganês foi obtida de forma semelhante à do ferro. Foram preparadas soluções padrões de manganês, através da diluição de uma solução estoque com concentração de 50 mg/l de manganês. Na TAB. 16 estão apresentados os valores das concentrações das soluções padrões e os respectivos valores de absorbância, lidos no espectrofotômetro a 525 nm.

TABELA 16

Valores de concentração de Mn e absorbância utilizados na obtenção da curva de calibração

Padrão	Concentração de manganês (mg/l)	Absorbância
1	0,05	0,024
2	0,10	0,027
3	0,25	0,033
4	0,50	0,045
5	1,00	0,070
6	2,50	0,143
7	5,00	0,267

Os dados da TAB. 16 resultaram em um coeficiente de correlação igual a 0,99997. A equação da reta, correspondente à curva de calibração do manganês, é definida pela eq. (46).

$$C_m = 20,371719 \times A - 0,429482 \quad (46)$$

em que:

C_m = concentração de manganês, em mg/l

5.5 Etapa 4 - Verificação da remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento com permanganato de potássio

Esta etapa da pesquisa foi realizada com a AB 3, coletada no dia 05/07/94. Para a determinação da dosagem ótima de coagulante para essa nova água, foi realizado um ensaio de coagulação-floculação com esse objetivo. Este ensaio, o de nº 18, TAB. 34 (ANEXO 1), apresentou os melhores resultados de remoção de turbidez e cor aparente,

para uma dosagem de sulfato de alumínio de 22 mg/l, num pH de coagulação igual a 6,2.

O segundo ensaio de coagulação-floculação desta etapa, ensaio nº 19, foi realizado com adições prévias de manganês, resultando em uma concentração de 1,5 mg/l em todos os reatores. Em seguida, dosagens crescentes de permanganato de potássio, a partir do reator 2, foram adicionadas à água, antecedendo a aplicação da cal e do sulfato de alumínio, como já explicitado no item 4.4.5. Os resultados de remoção de ferro e de manganês estão contidos na TAB. 35 (ANEXO 1). Os parâmetros e resultados dos ensaios de coagulação-floculação, citados no item 5.2., estão dispostos, também, nas TAB. 34 e 35.

Amostras de água decantada, oriundas dos seis reatores, foram filtradas em papel de filtro Whatman 40, e os resultados obtidos encontram-se na TAB. 36.

6 DISCUSSÃO

6.1 Etapa 1 - Fixação do tempo de detenção e do gradiente de velocidade para a floculação

O desenvolvimento da primeira etapa da investigação experimental objetivou a determinação dos melhores parâmetros de floculação, para serem utilizados nas etapas posteriores da pesquisa. Esta etapa compreendeu uma série de três ensaios com diferentes parâmetros de floculação, embasados em dados da literatura estudada.

Os ensaios nº 1 e 2 (TAB. 17 e 18) foram realizados com três diferentes valores decrescentes de gradiente de velocidade para o processo de floculação. Desta forma, foi feita uma simulação da floculação, realizada em três câmaras em série com valores decrescentes de gradiente de velocidade. Segundo BENEFIELD et al. (1982), os projetos de ETAs adotam unidades de floculação constituídas por três ou mais compartimentos, com valores de gradiente de velocidade decrescentes de uma câmara para outra. O ensaio nº 3 (TAB. 19) foi realizado com um único valor de gradiente de velocidade, igual a 20 s^{-1} , por um tempo de 30 min. Esses valores estão compatíveis com os trabalhos de pesquisa realizados por DI BERNARDO et al. (1987), MENDES & DI BERNARDO (1990), e DI MATTED (1992). Os valores de gradiente

de velocidade e tempos de detenção empregados nessa série de ensaios estão contidos na TAB. 9.

Observando os resultados desses ensaios, pode ser notado que as remoções menos expressivas de turbidez e cor aparente aconteceram nas amostras dos reatores do ensaio nº 3, com exceção do reator 5. As remoções mais significativas ocorreram nos dois primeiros ensaios. Estes resultados estão coerentes com projetos de ETAs, que estabelecem unidades de floculação com três compartimentos. Como reportam BENEFIELD et al. (1982), a floculação realizada em unidades providas de três ou mais compartimentos promove melhor mistura, diminui o curto circuito, favorecendo o choque das partículas do influente e a formação de flocos maiores. Com a redução do gradiente de velocidade que ocorre de um compartimento para outro, há diminuição do cisalhamento. Comparando os resultados obtidos nos ensaios nº 1 e nº 2, TAB. 17 e 18, respectivamente, foi constatado que o primeiro apresentou melhores remoções de turbidez e cor aparente em quase todos os reatores.

Analisando os resultados do ensaio nº 1 (TAB. 17), pode ser verificado que para o reator 4, no qual a coagulação ocorreu em um valor de pH igual a 6,7, as remoções de turbidez e cor aparente foram as mais significativas. A turbidez remanescente foi de apenas 1,25 uT, ou seja, 2,8% do valor inicial, e a cor aparente final foi de 5 uH, que corresponde a 2,5% do valor de cor aparente da água bruta utilizada. O par de valores, dosagem de coagulante e pH de coagulação, referente ao reator 4, resultou em uma coagulação no mecanismo da varredura, proposição deste trabalho, e dentro de características semelhantes, como o desenvolvido por AMIRTHARAJAH (1989a). BRASIL (1990), que estabelece o padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano, a ser observado em todo o território nacional, fixa os valores máximos permissíveis de turbidez e cor aparente em 1 uT e 5 uH, respectivamente.

Nesse ensaio, a água decantada do reator 4 apresentou o valor de turbidez muito próximo do valor fixado na norma, enquanto que o de cor aparente coincidiu com o limite estabelecido por ela. Os significativos resultados obtidos indicaram que os parâmetros físicos adotadas para o ensaio nº 1, de coagulação-floculação, estariam adequados para o prosseguimento da pesquisa. Portanto, esses valores foram adotados para a realização do restante do trabalho, no que concerne à floculação, e respectivamente iguais a 90, 50 e 18 s^{-1} , para o gradiente de velocidade, e 10 min para o tempo de detenção em cada câmara.

6.2 Etapa 2 - Obtenção dos diagramas de coagulação

Uma série de onze ensaios de coagulação-floculação foram realizados nesta etapa, visando a construção do diagrama de coagulação. Devido às características do aparelho disponível de coagulação-floculação, bem como no interesse para comparação dos resultados com os de ETAs do tipo convencional, nesse diagrama, foi dada ênfase à região de varredura.

Os resultados obtidos, contidos nas TAB. 20 a 30, permitiram a construção de dois diagramas de coagulação, um de remoção de turbidez e outro de remoção de cor aparente, respectivamente (FIG. 32 e 33). Através deles podem ser sensibilizadas as regiões em que ocorreram as melhores remoções de turbidez e cor aparente. Em cada um dos diagramas (FIG. 32 e 33), a região é caracterizada pelas curvas correspondentes aos menores valores de porcentagem de turbidez ou cor aparente remanescente, respectivamente, devendo ser ressaltado que o mecanismo de coagulação predominante é o da varredura.

A região, que caracteriza o mecanismo da varredura

no diagrama de coagulação de remoção de turbidez, apresenta grande semelhança com a região da varredura no diagrama de remoção de cor aparente, semelhantemente aos resultados obtidos por AMIRTHARAJAH (1989a) e MENDES & DI BERNARDO (1990). Essa região, no diagrama de remoção de turbidez, ocorreu para valores de pH compreendidos entre 5,5 e 8,0, e dosagens de coagulante superiores a 15 mg/l. Já o diagrama de remoção de cor aparente apresenta a região, onde ocorre o mecanismo da varredura, limitada pelos valores de pH próximos de 5,0 e 7,5 e dosagens de coagulante, também, superiores a 15 mg/l.

As regiões de reestabilização podem ser observadas nos diagramas de coagulação, para valores de pH menores que 5,0.

As curvas de mesma eficiência de remoção de turbidez e cor aparente indicaram que para dosagens de coagulante abaixo de 12 mg/l, aproximadamente, há uma diminuição na eficiência de remoção, em ambos os diagramas. Abaixo dessa dosagem, outros mecanismos podem estar atuando, além da reestabilização das partículas coloidais, como o mecanismo de neutralização de cargas pela presença do $Al(OH)_{3(p)}$ com carga positiva, ou uma combinação dos mecanismos de varredura e de neutralização de cargas, dependendo do valor do pH de coagulação. Essas regiões estão bem definidas no diagrama da FIG. 13, apresentado por AMIRTHARAJAH (1989a).

O ponto caracterizado pelo par de valores, dosagem de coagulante igual a 25 mg/l e pH de coagulação igual a 6,6, correspondente ao reator 4 do ensaio nº 7 (TAB. 23), resultou na maior remoção, tanto de turbidez como de cor aparente, 98,3% e 98,7%, respectivamente. Assim, de acordo com os resultados obtidos no trabalho, a utilização de um ou de outro diagrama pode fornecer os valores ótimos de dosagem de coagulante e pH de coagulação. Conhecido o ponto de melhor remoção no diagrama, foi possível a determinação de novos pares de valores ótimos, de dosagem de coagulante e pH

de coagulação, para as novas amostras de água bruta. Deste modo, a cada amostra de água bruta, os valores de cor e turbidez eram medidos e, a partir destes dados, ia-se ao diagrama de coagulação e retirava-se os valores de pH e dosagem de coagulante para o ponto ótimo de remoção. Assim, com poucos ensaios de coagulação-floculação, era obtido o melhor par de valores para cada amostra de água bruta.

