

---

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

---

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO NA  
ETA DE GRAVATÁ E ESTUDO QUÍMICO DE  
ABRANDAMENTO E DE ESTABILIZAÇÃO A 25°C

por

NIWTON BONIFÁCIO

---

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

NOVEMBRO DE 1991.

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO NA  
ETA DE GRAVATÁ E ESTUDO QUÍMICO DE  
ABRANDAMENTO E DE ESTABILIZAÇÃO A 25°C

por

NIWTON BONIFÁCIO

Dissertação apresentada ao  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia  
Civil da Universidade Federal da Pa-  
raíba em cumprimento às exigências pa-  
ra obtenção do grau de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: RECURSOS HÍDRICOS

ORIENTADORA: BERNARDETE FEITOSA CAVALCANTI

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

NOVEMBRO DE 1991.



B715a Bonifacio, Niwton  
Avaliacao da eficiencia do tratamento na ETA de Gravata e estudo quimico de abrandamento e de estabilizacao a 25C / Niwton Bonifacio.- Campina Grande, 1991.  
318 f.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Agua - Tratamento 2. Tratamento de Aguas Residuais 3. Lagoas de Estabilizacao 4. Tratamento Quimico - Aguas Residuais 5. Dissertacao I. Cavalcanti, Bernardete Feitosa, Profa. II. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB) III. Título

CDU 628.16(043)

DEDICATÓRIA

Ao meu tio ANTÔNIO (in memoriam).

Aos meus pais MANOEL (in memoriam) e SEVERINA.

À minha esposa ELIANE e às minhas queridas fi-  
lhas: LINDA, LILIAN e LEANDRA.

## AGRADECIMENTOS

À Companhia de Água e Esgotos da Paraíba - CAGEPA ,  
pela oportunidade e apoio para realizar esta pesquisa.

Aos funcionários dos laboratórios da CAGEPA e do DNOCS,  
pela atenção e colaboração.

Aos Engenheiros da CAGEPA: Antônio Batista, Adário  
Nóbrega e Dário Bezerra, que incansavelmente, lutaram ao meu  
lado em busca da autorização por parte da empresa, para a  
minha liberação para o Curso de Mestrado; o meu eterno agra-  
decimento.

Aos mestres, colegas e funcionários do Curso de Enge-  
nharia Sanitária e Ambiental, sinceros agradecimentos.

Em especial à professora Bernardete Feitosa Cavalcan-  
ti (orientadora), pelo incentivo e orientação para que eu  
pudesse realizar este trabalho, a minha eterna gratidão.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, pa-  
ra a execução deste trabalho.

Aos leitores.

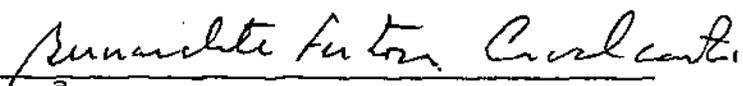
V

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO NA  
ETA DE GRAVATÁ E ESTUDO QUÍMICO DE  
ABRANDAMENTO E DE ESTABILIZAÇÃO A 25°C

por

NIWTON BONIFÁCIO

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 22/11/1991.

  
Prof.<sup>a</sup> BERNARDETE FEITOSA CAVALCANTI  
- Orientadora -

  
Prof. RAMDAYAL SWARNAKAR  
- Examinador Interno -

  
Prof. HENIO NORMANDO DE S. MELO  
- Examinador Externo -

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

NOVEMBRO DE 1991

## LISTA DE FIGURAS

DESCRIÇÃO	Pág.
Fig. 1 - Fluxograma das Unidades de Tratamento da ETA de Gravatá .....	15
Fig. 2 - Diagrama pH x pC <sub>T</sub> com C <sub>T</sub> = 10 <sup>-2</sup> moles.ℓ <sup>-1</sup> pK <sub>1</sub> ' = 6,3, pK <sub>2</sub> ' = 10,3, T = 25°C e com os diversos pontos de equivalência - pHe do sistema carbônico .....	29
Fig. 3 - Diagrama da interdependência dos parâmetros de massa para o sistema carbônico .....	32
Fig. 4 - Diagrama tipo Deffeye ou de pH x Alcalinidade x Acidez para uma determinada força iônica e temperatura (°C). (Ref. Loewenthal & Marais, 1976) .....	34
Fig. 5 - Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence para um determinado valor de força iônica e temperatura (°C). (Ref. Loewenthal & Marais, 1976)	38
Fig. 6 - A Distribuição das concentrações das espécies do sistema HOCl + H <sub>2</sub> O para C <sub>T</sub> = 10 <sup>-2</sup> moles.ℓ <sup>-1</sup> , pKa = 7,5 a 25°C. (Ref. Cavalcanti et alii, 1982). .....	70
Fig. 7 - Curva representativa do ponto de inflexão (Break Point) N = 1 mg/ℓ. (Ref. Engº Antônio Carlos	