6.3 Etapa 3 - Verificação da eficiência do processo de coagulação na remoção de ferro e manganês

Nesta etapa de pesquisa, foi utilizada uma amostra de água bruta, designada amostra de água bruta 2 (AB 2). Dois ensaios de coagulação-floculação, os de nº 15 e 16 (TAB. 31 e 32), foram suficientes para a determinação da dosagem ótima de coagulante para essa água. A melhor remoção de turbidez ocorreu para as águas ensaiadas no reator 6 do ensaio nº 15 (TAB. 31), utilizado para determinação da melhor dosagem de coagulante, 28 mg/l, e o respectivo valor de pH, 6,7. Para esses valores, muito próximos aos obtidos para a AB 1, resultaram em remoções de 99,0% de turbidez e 98,3% de cor aparente.

Ao teor natural de ferro total da água bruta, que era de 4,70 mg/l, foram adicionadas concentrações de sais de Fe^{2+} de 0,80 a 4,02 mg/l, para os reatores de 2 a 6. Os resultados obtidos nesse ensaio (nº 17, TAB. 33) foram significativos. As águas do reator 6, que continham uma quantidade de ferro total de cerca de 9,32 mg/l, tiveram o valor reduzido para cerca de 0,33 mg/l, com remoção da ordem de 96,5 por cento. Nesse ensaio, a remoção de Fe total variou de 96,0 a 96,8% nos diferentes reatores, valores, esses, semelhantes aos obtidos por MORANDI (1987).

Quando do recolhimento da água bruta 2 junto à

estação de captação da SANASA, foi fixado o Fe^{2+} existente com a adição de solução tampão de acetato de amônio e fenantrolina. Após análise, foi detectado o valor igual a 0,73 mg/l, que é indicado nas TAB. 14 e 33. Porém, quando a amostra desta água, contida na bombona, foi analisada para detecção de Fe^{2+} , em laboratório, nada foi detectado na forma solúvel. Esse aspecto faz com que possa ser concluído que o mesmo tenha se oxidado durante o período de transporte e armazenamento da água ensaiada.

Os resultados relativos ao manganês já não apresentaram a mesma eficiência. Assim é, que, para o mesmo reator 6, a água bruta, que tinha uma concentração natural de 0,39 mg/l de manganês e recebeu um incremento da ordem de 1,50 mg/l, apresentou um teor remanescente de 1,38 mg/l (27,0% de remoção). MORANDI (1987) obteve reduções de 16,1 e 58,8% do teor de manganês, quando o tratamento clarificante foi empregado com as águas brutas do Rio Guaíba e da Barragem do Lomba do Sabão, respectivamente. No presente trabalho, como o manganês adicionado o foi na forma de manganês manganoso (Mn^{2+}), que é solúvel, a sua remoção através do processo de coagulação não foi satisfatória. Devido à dificuldade de remoção desse elemento através dos processos comumente existentes nas ETAs, coagulação, floculação, sedimentação e filtração, outros métodos ou processos auxiliares devem ser utilizados para sua remoção, como os indicados no item 3.2.4.

A questão da água bruta natural, contida no reator 1, após o ensaio de coagulação-floculação, apresentou remoções de ferro total de 4,70 mg/l para 0,15 mg/l e de manganês total de 0,39 mg/l para 0,03 mg/l, o que pode ser considerado significativo. A remoção de ferro total, em todos os reatores, ficou acima de 95%, enquanto que, para o manganês total, variou de 27 a 93%, este último valor para a água natural, sem qualquer introdução de sulfato manganoso. Segundo os dados presentes na TAB. 33, concentrações acima

de 0,99 mg/l de manganês total apresentam problemas maiores de remoção, não chegando a atender o padrão de potabilidade, quando submetidas ao tratamento convencional (coagulação, floculação, sedimentação e filtração). Portanto, opções diferentes destas têm de ser empregadas no auxílio de remoção de sais de manganês total.

Os valores de pH de coagulação do ensaio nº 17 (TAB. 33) resultaram mais altos que o valor desejado (próximo de 6,7). Os valores de pH medidos foram de 7,1 e 7,2. Essa ocorrência provavelmente se deva à limpeza do eletrodo de medição de pH, efetuada horas antes da realização do ensaio.

6.4 Etapa 4 - Remoção de ferro e manganês usando permanganato de potássio

Discussões sobre a aplicação do permanganato de potássio em águas de abastecimento, "apud" FICEK (1978), datam das décadas de 20 e 30 para remoção de sabor e odor. Porém, a falta de tecnologia para sua aplicação fez com que o seu uso fosse ignorado até o começo da década de 60 (FICEK, 1978). Esse fato, talvez, seja um dos fatores que possa explicar a escassa presença de referências, na comparação com outros processos ou métodos. Segundo FICEK (1978), a dosagem aplicada deve ser convenientemente controlada, para que não se tenha problemas de cor e turbidez, gerados pelo excesso do mesmo. Portanto, tendo em vista esses cuidados, é que foram previstas aplicações de dosagens de KMnO_4 , da ordem de 0,8 mg/l a 4,0 mg/l. Em relação a esses valores de dosagens, deve ser considerada, principalmente, a questão da presença de Mn^{2+} . Isto porque a de Fe^{2+} praticamente era inexistente. Durante a realização do ensaio anterior, com amostras de AB 2, tinha sido

detectado que a forma de Fe^{2+} solúvel, que estava presente na água, quando na coleta junto à captação, não mais era encontrada na realização dos ensaios em laboratório. Assim é que a quantidade de Fe^{2+} , indicada na TAB. 14, foi possível de ser medida somente na tomada de água junto ao rio. Quando da coleta de amostra de água bruta 3 (AB 3) junto ao manancial, foi tomado o cuidado de ser fixado o Fe^{2+} solúvel para posterior análise. Quando no laboratório, nova amostra foi retirada das bombonas para medição de Fe^{2+} . A amostra na qual foi fixado o ferro solúvel indicou um teor da ordem de 0,66 mg/l, enquanto que aquela retirada da bombona não indicou presença de Fe^{2+} solúvel, porém apresentando ferro total igual a 6,33 mg/l. Isto vinha confirmar o resultado obtido anteriormente, quando do estudo da análise de amostras de água bruta 2 (AB 2), de que o ferro solúvel havia sido oxidado, no período compreendido entre a tomada de água e o ensaio. É devido a esse aspecto que o permanganato de potássio dosado nessa etapa deveria atingir prática e unicamente o manganês na forma solúvel (Mn^{2+}). Na água bruta, a dosagem encontrada foi de cerca de 0,20 mg/l e, na realização dos ensaios, foi incrementado em todos os reatores uma dosagem de 1,50 mg/l, que totalizava 1,70 mg/l. De acordo com BENEFIELD et al. (1982), estequiometricamente, a quantidade necessária de KMnO_4 para oxidação do Mn^{2+} é da ordem de 1,92 mg/l para cada 1,0 mg/l de manganês manganoso. Assim sendo, a dosagem de KMnO_4 foi aplicada igual a 0,80; 1,60; 2,40; 3,20 e 4,00 mg/l, respectivamente nos reatores de 2 a 6, abrangendo uma faixa de menor dosagem e outra com um pequeno excesso, em relação aos cálculos estequiométricos (3,26 mg/l). O tempo de reação, segundo BENEFIELD et al. (1982), é controlado pela cinética das reações. KNOCKE et al. (1991) demonstraram que, para concentrações iniciais de Mn^{2+} , variáveis de 0,2 a 1,5 mg/l, a velocidade de oxidação foi alta. Segundo esses autores, a completa oxidação ocorreu em tempo menor do que 10 s,

conforme dados da FIG. 24. O efeito do pH da água pode afetar este tempo de reação para faixas de valores compreendidos entre 5 e 20 s (ver FIG. 25). Para temperatura de 7°C, a reação de oxidação foi completada em 60 s e, para uma temperatura de 25°C, o tempo de reação não ultrapassou 20 s, de acordo com as curvas da FIG. 26. Dai, para a realização dos ensaios presentes, ter sido adotado um tempo de reação da ordem de 60 s, anteriormente ao ensaio de coagulação-floculação. Para verificar o efeito da aplicação na água bruta, sem qualquer interferência de substâncias alcalinizantes ou coagulantes, o KMnO_4 foi aplicado 1 min antes da alcalinização para o processo de coagulação.

A determinação de dosagem ótima de coagulante e respectivo valor de pH, para essa água (AB 3), foi conseguida com apenas um ensaio de coagulação-floculação. Isto foi possível graças à utilização do diagrama de coagulação, obtido no início do trabalho com uma outra amostragem de água bruta (AB 1). Deve ser ressaltado que o fato das características dessas águas terem sido semelhantes, ver dados na TAB. 14, facilitou sem dúvida alguma, a obtenção rápida desse ponto ótimo. EDWARDS & AMIRTHARAJAH (1985), AMIRTHARAJAH (1989a) e MENDES & DI BERNARDO (1990) também destacam essa importante função do diagrama de coagulação, quando as águas possuem características semelhantes.