-DESCRIÇÃO	Pág.
Rossin (CETESB, 1976)) .....	74
Fig. 8 - Formação de $\text{CO}_2$ e a transformação de carbonatos Insolúveis em bicarbonatos Solúveis .....	79
Fig. 9 - Diminuição da seção de escoamento de uma tubulação devido ao excesso de $\text{CaCO}_3$ . (Ref. Snoeyink & Jenkins, 1980) .....	81
Fig.10 - Diagrama de fluxo para uma ETA típica para abrandamento com cal-sodã e tratamento fracionado. (Ref. Cleasby & Dillingham, 1966) .....	93
Fig.11 - Abrandamento parcial em ETAs convencionais com coagulação química. (Ref. Clark, Viessman Jr. & Hammer, 1971) .....	95
Fig.12 - Fluxograma de um trocador de íons (Ref. Santos Filho, D.F. dos, 1985).....	98
Fig.13 - Diagrama formatado direcional. (Ref. Loewenthal & Marais, 1976).....	100
Fig.14 - Equipamentos utilizados para a determinação do método de Gran. (Ref. Cavalcanti, B.v.H., 1981).	136
Fig.15 - Primeira Função de Gran Versus $V_x$ . (Ref. Sturm & Morgan, 1970) .....	140
Fig.16 - Jar Test (Turb-Floc/JR da Polilab) .....	144
Fig.17 - Diagrama MCL: Sistema de aeração: equilíbrio entre o $\text{CO}_2$ no ar e as espécies carbônicas em solução .....	165

DESCRIÇÃO	Pág.
Fig.18 - Diagrama MCL: determinação da dosagem de $\text{Ca(OH)}_2$ e $\text{Na}_2\text{CO}_3$ para precipitar magnésio e cálcio...	168
Fig.19 - Diagrama MCL: determinação da dosagem de $\text{CO}_2$ para a água atingir a saturação com relação a $\text{CaCO}_3$ e para um potencial de precipitação de $5 \text{ mg/lCaCO}_3$ . ....	173
Fig.20 - Diagrama MCL: determinação da dosagem de $\text{CO}_2$ para um IS de + 0,2. ....	176
Fig.21 - Diagrama MCL: pós-estabilização da água usando $\text{H}_2\text{SO}_4$ para obtenção de um pH de 8,40 e para um IS de + 0,2. ....	178
Fig.22 - Diagrama MCL: determinação da dosagem de $\text{H}_2\text{SO}_4$ para um potencial de precipitação de $5 \text{ mg/l CaCO}_3$ . ....	181
Fig.23 - Diagrama MCL: determinação da dosagem de $\text{Ca(OH)}_2$ e $\text{Na}_2\text{CO}_3$ para precipitar magnésio e cálcio. ....	189
Fig.24 - Diagrama tipo Deffeye ou diagrama de equilíbrio pH x Acidez x Alcalinidade: determinação da acidez inicial da água ....	190
Fig.25 - Diagrama MCL: determinação da dosagem de $\text{CO}_2$ para a água atingir a saturação com relação a $\text{CaCO}_3$ e para um potencial de precipitação de $5 \text{ mg/lCaCO}_3$ . ....	195
Fig.26 - Diagrama MCL: determinação da dosagem de $\text{CO}_2$	

DESCRIÇÃO	Pág.
para um IS de + 0,2 .....	198
Fig.27 - Diagrama MCL: pós-estabilização da água usando $H_2SO_4$ para obtenção de um pH de 8,40 e para um IS de + 0,2 .....	200
Fig.28 - Diagrama MCL: determinação da dosagem de $H_2SO_4$ para um potencial de precipitação de $5\text{ mg/lCaCO}_3$	203
Fig.29 - Planta baixa e Fotografias da ETA de Gravatá..	247

## LISTA DE TABELAS

DESCRIÇÃO	Pág.
Tabs. 1 a 5 - Resultados experimentais obtidos na 1ª Etapa da pesquisa a 25°C .....	152
Tabela 6 - Resultados dos valores médios dos parâmetros físico-químicos e bacteriológicos obtidos na 1ª Etapa da Pesquisa a 25°C ....	162
Tabela 7 - Resultados teóricos da 1ª Etapa obtidos através da utilização do Diagrama MCL, para $T = 25^{\circ}\text{C}$ e $I = 0,015$ .....	183
Tabela 8 - Resultados experimentais e seus valores médios obtidos na 2ª Etapa da pesquisa a 25°C .....	187
Tabela 9 - Resultados teóricos da 2ª Etapa obtidos através da utilização do Diagrama MCL, para $T = 25^{\circ}\text{C}$ e $I = 0,015$ .....	205
Tabs.10 a 14 - Resultados da simulação em Jar Test para o abrandamento com cal-soda e adição de coagulante, a 25°C .....	209
Tabela 15 - Resultados médios da simulação em Jar Test para o abrandamento com cal-soda e adição de coagulante, a 25°C .....	214

DESCRIÇÃO	Pág.
Tab. 16 a 20 - Resultados experimentais obtidos na 2 <sup>a</sup> Etapa da pesquisa a 25 <sup>o</sup> C através da simulação em Jar Test .....	217
Tabela 21 - Resultados médios dos experimentos obtidos na 2 <sup>a</sup> Etapa da pesquisa a 25 <sup>o</sup> C através da simulação em Jar Test do abrandamento proposto. ....	222

## Í N D I C E

	Pág.
- RESUMO .....	xvi
- ABSTRACT .....	xviii
- INTRODUÇÃO .....	01
CAPÍTULO 1 - ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA CONVENCIONAL	08
1.1 - Generalidades .....	08
1.2 - Processos de Tratamento Aplicados em uma ETA Con- vencional .....	10
1.3 - Descrição da ETA Convencional de Gravatã .....	14
CAPÍTULO 2 - TEORIA DO CONDICIONAMENTO DA ÁGUA E DE AL- GUNS PROCESSOS QUÍMICOS APLICADOS EM ETAS CONVENCIONAIS .....	24
2.1 - Introdução .....	24
2.2 - Necessidade e Aplicação de Dosagem Química .....	40
2.3 - Equilíbrio da Fase Aquosa-Sólida: Saturação do Car- bonato de Cálcio e Diagrama Modificado de Caldwell- Lawrence .....	45
2.4 - Índice de Saturação de Langelier - IS .....	48
2.5 - Potencial de Precipitação/Dissolução de Carbonato de Cálcio .....	51

	Pág.
2.6 - Estabilização: Apresentação da Teoria para o Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence .....	52
2.7 - Equilíbrio entre o CO <sub>2</sub> do Ar e as Espécies Carbonatadas em Solução .....	60
2.8 - Considerações sobre a Coagulação com Sulfato de Alumínio e sua interpretação nos Diagramas MCL e tipo "Deffeye" .....	64
2.9 - Desinfecção pelo Cloro: Teoria Química e interpretação nos Diagramas MCL e tipo "Deffeye" .....	68
 CAPÍTULO 3 - TEORIA DO ABRANDAMENTO E ESTABILIZAÇÃO DE ÁGUAS NATURAIS .....	 77
3.1 - Considerações Gerais .....	77
3.2 - Processos de Abrandamento da Água .....	86
3.3 - Aplicação do Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence para Fins de Abrandamento .....	99
3.4 - Remoção de Magnésio e o Efeito de sua Precipitação no Diagrama MCL .....	108
3.5 - Uso Específico do Diagrama MCL para o Processo Cal-Soda .....	112
3.6 - Estabilização da Água Abrandada e sua Interpretação no Diagrama MCL .....	117
 CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	 126
4.1 - Generalidades.....	126

4.2 - Metodologia Experimental e Equipamentos Utilizados na 1 <sup>a</sup> Etapa da Pesquisa .....	130
4.3 - Aplicação dos Resultados Experimentais no Diagrama MCL para o cálculo do Abrandamento e Pós-Estabilização da Água .....	139
4.4 - Metodologia Experimental e Equipamentos Utilizados na 2 <sup>a</sup> Etapa da Pesquisa .....	143
<b>CAPÍTULO 5 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>150</b>
5.1 - Resultados Experimentais da 1 <sup>a</sup> Etapa da Pesquisa	150
5.2 - Resultados Teóricos da 1 <sup>a</sup> Etapa da Pesquisa ....	151
5.3 - Resultados Experimentais da 2 <sup>a</sup> Etapa da Pesquisa	182
5.4 - Resultados Teóricos para a 2 <sup>a</sup> Etapa da Pesquisa.	186
5.5 - Resultados Experimentais da Água Simulada em Jar Test .....	204
<b>CAPÍTULO 6 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO ....</b>	<b>223</b>
6.1 - Discussão dos Resultados da 1 <sup>a</sup> Etapa da Pesquisa	223
6.2 - Discussão dos Resultados da 2 <sup>a</sup> Etapa da Pesquisa	225
6.3 - Conclusão da 1 <sup>a</sup> Etapa da Pesquisa .....	227
6.4 - Conclusão da 2 <sup>a</sup> Etapa da Pesquisa .....	233
6.5 - Conclusão Final .....	236
- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	238
- SIMBOLOGIA UTILIZADA NOS ANEXOS DECORRENTES DOS EXPE	

	Pág.
RIMENTOS DA PESQUISA .....	242
- ANEXO I - Padrões de Potabilidade .....	244
- ANEXO II - Planta Baixa e Fotografias da ETA de Gravata .....	246
- ANEXO III - Dados Experimentais Obtidos pela Utilização da Titulação de Gran na 1 <sup>a</sup> Etapa da Pesquisa .....	252
- ANEXO IV - Dados Experimentais Obtidos pela Utilização da Titulação de Gran na 2 <sup>a</sup> Etapa da Pesquisa .....	288

## R E S U M O

O presente trabalho mostra não somente a avaliação do tratamento aplicado na água da barragem de Boqueirão (Açu de Epitácio Pessoa) pela Estação de Tratamento de Água - ETA de Gravatã da Companhia de Água e Esgotos da Paraíba - CAGEPA mas também um estudo abrangente do abrandamento químico para essa água.

Devido ao elevado teor de dureza da água foram feitas os seguintes tipos de simulação: (i) abrandamento teórico segundo a teoria de Loewenthal et alii (1986) e utilizando o Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence ou Diagrama MCL; e (ii) abrandamento experimental usando produtos químicos via aparelho Jar Test.

A pesquisa foi realizada em duas etapas. Na primeira delas, a partir de dados físico-químicos e bacteriológicos obtidas nas diversas unidades de tratamento da ETA investigada, foi feita uma avaliação da eficiência do tratamento aplicado à água. Além disso, aplicou-se uma simulação teórica do processo de abrandamento da água mediante o uso do Diagrama MCL. Na segunda etapa, com os dados físico-químicos obtidos em um único ponto da ETA, procedeu-se o abrandamento proposto via simulações teórica e experimental.

As simulações do processo de abrandamento mostraram um valor elevado de pH final. Para reduzi-lo a valor aceitá

vel pelo consumidor ( $6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$ ) foram feitas (a) simulações teóricas com recarbonatação e com adição de ácido à água final; e (b) simulação experimental somente com dosagem de ácido. Em ambas foram adotados para a água final, um potencial de precipitação de  $5 \text{ mg/lCaCO}_3$  e um índice de saturação de Langelier - IS de  $+ 0,2$ , conforme Loewenthal et alii (1986).