Na realização do ensaio nº 19 (TAB. 35), não foi adicionado sulfato ferroso amoniacal, para incrementar a dosagem de ferro, porque o teor de ferro total determinado foi igual a 6,33 mg/l. Deve ser destacado que a amostra de água bruta contida nas bombonas não apresentou presença de Fe^{2+} , diferentemente da que teve esse composto fixado no momento da captação. Isto significou que, do momento que a água foi coletada junto ao manancial, até o de ensaio e análise em laboratório, toda forma de ferro ferroso foi oxidada em ferro férrico insolúvel. Deste modo, a questão do

emprego do permanganato de potássio ficou voltada para a oxidação dos compostos de manganês. Com a concentração de 1,70 mg/l aplicada tem-se a simulação de águas naturais com alta concentração de manganês presente, que abrange os valores mais altos registrados. CURRY & REYNOLDS (1983) reportam que concentrações de ferro e manganês em águas subterrâneas podem atingir valores de até 12,8 e 1,2 mg/l, respectivamente. Já os valores apresentados por MORANDI (1987) são de 10 e 2 mg/l para esses metais, em águas subterrâneas. BENEFIELD et al. (1982) citam esses dois últimos valores para as águas naturais.

Os resultados obtidos, presentes na TAB. 35, mostraram valores de remoção de turbidez maiores que 95%, enquanto que o mesmo não acontecia para cor aparente. Este aspecto não muito positivo, na remoção da cor, foi devido à presença das dosagens mais elevadas de solução de permanganato aplicadas em alguns reatores. FICEK (1978) destaca que a aplicação deste composto oxidante deve ser controlada para que, o problema de cor não vá além da unidade de mistura rápida, quando a água adquire cor rosa. Sugere que possa ser até a região de floculação, porém recomenda que deva se tomar o cuidado de evitar o transpasse do dióxido de manganês nos filtros, o que daria à água uma coloração amarelada. A remoção de ferro no ensaio foi maior que 97% em todos os reatores, o que resultou um residual menor do que 0,13 mg/l, o mínimo possível de ser detectado pelo processo empregado.

Quanto à remoção de manganês, a análise dos dados presentes na TAB. 35 demonstra que o permanganato de potássio é uma opção extremamente válida. Assim é, que, no reator 1, onde não foi aplicado o oxidante, a concentração de manganês foi reduzida de 1,70 mg/l a 1,32 mg/l (22,4%), enquanto que no reator 6 a redução obtida foi da ordem de cerca de 98% (de 1,70 mg/l a valores menores do que 0,03 mg/l), com prejuízo das características de cor aparente

e turbidez nas amostras deste último.

O consumo de permanganato verificado foi bastante próximo do estimado estequiometricamente, no reator 5, o que mais uma vez reforça a colocação de que pouco ou quase nenhuma forma de ferro ferroso estava presente na água que passou pelo ensaio de coagulação-floculação. Durante a evolução do ensaio de coagulação foi detectada a presença de pequenos flocos de coloração negra, resultante de subproduto de oxidação, que apresentavam dificuldades de sedimentabilidade (baixa velocidade de sedimentação). As amostras de água decantada dos seis reatores foram filtradas em papel de filtro Whatman 40, e produziram efluentes com turbidez menor do que 1,0 uT e cor aparente menor ou igual a 5 uH, TAB. 36, portanto, dentro dos padrões vigentes para distribuição de água de abastecimento público. Isto mostra que os resultados obtidos podem ser conseguidos em uma ETA convencional.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais obtidos na realização deste trabalho, podem ser estabelecidas as seguintes conclusões:

a) Os valores de gradiente de velocidade e tempo de detenção, adotados para a mistura rápida e floculação, proporcionaram excelentes remoções de turbidez e cor aparente, quando os valores ótimos de dosagem de coagulante e pH de coagulação foram empregados. Isto indica que as características físicas (G e T), adotadas para a realização dos ensaios, foram adequadas;

b) Para as águas em estudo, a floculação realizada com três diferentes valores de gradiente de velocidade, decrescentes da primeira para a última câmara, mostrou-se mais eficiente do que aquela realizada com um único valor de gradiente;

c) Os diagramas de coagulação possibilitaram a caracterização da região de coagulação por varredura, evidenciando as faixas ótimas de dosagens de coagulante e valores de pH de coagulação. Em uma estação de tratamento de água, a utilização de diagramas de coagulação pode resultar em uma diminuição dos custos de operação e em uma

maximização da eficiência do tratamento;

d) Quando do estudo de coagulação por varredura, tanto para o diagrama de coagulação de remoção de cor aparente como para o de remoção de turbidez, pode se obter resultados semelhantes. Portanto, tendo-se qualquer um deles, pode ser previsto o resultado para o outro;

e) O uso do diagrama de coagulação facilita a obtenção do ponto ótimo de dosagem, mesmo que a água apresente variações de qualidade medida em termos de cor aparente e turbidez;

f) Os resultados da 3ª Etapa permitiram concluir que, quando o ensaio de coagulação-floculação emprega a dosagem ótima de coagulante e respectivo pH de coagulação, pode-se remover concentrações elevadas de ferro. Já para o manganês, não são conseguidas remoções significativas. Para se conseguir remoções expressivas de manganês, há necessidade do emprego de tecnologias não convencionais de tratamento de água;

g) O emprego de permanganato de potássio, como agente de pré-tratamento de água, resultou em redução superior a 98,2% de manganês da água.

h) Quando o KMnO_4 foi empregado em dosagem de 1,6 mg/l, o efluente decantado apresentou valores de cor aparente e turbidez iguais a 7,5 uH e 0,8 uT, indicando prejuízo da qualidade da água produzida; e,

i) A dosagem estequiométrica de KMnO_4 mostrou ser adequada, e produziu efluente filtrado com valores de cor aparente e turbidez dentro dos padrões de potabilidade.

8 RECOMENDAÇÕES

O permanganato de potássio mostrou-se eficaz na remoção de manganês. No entanto, houve prejuízo com relação à turbidez e, principalmente, com relação à cor aparente. Se a água decantada passasse por um processo de filtração, todas as etapas de uma ETA convencional seriam reproduzidas em laboratório. Dessa forma, poderia ser melhor avaliado, com base nos resultados de remoção de turbidez e cor aparente da água filtrada, o emprego do permanganato de potássio no pré-tratamento de águas com elevados teores de ferro e manganês. Assim, sugere-se a execução de ensaios de coagulação, floculação e sedimentação, seguidos de filtração em filtro piloto.

ANEXOS

ANEXO 1

Resultados dos ensaios de coagulação-floculação

TABELA 17

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção dos tempos de detenção e dos gradientes de velocidade mais adequados à floculação. Dados de remoção de turbidez e cor aparente

ENSAIO Nº 1		DATA DO ENSAIO: 23/03/94					
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 1		DATA DA COLETA: 16/03/94					
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							
Turbidez	: 45 uT	Dureza	: 18 mg CaCO ₃ /l				
Cor aparente:	200 uH	Temperatura	: 27,5 °C				
pH	: 7,1	Condutividade:	80,9 µS/cm				
Alcalinidade:	19 mg CaCO ₃ /l						
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO							
MISTURA RÁPIDA		FLOCULAÇÃO		SEDIMENTAÇÃO			
G(s ⁻¹)	T(s)	G(s ⁻¹)	T(min)	V _s (cm/min)			
100	30	90	10	1			
		50	10				
		18	10				
DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS							
REATOR		1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)		25	25	25	25	25	25
CAL (mg/l)		-	-	-	20	50	100
ÁCIDO SULFÚRICO 0,0187 N (ml)		10	5	-	-	-	-
pH COAGULAÇÃO		5,5	5,8	6,1	6,7	7,9	8,9
TURBIDEZ REM.	(uT)	2,50	1,50	2,00	1,25	10,0	30,0
	(%)	5,6	3,3	4,4	2,8	22,2	66,7
COR APARENTE REM.	(uH)	7,5	5,0	7,5	5,0	40	75
	(%)	3,8	2,5	3,8	2,5	20,0	33,4

TABELA 18

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção dos tempos de detenção e dos gradientes de velocidade mais adequados à floculação. Dados de remoção de turbidez e cor aparente

ENSAIO Nº 2		DATA DO ENSAIO: 23/03/94					
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 1		DATA DA COLETA: 16/03/94					
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							
Turbidez	: 45 uT	Dureza	: 18 mg CaCO ₃ /l				
Cor aparente:	200 uH	Temperatura	: 27,5 °C				
pH	: 7,1	Condutividade:	80,9 µS/cm				
Alcalinidade:	19 mg CaCO ₃ /l						
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO							
MISTURA RÁPIDA		FLOCULAÇÃO		SEDIMENTAÇÃO			
G(s ⁻¹)	T(s)	G(s ⁻¹)	T(min)	V _s (cm/min)			
100	30	90	8	1			
		50	8				
		18	8				
DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS							
REATOR		1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)		25	25	25	25	25	25
CAL (mg/l)		-	-	-	20	50	100
ÁCIDO SULFÚRICO 0,0187 N (ml)		10	5	-	-	-	-
pH COAGULAÇÃO		5,5	5,8	6,1	6,7	7,8	8,9
TURBIDEZ REM.	(uT)	3,50	2,25	1,75	1,50	9,50	32,5
	(%)	7,8	5,0	3,9	3,3	21,1	72,2
COR APARENTE REM.	(uH)	10,0	7,5	5,0	5,0	45	100
	(%)	5,0	3,8	2,5	2,5	22,5	50,0