Os valores dos parâmetros obtidos na simulação teórica foram comparados com aqueles da simulação em equipamento Jar Test. Desta forma, foi comprovada a confiabilidade apresentada pela teoria de Loewenthal et alii (1986) e o uso do Diagrama MCL para fins de condicionamento da água. Ademais, os dados da água final foram melhores para uma pós-estabilização com dióxido de carbono -  $\text{CO}_2$  (recarbonatação). A pós-estabilização com ácido sulfúrico -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  provou não ser eficaz, pois, conduziu a um valor final elevado de cálcio -  $\text{Ca}^{2+}$  na água, produzindo uma dureza além da pré-estabelecida.

Foi comprovada a eficiência dos processos de tratamento aplicados na ETA de gravatã. Isso se deve ao fato de que (i) a água bruta apresenta valores de parâmetros físico-químicos na faixa de potabilidade e (ii) a eliminação de organismos patogênicos foi plenamente conseguida via desinfecção pelo cloro.

## ABSTRACT

This work encompasses not only an evaluation of the treatment applied in the water from Boqueirão's dam (Epitácio Pessoa reservoir) by the Water Treatment Station or ETA of Gravatã belonging to the Water and Wastewater Company of Paraíba - CAGEPA, but also a deep study over a chemical softening process for this water.

Due to the high hardness concentration of the water it were performed the following types of simulations: (i) a theoretical softening according to the theory of Loewenthal et alii (1986) and by using the Modified Caldwell - Lawrence Diagram or MCL Diagram and (ii) experimental softening by applying chemical substances to the water (Jar Test equipment).

The research was carried out in two stages. In the first one, from the physical-chemical and bacteriological data obtained in several treatment reactors of the ETA under investigation it was made an evaluation of the treatment applied to the water. Furthermore, at this stage, it was theoretically simulated the softening process for the water by using the MCL Diagram. In the 2<sup>nd</sup> stage, with the physical - chemical data obtained at only one point of the ETA it was done the proposed softening by applying theoretical and experimental simulations.

The softening simulations of the water showed a very

high final pH value. In order to reduce this value to that recommended for the consumer ( $6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$ ) it were made (a) theoretical simulations by applying recarbonation and acid addition to the final water and (b) experimental simulation by using only an acid dosing. In both kind of simulations it were adapted for the final water a precipitation potential of  $5 \text{ mg}/\ell \text{CaCO}_3$  and a Langelier Saturation Index - IS of  $+0,2$ , according to Loewenthal et alii (1986).

The values of the parameters obtained by means of theoretical simulations were compared to those from the Jar Test simulation according to that, it was proved the accuracy of the theory of Loewenthal et alii (1986) and the use of the MCL Diagram for water conditioning purposes. Furthermore, the final water data were better by applying a post-stabilization with carbon dioxide -  $\text{CO}_2$  (recarbonation). The post-stabilization with sulphuric acid -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  proved not to be efficient once it raised the final calcium -  $\text{Ca}^{2+}$  content of the water producing a hardness beyond the initially predicted one.

It has been proved the efficiency of the treatment process applied in the ETA of Gravatã. This is due to the fact that (i) the raw water showed physical-chemical values according to the potability recommended limits and (ii) the pathogens killing off was successfully achieved by using chlorine disinfection.

## INTRODUÇÃO

As estações de tratamento de água - ETAs, convencionais são geralmente empregadas para o tratamento de águas superficiais armazenadas quer em reservatórios de acumulação natural ou artificial (barragens), quer em rios. Estas águas podem ser classificadas como sendo águas naturais de baixa força iônica ( $I^* \leq 0,10$ ) contendo o sistema carbônico. Tal sistema é definido por  $H_2CO_3^* + H_2O$  (onde,  $H_2CO_3^* = H_2CO_3 + CO_2$  (aq)), ou seja, o ácido carbônico (cerca de 0,3%) associado ao dióxido de carbono molecularmente dissolvido (cerca de 99,7%) e água.

O sistema carbônico se constitui no sistema principal que controla o pH de águas naturais (superficiais, subterrâneas, pluviais, residuárias domésticas, de reuso, etc.).

O conhecimento deste sistema, a partir de suas equações de equilíbrio e de parâmetros, tais como, pH e alcalinidade total (que substitui, por razões práticas, a concentração total das espécies carbônicas - CT), bem como, de certos íons de águas naturais, permite que se escolha com bastante segurança o tratamento mais adequado para uma água.

---

\* Força iônica - I, é a medida de todos os íons presentes em uma água, sendo definida pela expressão  $I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$ , onde,  $C_i$  e  $Z_i$  são a concentração molar de uma espécie iônica "i" qualquer e a carga iônica ou valência desta espécie, respectivamente.

Certas espécies individuais do sistema carbônico são de interesse particular porque participam de reações importantes além daquelas de interações ácido-base. Como exemplo, é possível citar a dissolução de  $\text{CO}_2$  da atmosfera na água e/ou sua expulsão de certas águas. Nestes processos, há envolvimento de reações heterogêneas entre as fases líquida e gasosa. Por sua vez, o íon carbonato -  $\text{CO}_3^{2-}$ , participa também em equilíbrios heterogêneos com certos sólidos.

A dissolução de minerais portadores de carbonatos se constitui na maior fonte de espécies contendo carbono inorgânico em águas naturais. É conveniente também salientar que os carbonatos -  $\text{CO}_3^{2-}$  e os bicarbonatos -  $\text{HCO}_3^-$  formam os chamados "pares iônicos" ou "complexos" com certos metais como, por exemplo, cálcio -  $\text{Ca}^{2+}$  e magnésio -  $\text{Mg}^{2+}$ .

É esta capacidade quase universal de ocorrência e envolvimento em reações apresentada pelas espécies carbonatadas que as confere um grande papel na escolha do tipo e quantidade de substâncias necessárias para o tratamento de águas naturais.

Certas águas superficiais (por exemplo, aquelas que estiveram em contato com formações calcáreas) podem apresentar elevadas concentrações de cálcio -  $\text{Ca}^{2+}$  e magnésio -  $\text{Mg}^{2+}$ . Os compostos de magnésio juntamente com os sais de cálcio são os principais responsáveis pela "dureza" das águas naturais.

As águas duras são também responsáveis pela própria desestabilização em termos de carbonato de cálcio -  $\text{CaCO}_3$ , ou seja, elas depositam  $\text{CaCO}_3$  causando incrustações em tubu

lações de sistemas de distribuição, caldeiras, etc. e aumentam o consumo de sabão.

A importância do conhecimento do grau de estabilização de uma água natural para abastecimento é devido, principalmente, a verificação da formação de incrustações (quando ela é supersaturada e deposita  $\text{CaCO}_3$ ) ou de sua corrosividade (quando a água é subsaturada e dissolve  $\text{CaCO}_3$ ). O estudo da precipitação e da dissolução são muito importantes em processos de tratamento de água.

A composição de uma água natural, pode ser alterada significativamente pela precipitação de minerais e subsequente sedimentação destes sólidos a partir de soluções supersaturadas. Neste estudo, são importantes tanto as considerações de equilíbrio do sistema analisado quanto as considerações de reações pertinentes a este sistema. A primeira porque permite que sejam feitos os cálculos das concentrações no equilíbrio facilitando assim a determinação ou da quantidade de precipitado ou do material que é dissolvido.

Com relação às taxas, em muitos casos, estas controlam a extensão das reações, uma vez que, só há disponibilidade de um tempo muito pequeno para que o equilíbrio seja atingido.

Quando ocorre a supersaturação podem prevalecer concentrações de soluções que estão em excesso daquelas determinadas pelos cálculos de equilíbrio.

Os depósitos nocivos em tubulações que transportam águas supersaturadas ainda hoje se constitui em um "desafio"

para o engenheiro sanitarista, embora, a química da água tenha se desenvolvido bastante nas últimas décadas. Isto diz respeito, entre outras, ao desenvolvimento de certos equipamentos e métodos que visam a prevenção da formação de incrustações mas que, na realidade, ainda não estão bem desenvolvidos.

Sabe-se que os processos de correção de dureza são de importância relevante em ETAs convencionais que tratam águas duras. Entretanto, na prática, verifica-se que não há um controle eficiente destes processos devido a, principalmente, (i) falta de pessoal qualificado; (ii) dificuldades no ajustamento de parâmetros físico-químicos tais como, pH, alcalinidade total (ou alcalinidade), cálcio -  $\text{Ca}^{2+}$ , magnésio  $\text{Mg}^{2+}$ , etc. para valores tais que não excedam aqueles limites, ou seja, que permitam que a água não seja ou bastante dura ou agressiva; e (iii) falta de material e equipamento adequados para a aplicação de processos de correção química de águas naturais.

Em termos de saturação com relação ao carbonato de cálcio -  $\text{CaCO}_3$ , o tratamento aplicado a uma água "dura" deve resultar em uma água que não seja subsaturada nem supersaturada com  $\text{CaCO}_3$ . Na prática, em geral, admite-se que a água final a ser distribuída aos consumidores seja ligeiramente supersaturada com relação a  $\text{CaCO}_3$ .

Tendo em vista, o exposto acima, o presente trabalho tem como objetivo principal, a avaliação da eficiência para otimização dos processos de tratamento aplicados na ETA con

vencional de Gravatã que abastece a cidade de Campina Grande-Pb em se considerando, especificamente a correção química da dureza desta água.

Os demais objetivos desta monografia estão detalhadas a seguir, ou seja:

- ( i ) Inicialmente, a verificação "in situ" e em laboratório, dos parâmetros físico-químicos e bacteriológicos operacionais das diversas unidades de tratamento da ETA sob estudo (1ª Etapa da pesquisa).
- ( ii ) Verificação, tendo por base a teoria do sistema carbônico, da química inerente a certos processos aplicados nesta ETA, bem como, uma avaliação e prognóstico de tratamento para melhorar a qualidade da água fornecida aos consumidores da cidade de Campina Grande-Pb.
- ( iii ) Identificação, a partir desta avaliação, dos pontos críticos de funcionamento dos processos de tratamento aplicados ou de sua inexistência a fim de proporcionar uma água não somente dentro dos padrões de potabilidade, mas também, para fins industriais;
- ( iv ) Determinação precisa dos valores dos parâmetros físico-químicos esperados após cada processo de tratamento investigado em se aplicando, entre outros, a teoria da química carbonatada de Loewenthal & Marais (1976) para sistemas aquáticos;
- ( v ) Aplicação, via simulação, em laboratório, da correção química da dureza da água da ETA investigada a partir dos resultados experimentais e teóricos obtidos (2ª

Etapa da pesquisa).

Os procedimentos (i a iii) aqui descritos se constituem na primeira etapa do trabalho.

Nesta monografia, apresenta-se no Capítulo 1, uma descrição tanto dos processos unitários de tratamento de ETAs convencionais quanto daqueles aplicados na ETA de Gravatã.