TABELA 19

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção dos tempos de detenção e dos gradientes de velocidade mais adequados à floculação. Dados de remoção de turbidez e cor aparente

ENSAIO Nº 3		DATA DO ENSAIO: 23/03/94					
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 1		DATA DA COLETA: 16/03/94					
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							
Turbidez	: 45 uT	Dureza	: 18 mg CaCO ₃ /l				
Cor aparente:	200 uH	Temperatura	: 28,0 °C				
pH	: 7,1	Condutividade:	80,9 µS/cm				
Alcalinidade:	19 mg CaCO ₃ /l						
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO							
MISTURA RÁPIDA		FLOCULAÇÃO		SEDIMENTAÇÃO			
G(s ⁻¹)	T(s)	G(s ⁻¹)	T(min)	V _s (cm/min)			
100	30	20	30	1			
DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS							
REATOR		1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)		25	25	25	25	25	25
CAL (mg/l)		-	-	-	20	50	100
ÁCIDO SULFÚRICO 0,0187 N (ml)		10	5	-	-	-	-
pH COAGULAÇÃO		5,8	6,1	6,4	6,8	7,7	8,2
TURBIDEZ REM.	(uT)	5,50	5,00	4,00	3,50	7,75	27,5
	(%)	12,2	11,1	8,9	7,8	17,2	61,1
COR APARENTE REM.	(uH)	20	20	15,0	15,0	35	100
	(%)	10,0	10,0	7,5	7,5	17,5	50,0

TABELA 20

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação

ENSAIO Nº 4
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 1

DATA DO ENSAIO: 24/03/94
DATA DA COLETA: 16/03/94

CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA

Turbidez	: 45 uT	Dureza	: 18 mg CaCO ₃ /l
Cor aparente:	200 uH	Temperatura	: 26,0 °C
pH	: 7,1	Condutividade:	80,9 µS/cm
Alcalinidade:	19 mg CaCO ₃ /l		

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO

MISTURA RÁPIDA G(s ⁻¹) T(s)		FLOCULAÇÃO G(s ⁻¹) T(min)		SEDIMENTAÇÃO V _s (cm/min)
100	30	90	10	1
		50	10	
		18	10	

DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS

REATOR	1	2	3	4	5	6	
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)	10	10	10	10	10	10	
CAL (mg/l)	-	-	-	-	0,5	2	
ÁCIDO SULFÚRICO 0,0187 N (ml)	35	25	15	5	-	-	
pH COAGULAÇÃO	4,1	5,0	5,7	6,1	6,3	6,6	
TURBIDEZ REM.	(uT)	10,0	2,50	3,50	6,25	10,0	12,5
	(%)	22,2	5,6	7,8	13,9	22,2	27,8
COR APARENTE REM.	(uH)	40	10,0	10,0	30	40	50
	(%)	20,0	5,0	5,0	15,0	20,0	25,0

TABELA 21

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação

ENSAIO Nº 5	DATA DO ENSAIO: 24/03/94
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 1	DATA DA COLETA: 16/03/94

CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA

Turbidez : 45 uT	Dureza : 18 mg CaCO_3 /l
Cor aparente: 200 uH	Temperatura : 26,0 °C
pH : 7,1	Condutividade: 80,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Alcalinidade: 19 mg CaCO_3 /l	

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO

MISTURA RÁPIDA $G(\text{s}^{-1})$ $T(\text{s})$		FLOCULAÇÃO $G(\text{s}^{-1})$ $T(\text{min})$		SEDIMENTAÇÃO $V_s (\text{cm}/\text{min})$
		90	10	
100	30	50	10	1
		18	10	

DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS

REATOR		1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)		15	15	15	15	15	15
CAL (mg/l)		-	-	1	5	30	60
ÁCIDO SULFÚRICO 0,0187 N (ml)		10	3	-	-	-	-
pH COAGULAÇÃO		5,8	6,1	6,2	6,5	7,3	8,4
TURBIDEZ REM.	(uT)	1,50	1,50	2,00	1,50	9,50	32,5
	(%)	3,3	3,3	4,4	3,3	21,1	72,2
COR APARENTE REM.	(uH)	5,0	5,0	5,0	5,0	40	125
	(%)	2,5	2,5	2,5	2,5	20,0	62,5

TABELA 22

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação

ENSAIO Nº 6		DATA DO ENSAIO: 24/03/94					
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 1		DATA DA COLETA: 16/03/94					
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							
Turbidez	: 45 uT	Dureza	: 18 mg CaCO ₃ /l				
Cor aparente:	200 uH	Temperatura	: 26,0 °C				
pH	: 7,1	Condutividade:	80,9 µS/cm				
Alcalinidade:	19 mg CaCO ₃ /l						
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO							
MISTURA RÁPIDA		FLOCULAÇÃO		SEDIMENTAÇÃO			
G(s ⁻¹)	T(s)	G(s ⁻¹)	T(min)	V _s (cm/min)			
100	30	90	10	1			
		50	10				
		18	10				
DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS							
REATOR		1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)		20	20	20	20	20	20
CAL (mg/l)		-	-	-	8	30	45
ÁCIDO SULFÚRICO 0,0187 N (ml)		20	15	7	-	-	-
pH COAGULAÇÃO		5,0	5,4	5,7	6,3	7,0	7,5
TURBIDEZ REM.	(uT)	2,00	2,00	1,00	1,00	1,75	4,50
	(%)	4,4	4,4	2,2	2,2	3,9	10,0
COR APARENTE REM.	(uH)	5,0	5,0	5,0	5,0	7,5	15,0
	(%)	2,5	2,5	2,5	2,5	3,8	7,5

TABELA 23

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação

ENSAIO Nº 7
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 1

DATA DO ENSAIO: 24/03/94

DATA DA COLETA: 16/03/94

CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA

Turbidez	: 45 uT	Dureza	: 18 mg CaCO ₃ /l
Cor aparente:	200 uH	Temperatura	: 26,0 °C
pH	: 7,1	Condutividade:	80,9 µS/cm
Alcalinidade:	19 mg CaCO ₃ /l		

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO

MISTURA RÁPIDA		FLOCULAÇÃO		SEDIMENTAÇÃO
G(s ⁻¹)	T(s)	G(s ⁻¹)	T(min)	V _s (cm/min)
100	30	90	10	1
		50	10	
		18	10	

DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS

REATOR	1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)	25	25	25	25	25	25
CAL (mg/l)	-	-	-	30	45	60
ÁCIDO SULFÚRICO 0,0176 N (ml)	20	12	-	-	-	-
pH COAGULAÇÃO	4,6	5,1	5,8	6,6	7,1	7,7
TURBIDEZ REM.	(uT)	5,00	5,50	1,50	0,75	1,25
	(%)	11,1	12,2	3,3	1,67	2,8
COR APARENTE REM.	(uH)	17,5	20	7,5	2,5	7,5
	(%)	8,8	10,0	3,8	1,25	3,8

TABELA 24

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação

ENSAIO Nº 8
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 1

DATA DO ENSAIO: 30/03/94
DATA DA COLETA: 16/03/94

CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA

Turbidez : 45 uT	Dureza : 18 mg CaCO ₃ /l
Cor aparente: 200 uH	Temperatura : 27,0 °C
pH : 7,1	Condutividade: 80,9 µS/cm
Alcalinidade: 19 mg CaCO ₃ /l	

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO

MISTURA RÁPIDA G(s ⁻¹) T(s)		FLOCULAÇÃO G(s ⁻¹) T(min)		SEDIMENTAÇÃO V _s (cm/min)
100	30	90	10	1
		50	10	
		18	10	

DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS

REATOR	1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)	30	30	30	30	30	30
CAL (mg/l)	-	5	30	40	55	120
ÁCIDO SULFÚRICO 0,0176 N (ml)	5	-	-	-	-	-
pH COAGULAÇÃO	5,2	5,6	6,3	6,6	6,9	8,2
TURBIDEZ REM.	(uT)	9,50	2,00	1,50	1,50	7,50
	(%)	21,1	4,4	3,3	3,3*	16,7
COR APARENTE REM.	(uH)	40	75	5,0	10,0	5,0
	(%)	20,0	3,8	2,5	5,0*	2,5

* Dados não utilizados na construção dos diagramas

TABELA 25

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação

ENSAIO Nº 9		DATA DO ENSAIO: 29/03/94					
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 1		DATA DA COLETA: 16/03/94					
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							
Turbidez	: 45 uT	Dureza	: 18 mg CaCO ₃ /l				
Cor aparente:	200 uH	Temperatura	: 24,5 °C				
pH	: 7,1	Condutividade:	80,9 µS/cm				
Alcalinidade:	19 mg CaCO ₃ /l						
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO							
MISTURA RÁPIDA		FLOCULAÇÃO		SEDIMENTAÇÃO			
G(s ⁻¹)	T(s)	G(s ⁻¹)	T(min)	V _s (cm/min)			
100	30	90	10	1			
		50	10				
		18	10				
DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS							
REATOR		1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)		35	35	35	35	35	35
CAL (mg/l)		-	-	5	15	40	60
ÁCIDO SULFÚRICO 0,0176 N (ml)		10	-	-	-	-	-
pH COAGULAÇÃO		4,8	5,5	5,8	6,1	6,8	7,4
TURBIDEZ REM.	(uT)	12,5	3,75	1,75	1,25	0,80	0,90
	(%)	27,8	8,3	3,9	2,8	1,78	2,0
COR APARENTE REM.	(uH)	45	20	10,0	5,0	5,0	5,0
	(%)	22,5	10,0	5,0	2,5	2,5	2,5