No Capítulo 2, é feita uma revisão da química carbonatada aplicada em águas naturais, segundo Loewenthal et alii (1976 e 1986) e que forma a base de todas as análises e interpretações físico-químicas da água sob investigação. Esta teoria abrange desde a modelagem do sistema carbônico até o estudo do condicionamento da água e suas aplicações específicas, a saber: (i) equilíbrio na fase aquosa (a partir da determinação da acidez inicial da água); (ii) equilíbrio na fase sólida-aquosa (grau de saturação da água em relação a  $\text{CaCO}_3$ , estabilização inicial, abrandamento pelo processo Cal-Soda e pós-estabilização da água abrandada); e finalmente, (iii) equilíbrio na fase aquosa-gasosa-sólida, quando se analisa o equilíbrio de  $\text{CO}_2$  com as espécies carbonatadas em solução. Outros aspectos importantes na avaliação da eficiência de uma ETA convencional são também mostrados neste trabalho como, por exemplo, uma análise da dosagem química com sulfato de alumínio -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  e um estudo químico resumido do processo de desinfecção pelo cloro.

Com a finalidade de aplicar o processo cal-soda para o abrandamento da água sob estudo foram feitas determinações experimentais à temperatura ambiental ( $25^\circ\text{C}$ ) de vários parâ

metros físico-químicos necessários ao estudo. É conveniente salientar que foram também realizadas determinações bacteriológicas para avaliação da eficiência do processo de desinfecção na ETA de Gravatã. A metodologia para estas determinações está exposta no Capítulo 4. Neste mesmo Capítulo é também apresentada a metodologia aplicada para a simulação do abrandamento pelo processo cal-soda a partir do uso do aparelho "Jar Test". Esta simulação se constituiu na 2<sup>a</sup> Etapa desta pesquisa e teve por base as determinações teóricas das dosagens químicas via uso do Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence, ou seja, Diagrama MCL.

Os resultados experimentais tanto da primeira quanto da segunda etapa do trabalho, bem como, aqueles teóricos resultantes da aplicação do Diagrama MCL (para fins de abrandamento e estabilização final da água abrandada) são expostas no Capítulo 5.

Finalmente, no Capítulo 6, são mostradas as conclusões específicas e a geral das investigações referentes tanto a aplicação do processo cal-soda para abrandamento da água do manancial de Boqueirão quanto ao funcionamento das unidades de tratamento da ETA de Gravatã.

## CAPÍTULO I

### ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA CONVENCIONAL

#### 1.1 - Generalidades

O tratamento de uma água, visa à melhoria da qualidade da mesma para o fim a que se destina. No caso de água para abastecimento público, o tratamento deve atender as seguintes finalidades:

- a) higiênica: remoção de bactérias, protozoários e outros microrganismos, mineralização em excesso, remoção de elevados teores de compostos orgânicos e de elementos nocivos ou venenosos, etc;
- b) estética: correção de turbidez, cor, sabor e odor;
- c) remoção da dureza, corrosividade, turbidez, manganês, ferro, sabor, odor, etc.

O tratamento visa ainda atender o estabelecido nos padrões de potabilidade da água (Ver Anexo I). Estes padrões indicam limites aceitáveis para as impurezas das águas que se destinam ao consumo público. Eles podem ser adotados, estabelecidos, exigidos ou recomendados da seguinte forma (Azevedo Netto, 1966):

- i) pelo Poder Público: Governo, Departamentos de Obras Sanitárias, Departamentos de Saúde, etc;

- ii) por Instituições Técnicas: Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT , American Water Works Association -AWWA , etc;
- iii) por Órgãos Internacionais, como: Organização Mundial de Saúde - OMS .

Sabe-se que as impurezas da água alteram as características organolépticas da mesma. Estas impurezas se apresentam sob as seguintes formas:

- a) em estado coloidal, ou seja, as substâncias corantes de origem vegetal responsáveis pelo sabor, cor e acidez, e a turbidez provocada pela sílica;
- b) dissolvidas na água, ou seja, os sais de cálcio e magnésio nas formas de bicarbonatos (alcalinidade da água), carbonatos (alcalinidade e dureza), sulfatos (dureza) e cloretos (dureza e corrosividade em águas aquecidas). Encontram-se também dissolvidos os sais de sódio nas formas de bicarbonatos (alcalinidade), carbonatos (alcalinidade), cloretos (sabor), fluoretos (ação sobre os dentes, benéficos em teores baixos e maléficos em teores elevados), sulfatos (ação laxativa). Neste aspecto também aparece o ferro na forma ferrosa que é responsável pela cor e sabor da água. Ele favorece ao desenvolvimento de certas bactérias sintetizadoras desse elemento (ferrobactérias) prejudiciais às instalações metálicas pela corrosividade das mesmas. O mesmo se aplica ao manganês que na forma dissolvida, confere à água a cor escura. Nesta forma também se apresentam certos gases na água como o gás

- sulfídrico (corrosividade, acidez e odor), dióxido de carbono (corrosividade e acidez), oxigênio (corrosão);
- c) em suspensão, ou seja, as bactérias (algumas patogênicas), algas e protozoários (turbidez, odor e cor), argila, silte e areia (turbidez) além de resíduos domésticos e industriais.

## 1.2 - Processos de Tratamento Aplicados em uma ETA Convencional.

Entende-se por uma Estação de Tratamento de Água (ETA) Convencional ao conjunto de todos os processos unitários utilizados para o tratamento de águas naturais, que contém o sistema carbônico definido por  $H_2CO_3 + CO_2(aq) + H_2O$ . Constitui-se, portanto, no conjunto de unidades físicas agrupadas e destinadas a remover ou reduzir microrganismos e outras impurezas quer em estado coloidal, quer dissolvidas, quer em suspensão. Isto pode ser realizado com auxílio de produtos químicos havendo efetivamente a participação do homem no processo.