TABELA 26

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação

ENSAIO Nº 10	DATA DO ENSAIO: 29/03/94
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 1	DATA DA COLETA: 16/03/94

CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA

Turbidez : 45 uT	Dureza : 18 mg CaCO ₃ /l
Cor aparente: 200 uH	Temperatura : 27,0 °C
pH : 7,1	Condutividade: 80,9 µS/cm
Alcalinidade: 19 mg CaCO ₃ /l	

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO

MISTURA RÁPIDA G(s ⁻¹) T(s)		FLOCULAÇÃO G(s ⁻¹) T(min)		SEDIMENTAÇÃO V _s (cm/min)
100	30	90	10	1
		50	10	
		18	10	

DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS

REATOR	1	2	3	4	5	6	
SULFATO DE ÁLUMÍNIO (mg/l)	40	40	40	40	40	40	
CAL (mg/l)	-	5	18	45	65	100	
ÁCIDO SULFÚRICO 0,0176 N (ml)	5	-	-	-	-	-	
pH COAGULAÇÃO	4,6	5,3	5,8	6,5	7,0	8,0	
TURBIDEZ REM.	(uT)	15,0	4,00	0,95	1,00	0,95	1,25
	(%)	33,3	8,9	2,1	2,2	2,1	2,8*
COR APARENTE REM.	(uH)	50	15,0	7,5	7,5	7,5	7,5
	(%)	25,0	7,5	3,8	3,8	3,8	3,8*

* Dados não utilizados na construção dos diagramas

TABELA 27

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação

ENSAIO Nº 11	DATA DO ENSAIO: 30/03/94
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 1	DATA DA COLETA: 16/03/94

CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA

Turbidez : 45 uT	Dureza : 18 mg CaCO ₃ /l
Cor aparente: 200 uH	Temperatura : 27,0 °C
pH : 7,1	Condutividade: 80,9 µS/cm
Alcalinidade: 19 mg CaCO ₃ /l	

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO

MISTURA RÁPIDA G(s ⁻¹) T(s)		FLOCULAÇÃO G(s ⁻¹) T(min)		SEDIMENTAÇÃO V _s (cm/min)
		90	10	
100	30	50	10	1
		18	10	

DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS

REATOR	1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)	45	45	45	45	45	45
CAL (mg/l)	5	18	30	75	110	200
pH COAGULAÇÃO	5,2	6,0	6,3	7,3	7,9	9,0
TURBIDEZ REM. (uT)	3,25	1,00	1,50	2,00	4,50	4,50
(%)	7,2	2,2	3,3	4,4	10,0	10,0
COR APARENTE (uH)	15,0	2,5	5,0	7,5	20	20
REM. (%)	7,5	12,5	2,5	3,8	10,0	10,0

TABELA 28

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação

ENSAIO Nº 12
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 1

DATA DO ENSAIO: 30/03/94
DATA DA COLETA: 16/03/94

CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA

Turbidez	: 45 uT	Dureza	: 18 mg CaCO_3 /l
Cor aparente:	200 uH	Temperatura	: 28,0 °C
pH	: 7,1	Condutividade:	80,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Alcalinidade:	19 mg CaCO_3 /l		

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO

MISTURA RÁPIDA $G(\text{s}^{-1})$ $T(\text{s})$		FLOCULAÇÃO $G(\text{s}^{-1})$ $T(\text{min})$		SEDIMENTAÇÃO $V_s (\text{cm}/\text{min})$
100	30	90	10	1
		50	10	
		18	10	

DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS

REATOR		1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)		50	50	50	50	50	50
CAL (mg/l)		7	18	40	75	130	210
pH COAGULAÇÃO		5,5	5,8	6,4	7,2	8,2	9,1
TURBIDEZ REM.	(uT)	1,50	1,50	1,50	1,25	4,50	3,50
	(%)	3,3	3,3	3,3	2,8	10,0	7,8
COR APARENTE REM.	(uH)	5,0	5,0	5,0	5,0	25	20
	(%)	2,5	2,5	2,5	2,5	12,5	10,0

TABELA 29

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação

ENSAIO Nº 13		DATA DO ENSAIO: 30/03/94					
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 1		DATA DA COLETA: 16/03/94					
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							
Turbidez	: 45 uT	Dureza	: 18 mg CaCO ₃ /l				
Cor aparente:	200 uH	Temperatura	: 28,0 °C				
pH	: 7,1	Condutividade:	80,9 µS/cm				
Alcalinidade:	19 mg CaCO ₃ /l						
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO							
MISTURA RÁPIDA		FLOCULAÇÃO		SEDIMENTAÇÃO			
G(s ⁻¹)	T(s)	G(s ⁻¹)	T(min)	V _s (cm/min)			
100	30	90	10	1			
		50	10				
		18	10				
DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS							
REATOR		1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)		60	60	60	60	60	60
CAL (mg/l)		5	8	45	80	130	210
pH COAGULAÇÃO		4,9	5,1	6,3	7,0	8,0	8,9
TURBIDEZ REM.	(uT)	12,5	6,50	2,00	2,00	2,00	2,50
	(%)	27,8	14,4	4,4	4,4	4,4	5,6
COR APARENTE REM.	(uH)	40	25	7,5	7,5	10,0	17,5
	(%)	20,0	12,5	3,8	3,8	5,0	8,8

TABELA 30

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de turbidez e cor aparente a serem utilizados na construção dos diagramas de coagulação

ENSAIO Nº 14 DATA DO ENSAIO: 30/03/94
 ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 1 DATA DA COLETA: 16/03/94

CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA

Turbidez : 45 uT Dureza : 18 mg CaCO_3 /l
 Cor aparente: 200 uH Temperatura : 28,0 °C
 pH : 7,1 Condutividade: 80,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$
 Alcalinidade: 19 mg CaCO_3 /l

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO

MISTURA RÁPIDA		FLOCULAÇÃO		SEDIMENTAÇÃO
G(s^{-1})	T(s)	G(s^{-1})	T(min)	V _s (cm/min)
100	30	90	10	1
		50	10	
		18	10	

DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS

REATOR	1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)	80	80	80	80	80	80
CAL (mg/l)	15	45	70	110	180	280
pH COAGULAÇÃO	5,0	6,1	6,5	7,2	8,1	9,2
TURBIDEZ REM. (uT)	3,50	1,00	1,50	1,00	1,00	0,65
	(%) 7,8	2,2	3,3*	2,2	2,2	1,44
COR APARENTE (uH)	20	7,5	15,0	7,5	10,0	10,0
	(%) 10,0	3,8	7,5*	3,8	5,0	5,0

* Dados não utilizados na construção dos diagramas

TABELA 31

Ensaio de coagulação-floculação para determinação da dosagem ótima de coagulante com base nos resultados de remoção de turbidez e cor aparente

ENSAIO Nº 15		DATA DO ENSAIO: 15/06/94					
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 2		DATA DA COLETA: 14/06/94					
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							
Turbidez	: 40 uT	Dureza	: 19 mg CaCO ₃ /l				
Cor aparente:	150 uH	Temperatura	: 20,0 °C				
pH	: 7,0	Condutividade:	75,5 µS/cm				
Alcalinidade:	18 mg CaCO ₃ /l						
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO							
MISTURA RÁPIDA		FLOCULAÇÃO		SEDIMENTAÇÃO			
G(s ⁻¹)	T(s)	G(s ⁻¹)	T(min)	V _s (cm/min)			
100	30	90	10	1			
		50	10				
		18	10				
DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS							
REATOR		1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)		18	20	22	24	26	28
CAL (mg/l)		18	21	24	28	32	36
pH COAGULAÇÃO		6,6	6,6	6,7	6,7	6,7	6,7
TURBIDEZ REM.	(uT)	0,725	0,550	0,525	0,475	0,850	0,400
	(%)	1,81	1,38	1,31	1,19	2,13	1,00
COR APARENTE REM.	(uH)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	(%)	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67

TABELA 32

Ensaio de coagulação-floculação para determinação da dosagem ótima de coagulante com base nos resultados de remoção de turbidez e cor aparente

ENSAIO Nº 16		DATA DO ENSAIO: 15/06/94					
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 2		DATA DA COLETA: 14/06/94					
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							
Turbidez	: 40 uT	Dureza	: 19 mg CaCO ₃ /l				
Cor aparente:	150 uH	Temperatura	: 21,5 °C				
pH	: 7,0	Condutividade:	75,5 µS/cm				
Alcalinidade:	18 mg CaCO ₃ /l						
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO							
MISTURA RÁPIDA		FLOCULAÇÃO		SEDIMENTAÇÃO			
G(s ⁻¹)	T(s)	G(s ⁻¹)	T(min)	V _s (cm/min)			
100	30	90	10	1			
		50	10				
		18	10				
DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS							
REATOR		1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)		30	32	34	36	38	40
CAL (mg/l)		40	44	48	52	56	60
pH COAGULAÇÃO		6,7	6,8	6,9	6,8	6,9	6,9
TURBIDEZ REM.	(uT)	0,600	0,550	0,675	0,575	0,600	0,625
	(%)	1,50	1,38	1,69	1,44	1,50	1,56
COR APARENTE REM.	(uH)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
	(%)	<1,67	<1,67	<1,67	<1,67	<1,67	<1,67

TABELA 33

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de ferro, manganês, turbidez e cor aparente

ENSAIO Nº 17

DATA DO ENSAIO: 16/06/94

ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 2

DATA DA COLETA: 14/06/94

CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA

Turbidez	: 40 uT	Temperatura	: 21,0 °C
Cor aparente:	150 uH	Condutividade:	75,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$
pH	: 7,0	Ferro total	: 4,70 mg/l
Alcalinidade:	18 mg CaCO_3/l	Fe^{2+}	: 0,73 mg/l
Dureza	: 19 mg CaCO_3/l	Manganês	: 0,39 mg/l

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO

MISTURA RÁPIDA $G(\text{s}^{-1})$ $T(\text{s})$		FLOCULAÇÃO $G(\text{s}^{-1})$ $T(\text{min})$		SEDIMENTAÇÃO $V_s (\text{cm}/\text{min})$
100	30	90	10	1
		50	10	
		18	10	

DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS

REATOR		1	2	3	4	5	6
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mg/l)		28	28	28	28	28	28
CAL (mg/l)		36	40	45	50	55	60
Fe total (mg/l)		-	0,92	1,85	2,77	3,70	4,62
Fe^{2+} (mg/l)		-	0,80	1,61	2,41	3,22	4,02
Mn^{2+} (mg/l)		-	0,30	0,60	0,90	1,20	1,50
pH COAGULAÇÃO		7,2	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1
TURBIDEZ REM.	(uT)	0,450	0,500	0,600	0,575	0,775	1,25
	(%)	1,13	1,25	1,50	1,44	1,94	3,1
COR APARENTE REM.	(uH)	<2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	(%)	<1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67
Fe REM.	(mg/l)	0,15	0,21	0,22	0,30	0,33	0,33
	(%)	3,2	3,7	3,4	4,0	3,9	3,5
Mn REM.	(mg/l)	<0,03	0,06	0,20	0,59	1,12	1,38
	(%)	<7,7	8,7	20,2	45,7	70,4	73,0

TABELA 34

Ensaio de coagulação-floculação para determinação da dosagem ótima de coagulante com base nos resultados de remoção de turbidez e cor aparente

ENSAIO Nº 18		DATA DO ENSAIO: 06/07/94					
ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 3		DATA DA COLETA: 05/07/94					
CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA							
Turbidez	: 40 uT	Dureza	: 18 mg CaCO ₃ /l				
Cor aparente:	175 uH	Temperatura	: 22,0 °C				
pH	: 6,7	Condutividade:	73,0 µS/cm				
Alcalinidade:	17 mg CaCO ₃ /l						
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO							
MISTURA RÁPIDA		FLOCULAÇÃO		SEDIMENTAÇÃO			
G(s ⁻¹)	T(s)	G(s ⁻¹)	T(min)	V _s (cm/min)			
100	30	90	10	1			
		50	10				
		18	10				
DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS							
REATOR		1	2	3	4	5	6
SULFATO DE ALUMÍNIO (mg/l)		20	22	24	26	28	30
CAL (mg/l)		22	25	29	33	37	41
pH COAGULAÇÃO		6,2	6,2	6,3	6,2	6,3	6,4
TURBIDEZ REM.	(uT)	0,525	0,400	0,500	0,575	0,525	0,475
	(%)	1,31	1,00	1,25	1,44	1,31	1,19
COR APARENTE REM.	(uH)	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
	(%)	<1,43	<1,43	<1,43	<1,43	<1,43	<1,43

TABELA 35

Ensaio de coagulação-floculação para obtenção de dados de remoção de ferro, manganês, turbidez e cor aparente, com aplicação prévia de permanganato de potássio

ENSAIO Nº 19
 ÁGUA BRUTA - AMOSTRA 3

DATA DO ENSAIO: 07/07/94
 DATA DA COLETA: 05/07/94

CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA BRUTA

Turbidez	: 40 uT	Temperatura	: 23,0 °C
Cor aparente	: 175 uH	Condutividade	: 73,0 µS/cm
pH	: 6,7	Ferro total	: 6,33 mg/l
Alcalinidade	: 17 mg CaCO ₃ /l	Fe ²⁺	: 0,66 mg/l
Dureza	: 18 mg CaCO ₃ /l	Manganês	: 0,20 mg/l

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ENSAIO

MISTURA RÁPIDA G(s ⁻¹) T(s)		FLOCULAÇÃO G(s ⁻¹) T(min)		SEDIMENTAÇÃO V _s (cm/min)
		90	10	
100	30	50	10	1
		18	10	

DOSAGENS APLICADAS E RESULTADOS

REATOR		1	2	3	4	5	6
Al ₂ (SO ₄) ₃ (mg/l)		22	22	22	22	22	22
CAL (mg/l)		35	35	35	35	35	35
Mn ²⁺ (mg/l)		1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
KMnO ₄ (mg/l)		-	0,80	1,60	2,40	3,20	4,00
pH COAGULAÇÃO		6,4	6,3	6,3	6,3	6,3	6,4
TURBIDEZ REM.	(uT) (%)	0,700 1,75	0,600 1,50	0,800 2,0	1,00 2,5	1,75 4,4	1,50 3,8
COR APARENTE REM.	(uH) (%)	<2,5 <1,43	<2,5 1,43	7,5 4,3	15,0 8,6	30 17,1	35 20,0
Fe REM.	(mg/l) (%)	<0,13 <2,1	<0,13 <2,1	<0,13 <2,1	<0,13 <2,1	<0,13 <2,1	<0,13 <2,1
Mn REM.	(mg/l) (%)	1,32 77,6	0,83 48,8	0,45 26,5	0,24 14,1	0,04 2,4	<0,03 <1,76

TABELA 36

Resultados de filtração em papel de filtro Whatman 40, das amostras decantadas do ensaio nº 19

AMOSTRAS DE ÁGUA DECANTADA						
REATOR	1	2	3	4	5	6
TURBIDEZ (uT)	0,700	0,600	0,800	1,00	1,75	1,50
COR APARENTE (uH)	<2,5	<2,5	7,5	15,0	30	35
RESULTADOS DA FILTRAÇÃO						
REATOR	1	2	3	4	5	6
TURBIDEZ (uT)	0,275	0,275	0,300	0,375	0,450	0,400
COR APARENTE (uH)	<2,5	<2,5	5,0	5,0	5,0	5,0