Geralmente os processos de tratamento aplicados em uma ETA Convencional são os seguintes: (i) Aeração; (ii) Coagulação e Floculação; (iii) Sedimentação; (iv) Filtração rápida; (v) Cloração (desinfecção pelo cloro); (vi) Controle de Corrosão; e (vii) ainda podendo ser aplicado o processo da Fluoretação e/ou correção de dureza quando necessário.

A seguir é apresentada uma descrição resumida dos processos supra mencionados, a saber:

(i) Aeração - é o processo de tratamento aplicado a uma água para aumentar o contato entre a mesma e o ar atmosférico. Ela apresenta a finalidade de possibilitar tanto a troca de gases e substâncias voláteis entre ambos, bem como, a introdução de oxigênio da atmosfera na água, de modo a oxidar substâncias redutoras que se encontrem presentes na água. Entre estas, cita-se o manganês ( $Mn^{2+}$ ) e o ferro ( $Fe^{2+}$ ) que precipitam sob a forma de  $Mn^{4+}$  e  $Fe^{3+}$ . Estes metais causadores de cor e sabor na água são então eliminados ou reduzidos.

Gases causadores de odores desagradáveis, por exemplo, o gás sulfídrico -  $H_2S$  (algumas vezes presente na água oriundo de processo anaeróbio) e outras substâncias causadoras de péssimo sabor à água (por exemplo, compostos aromáticos de substâncias orgânicas complexas provenientes de algas e outros microrganismos), são eliminados.

O gás carbônico ou dióxido de carbono -  $CO_2$ , responsável pela agressividade da água, quando em concentração além da saturação em relação a carbonato de cálcio -  $CaCO_3$ , é também eliminado através desse processo.

(ii) Coagulação - tem a finalidade de transformar as impurezas que se encontram em suspensões finas, em estado coloidal, e algumas dissolvidas, em partículas que através da sedimentação e filtração, possam ser removidas. Para a coagulação geralmente se utiliza um coagulante para produzir hidróxidos insolúveis de forma gelatinosa capazes de englobar as citadas impurezas. Consiste, portanto, no conjunto de operações químicas e mecânicas através das quais os coagulantes são aplicados e desempenham sua ação. Estas operações estão

compreendidas em duas fases distintas: Mistura e Floculação.

Na Mistura o coagulante dissolvido é rapidamente dispersado na água por agitação violenta num curto espaço de tempo.

A Floculação que se segue à mistura, consiste na agitação da água por meio de velocidades baixas por um período mais longo. Neste, as partículas muito pequenas presentes na água e dotadas geralmente de cargas elétricas contrárias às dos coagulantes, atraem-se mutuamente, aglutinam-se e aglomeram-se em flocos hidratados bem definidos, de tamanho e peso suficientes para prontamente decantarem.

(iii) Sedimentação ou Decantação - consiste em depositar os materiais existentes em suspensão na água pela ação da gravidade.

(iv) Filtração - é o processo em que a água ao percolar por uma camada de substâncias porosas, retém ou remove bactérias e outros tipos de impurezas.

A filtração é rápida, em geral, quando a taxa nominal de filtração (com todos os filtros em funcionamento) está compreendido entre os limites seguintes:

120 a 360 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dia para filtros de uma camada e 240 a 480 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dia para filtros de dupla camada (Azevedo Netto, 1979).

(v) Cloração - é uma desinfecção feita por meio da aplicação do cloro ou de seus compostos em dosagem conveniente.

(vi) O Controle da Corrosão - é um método preventivo através da correção do pH da água. Isto é feito por meio da apli

cação de produtos químicos adequados e em dosagens convenientes para proteger os encanamentos do ataque corrosivo provocado pela agressividade da água. Consiste em alcalinizar a água para remover o gás carbônico livre e formar uma película de carbonato na superfície interna das canalizações. Para esta finalidade, eleva-se o pH da água ao ponto de saturação e, posteriormente, aplica-se uma ligeira super-saturação com carbonato de cálcio.

(vii) Fluoretação - consiste na aplicação do fluor na água destinada ao abastecimento público, em dosagem conveniente, caso a água apresente a necessidade desse elemento químico em sua composição. Isto se deve ao fato de que ele é um elemento essencial para a produção natural de dentes mais resistentes, proporcionando saúde mais perfeita dos mesmos.

A dureza da água é devida aos compostos de cálcio e magnésio, normalmente presentes na forma de bicarbonatos e sulfatos e algumas vezes, na forma de cloretos e nitratos (Ver Capítulo 3 desta monografia).

A correção da dureza consiste em reduzi-la, ou seja, efetuar o abrandamento da água através de processos químicos. Em outras palavras, produtos químicos são adicionados na água para precipitar o cálcio e o magnésio.

O presente trabalho trata da verificação da eficiência dos processos unitários aplicados em uma Estação de Tratamento de Água Convencional e o estudo do abrandamento e da estabilização da água abrandada.

A ETA escolhida como objeto desta investigação é de-

nominada ETA de Gravatá e, é a responsável pelo tratamento da água destinada à população da cidade de Campina Grande-Pb.

### 1.3 - Descrição da ETA Convencional de Gravatá

A água, que é tratada na ETA de Gravatá é de manancial superficial. Essa água, oriunda do rio Paraíba, é armazenada em açude sob a forma de barragem que é denominada de "Açude Epitácio Pessoa". Neste local ela é recalçada até a Estação de Tratamento de Água, na localidade Gravatá. Após o tratamento devido, é novamente recalçada até o destino final para ser distribuída à população consumidora, ou seja, até a cidade de Campina Grande-Pb.