ANEXO 2

Curvas de calibração do ferro e do manganês

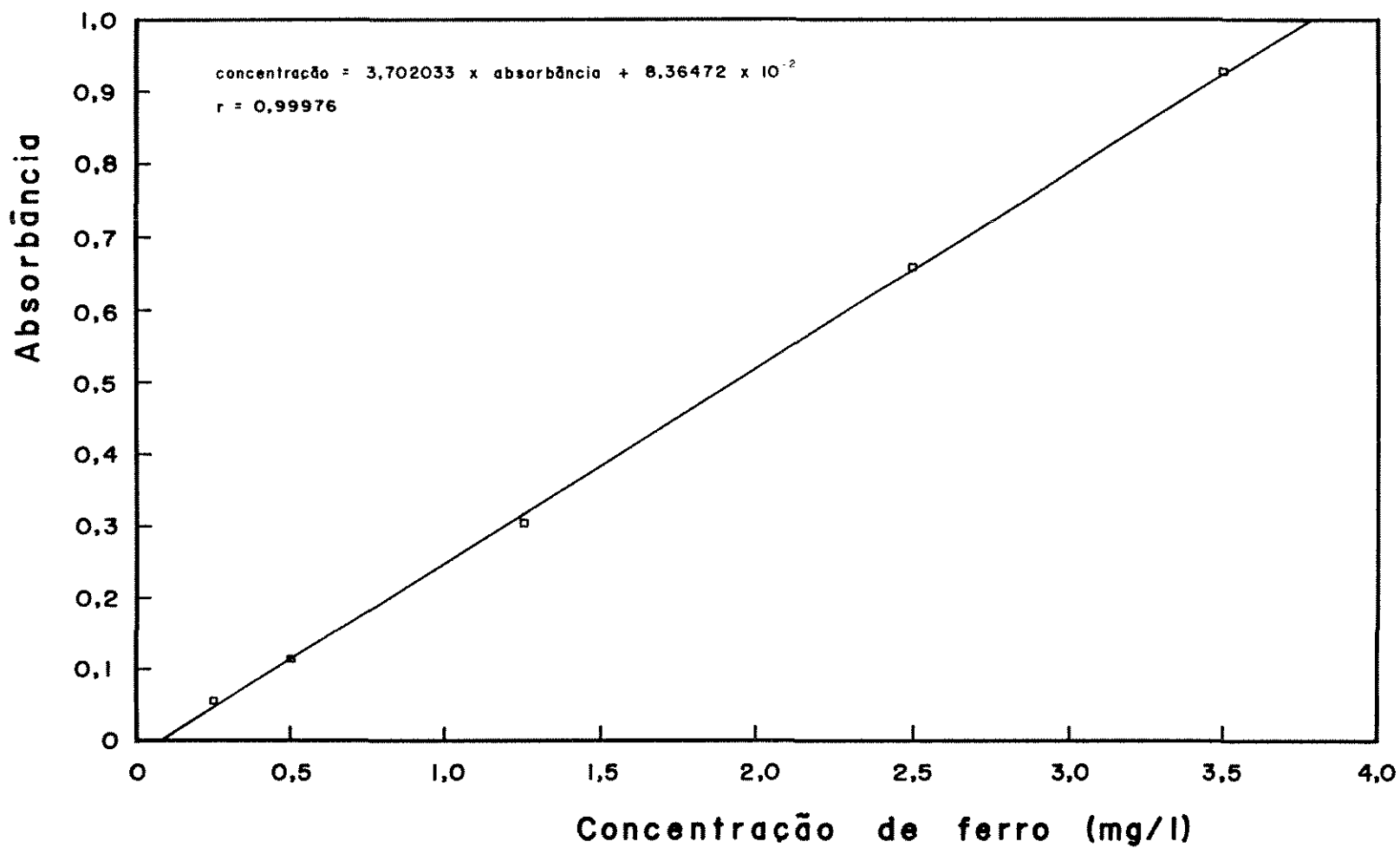


FIGURA 34 - Curva de calibração do ferro obtida pelo método da fenantrolina.

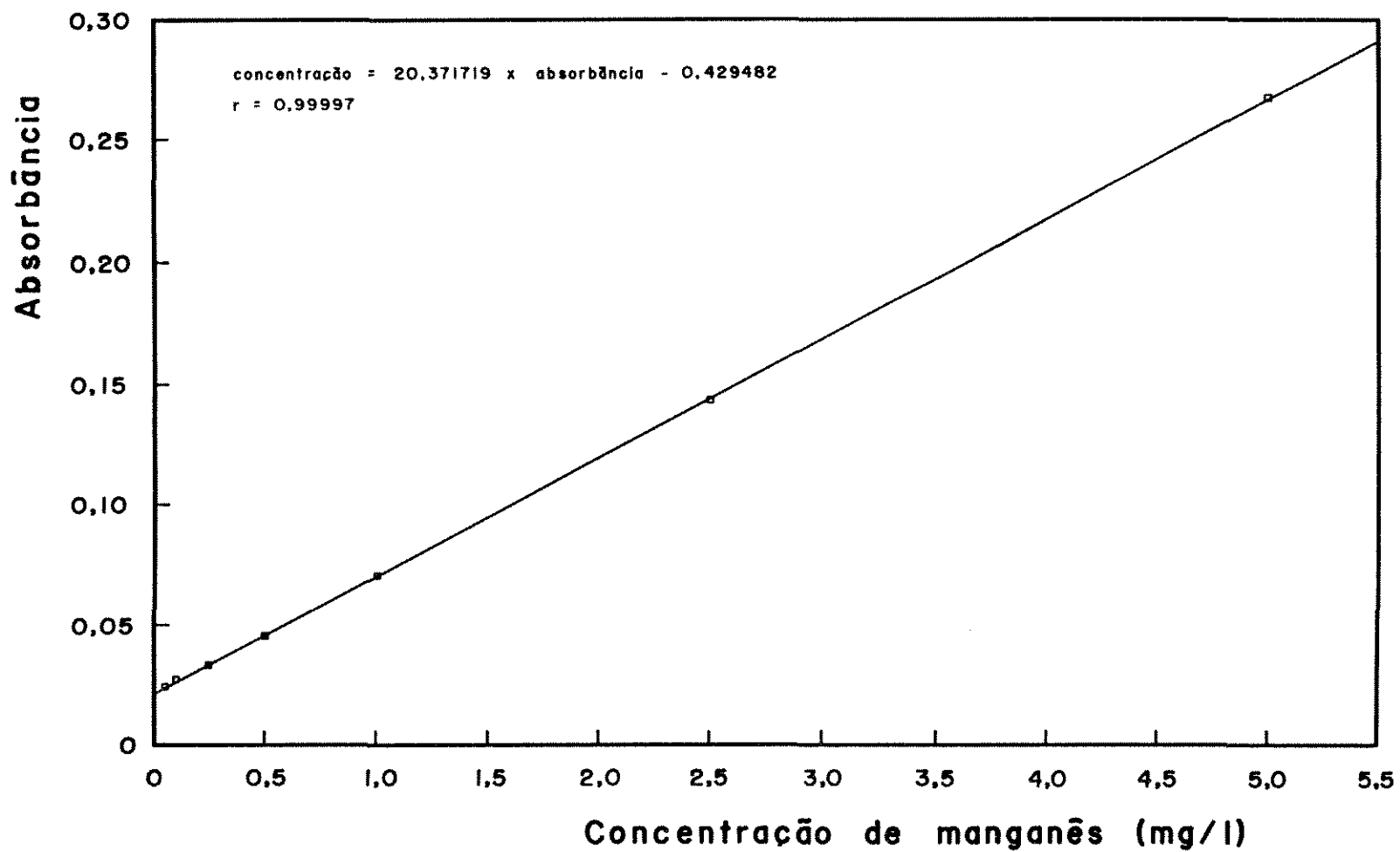


FIGURA 35 - Curva de calibração do manganês obtida pelo método do persulfato.

SUMMARY

Several Brazilian regions have qualitative problems in their water supplies because they contain iron salt and manganese. This is caused by the dissolution of rocks and minerals, especially oxides, sulfides, carbonates and silicates which contain these metals. Iron and manganese compounds can also be found in the receiving waters of certain industrial wastes.

The presence of significant amounts of iron and manganese salt in the water supplies causes inconvenients with the formation of precipitates, such as the presence of stains in the lavatories, clothes and household fixtures, besides the problem they cause to the taste and odor of the water. Even though these compounds, which are present in an insoluble form, can be removed easily in the processes commonly used in the conventional water treatment plants, the removal of soluble ferrous and manganous salt has proved to be more difficult. Several processes for the removal of these elements are known, such as the formation of the precipitate and filtration, ion exchange, stabilization with polyphosphate, manganese zeolite, among others. The oxidation process is usually the most appropriate and it can be made through aeration or by chemical oxidation using potassium permanganate, chlorine, chlorine dioxide, etc...

In the development of this present research, an experimental investigation has been made with the objective of analysing the influence of pretreatment of surface waters, using potassium permanganate in order to remove iron, manganese, color and turbidity, with alum as coagulant.

Coagulation-flocculation tests have been made during the development of the research, and the detention time and the velocity gradients more appropriate for the flocculation have been studied. Coagulation diagrams, in the sweep coagulation region, for the turbidity and color removal, have been built and were able to point out the best regions in these graphics, in terms of the pH value and the coagulant concentration. It has been detected that, when the coagulation is realized with an optimum dosage of coagulant and its respective pH value, good removal of total iron salt is obtained, but the same doesn't happen with the total manganese. The use of the potassium permanganate solution has proved to be correct for the removal of manganese salt using the appropriate dosage required by stoichiometrical proportions. The apparent color and turbidity removal, however, were harmed in this latest process.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 17 ed. Washington: 1989. 1400 p.
- AMIRTHARAJAH, A. The mechanisms of coagulation. In: SEMINARIO NACIONAL SOBRE COAGULAÇÃO E FILTRAÇÃO DIRETA, 1989, São Carlos. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1989a. v. 1, pag. irreg., 20 p.
- AMIRTHARAJAH, A. Velocity gradients in rapid mix units. In: SEMINARIO NACIONAL SOBRE COAGULAÇÃO E FILTRAÇÃO DIRETA, 1989, São Carlos. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1989b. v. 1, pag. irreg., 16 p.
- AMIRTHARAJAH, A., MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.*, Denver, v. 74, n. 4, p. 210-216, Apr. 1982.
- AMIRTHARAJAH, A., TRUSLER, S. L. Destabilization of particles by turbulent rapid mixing. In: SEMINARIO NACIONAL SOBRE COAGULAÇÃO E FILTRAÇÃO DIRETA, 1989, São Carlos. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos,

USP, 1989. v. 1, pag. irreg., 24 p.

BATALHA, B. H. L., PARLATORE, A. C. *Controle da qualidade da água para consumo humano*. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1977. 198 p.

BENEFIELD, L. D., JUDKINS JR., J. F., WEAND, B. L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 510 p.

BRANCO, S. M. *Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária*. 2. ed. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1978. 620 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 36/GM, de 19 de janeiro de 1990. Aprova normas e o padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano, a serem observados em todo território nacional. *Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]*, Brasília, 20 jan. 1990.

BRELAND, E. D., ROBINSON, L. R., Jr. Iron and manganese removal from low alkalinity groundwaters, Report to the Water Resources Research Institute, Mississippi State University, MS, 1967 apud BENEFIELD, L. D., JUDKINS JR., J. F., WEAND, B. L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 510 p.

CAVALCANTI, B. F. Método Feman proposto para remoção de ferro e manganês de águas naturais superficiais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 17, 1993, Natal. *Anais...* Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1993. p. 298-314.

- CHAPMAN, D. L. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Phil. Mag.*, v. 25, n. 6, p. 475-481 apud BENEFIELD, L. D., JUDKINS JR., J. F., WEAND, B. L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 510 p.
- COLTHURST, J. M., SINGER, P. C. Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption. *J. Am. Water Works Assoc.*, Denver, v. 74, n. 2, p. 78-83, Feb. 1982.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, São Paulo. *Normalização técnica NT-07; análises físico-químicas de águas*. São Paulo: CETESB, 1978. pag. irreg.
- CURRY, M. D., REYNOLDS, M. Using by-products of iron removal process to improve water treatment. *J. Am. Water Works Assoc.*, Denver, v. 75, n. 5, p. 246-248, May 1983.
- DERÍSIO, J. C. Controle da poluição na bacia do Rio Piracicaba. *Ambiente: Revista CETESB de Tecnologia*, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 6-11, 1987.
- DERJAGUIN, B., LANDAU, L. D. *Acta. Physicochem.* (U.S.S.R.), 14, 635 (1941), *V. Exp. Theor. Phys.* (U.S.S.R.) 11, 802 (reprinted 15, 662, 1945) apud BENEFIELD, L. D., JUDKINS JR., J. F., WEAND, B. L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 510 p.
- DI BERNARDO, L. *Coagulação - floculação*. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1992. 129 p.
- DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia

Sanitária e Ambiental, 1993. 2 v.

DI BERNARDO, L., MENDES, C. G. N. Coagulação-floculação de águas superficiais - estudo de caso. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE COAGULAÇÃO E FILTRAÇÃO DIRETA, 1989, São Carlos. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1989. v. 2, pag. irreg., 25 p.

DI BERNARDO, L., PENNA, J. A. Influência da mistura rápida hidráulica nas operações de floculação e sedimentação. *Revista DAE*, São Paulo, v. 45, n. 143, p. 408-419, dez. 1985.

DI BERNARDO, L., MENDES, C. G. N, GUIMARÃES, A. F. Coagulação-floculação de águas com turbidez ou cor elevada. *Revista DAE*, São Paulo, v. 47, n. 150, p. 227-239, dez. 1987.

DI MATTEO, M. L. *Influência da pré-ozonização na coagulação-floculação utilizando o cloreto férrico como coagulante*. Campinas: UNICAMP, 1992. v. 1, 249 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 1992.

EDWARDS, G. A., AMIRTHARAJAH, A. Removing color caused by humic acids. *J. Am. Water Works Assoc.*, Denver, v. 77, n. 3, p. 50-57, Mar. 1985.

FICEK, K. J. Potassium permanganate for iron and manganese removal and taste and odor control. In: SANKS, R. L. (ed.). *Water treatment plant design; for the practicing engineer*. Boston: Butterworth, 1978. cap. 21, p. 461-479.

GOUY. G. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Ann. Phys.*, Paris, serie 4, 9,

- p. 457-468 apud BENEFIELD, L. D., JUDKINS JR., J. F., WEAND, B. L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 510 p.
- HAMMER, M. J. *Sistemas de abastecimento de água e esgotos*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1979. 563 p.
- HARDY, W. B. A preliminary investigation of the conditions which determine the stability of irreversible hidrosols. *Proc. Roy. Soc., London*, v. 66, pag. 110-125, 1900 apud BENEFIELD, L. D., JUDKINS JR., J. F., WEAND, B. L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 510 p.
- JOHNSON, P. N., AMIRTHARAJAH, A. Ferric chloride and alum as single and dual coagulants. *J. Am. Water Works Assoc., Denver*, v. 75, n. 5, p. 232-239, May 1983.
- KNOCKE, W. R., HOEHN, R. C., SINSABAUGH, R. L. Using alternative oxidants to remove dissolved manganese from waters laden with organics. *J. Am. Water Works Assoc., Denver*, v. 79, n. 3, p. 75-79, Mar. 1987.
- KNOCKE, W. R. et al. Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. *J. Am. Water Works Assoc., Denver*, v. 83, n. 6, p. 80-87, June 1991.
- LA MER, V. K., HEALY, T. W. Adsorption-flocculation reactions of macromolecules at the solid-liquid interface. *Rev. Pure App. Chem.*, v. 13, p. 112-132, 1963 apud BENEFIELD, L. D., JUDKINS JR., J. F., WEAND, B. L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 510 p.

- LETTERMAN, R. D., QUON, J. E., GEMMEL, R. S. Influence of rapid-mix parameters on flocculation. *J. Am. Water Works Assoc.*, New York, v. 65, n. 11, p. 716-722, Nov. 1973.
- MENDES, C. G. N. *Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis*. São Carlos: USP, 1989. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1989 apud DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1993. 2 v.
- MENDES, C. G. N., DI BERNARDO, L. Coagulação-floculação de água com qualidade variável utilizando o diagrama de solubilidade do alumínio. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITARIA E AMBIENTAL, 22, 1990, San Juan.
- MORANDI, I. C. Emprego do permanganato de potássio para remoção de ferro e manganês em águas destinadas ao abastecimento público. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITARIA E AMBIENTAL, 14, 1987, São Paulo. *Anais...* Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1987. p. 585-591.
- MORRIS, J. K., KNOCKE, W. R. Temperature effects on the use of metal-ion coagulants for water treatment. *J. Am. Water Works Assoc.*, Denver, v. 76, n. 3, p. 74-79, Mar. 1984.
- MYERS, A. G. Evaluating alternative disinfectants for THM control in small systems. *J. Am. Water Works Assoc.*, Denver, v. 82, n. 6, p. 77-84, June 1990.
- NOUR, E. A. A. *Procedimentos de análises físico-químicas e exames microbiológicos para águas de abastecimento e residuárias*. Campinas: Departamento de Hidráulica e

Saneamento, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 1993. 86 p. (apostila do curso EC-817 Laboratório de Saneamento).

PACKHAM, R. F. Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzing salts. *J. Coll. Sci.*, v. 20, p. 81-92, 1965 apud DI BERNARDO, Luiz. *Coagulação - floculação*. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1992. 129 p.

PEREZ, J. M., CANEPA DE VARGAS, L. M., RICHTER, C. Coagulation. In: CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE. *Evaluacion de plantas de tratamiento de agua*. Lima: CEPIS, 1984. v. 1, cap. 1, p. 1-77.

RICHTER, C., CANEPA DE VARGAS, L. M. Flocculation. In: CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE. *Evaluacion de plantas de tratamiento de agua*. Lima: CEPIS, 1984. v. 1, cap. 2, p. 78-118.

RUEHRWEIN, R. A., WARD, D. W. Mechanisms of clay aggregation by polyelectrolytes. *Soil Science*, v. 73, p. 485-492, 1952 apud BENEFIELD, L. D., JUDKINS JR., J. F., WEAND, B. L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 510 p.

SAWYER, C. N., McCARTY, P. L. *Chemistry for environmental engineering*. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1978. 532 p.

SCHULZE, H. J. *Prakt chem.*, (2) 25, 1882. 431 p. apud BENEFIELD, L. D., JUDKINS JR., J. F., WEAND, B. L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 510 p.

SEMANA DE DEBATES SOBRE RECURSOS HÍDRICOS E MEIO AMBIENTE, 1992, Piracicaba. *Atas: Etapa Piracicaba*. São Paulo: édile, 1992. 213 p.

SINGER, P. C., BORCHARDT, J. H., COLTHURST, J. M. The effects of permanganate pretreatment on trihalomethane formation in drinking water. *J. Am. Water Works Assoc.*, Denver, v. 72, n. 10, p. 573-578, Oct. 1980.

SNOEYINK, V. L., JENKINS, D. *Water chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1980. 463 p.

STERN, O. Zur theorie der, elektrolytischen doppelchicht. *A. Electrochem.*, 30, 508, 1924 apud BENEFIELD, L. D., JUDKINS JR., J. F., WEAND, B. L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 510 p.

STUMM, W., MORGAN, J. J. Chemical aspects of coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.*, v. 54, Aug. 1962 apud STUMM, W., O'MELIA, C. R. Stoichiometry of coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.*, New York, v. 60, n. 5, p. 514-539, May 1968.

STUMM, W., MORGAN, J. J. *Aquatic chemistry*. New York: Wiley-Interscience, 1972 apud BENEFIELD, L. D., JUDKINS JR., J. F., WEAND, B. L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 510 p.

STUMM, W., O'MELIA, C. R. Stoichiometry of coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.*, New York, v. 60, n. 5, p. 514-539, May 1968.

TAMAMUSHI, B., TAMAKI, K. The action of long-chain cations on negative silver iodide sol. *Koll-Z.* v. 163,

pag. 122-126, 1959 apud BENEFIELD, L. D., JUDKINS JR., J. F., WEAND, B. L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 510 p.

TREWEEK, G. P. Optimization of flocculation time prior to direct filtration. *J. Am. Water Works Assoc.*, Denver, v. 71, n. 2, p. 96-101, Feb. 1979.

VERWEY, E. J. W., OVERBEEK, J. T. G. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1948 apud BENEFIELD, L. D., JUDKINS JR., J. F., WEAND, B. L. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982. 510 p.