A barragem de Boqueirão, como é popularmente conhecida, tem a capacidade para armazenar  $575 \times 10^6 \text{ m}^3$  e está localizada no município de Boqueirão à 42 Km de distância de Campina Grande. A ETA tem o nome de Gravatá porque se localiza neste distrito municipal que dista 20,4 Km de Campina Grande e 21,6 Km do Açude Epitácio Pessoa.

O volume diário aduzido é de  $65.232 \text{ m}^3$  em tubulação de aço com um diâmetro de 900 mm.

A ETA de Gravatá tem a capacidade nominal de 780  $\ell/s$ . Ela consta das seguintes unidades de tratamento: Casa de Química; Aeração; Medição de Água Bruta; Mistura Rápida; Flocculação; Decantação; Filtração e Desinfecção. A Fig. 1 mostra um fluxograma das unidades de tratamento desta ETA. A descrição sumarizada de cada uma destas unidades (PLANIDRO, 1968), é a seguinte:

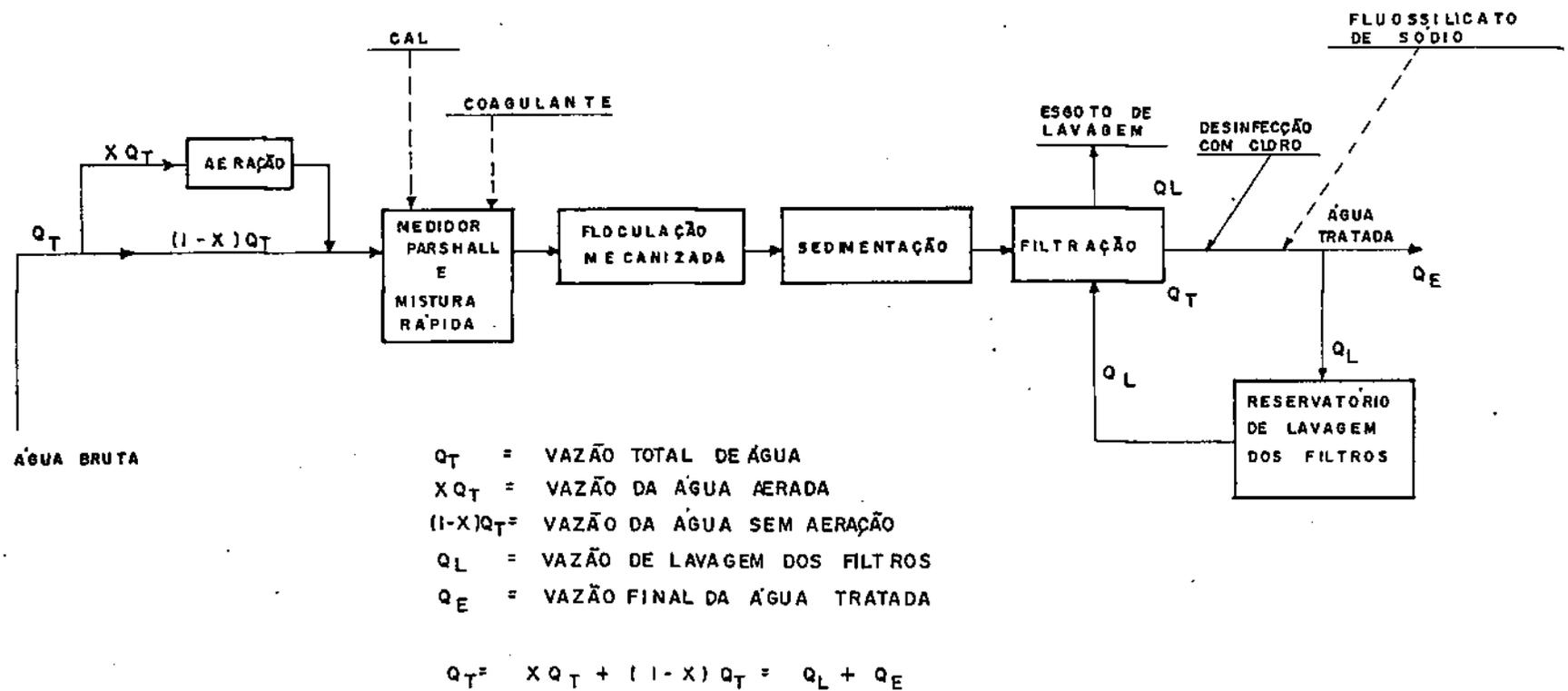


Fig. 1 - " FLUXOGRAMA DAS UNIDADES DE TRATAMENTO DA ETA DE GRAVATA "

### 1) Casa de Química

Na Casa de Química estão localizados os dosadores de coagulantes, depósitos de materiais, laboratório, salas para administração e operação, instalação sanitária, aparelhos para preparo de soluções e dosagem de reagentes para clarificação e correção de pH, cloradores, depósitos de cilindros de cloro, bombas para alimentação do reservatório de lavagem dos filtros e para lavagem superficial, galeria de comando, etc;

### 2) Aeração

Com a finalidade de remover dióxido de carbono - CO<sub>2</sub>, foram executados seis aeradores de tubuleiros com taxa de aplicação de 583 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dia. Cada aerador contém uma estrutura-suporte, sistema de distribuição e três bandejas com as seguintes dimensões: 7,70 m de comprimento; 2,50 m de largura e 2,90 m de altura;

### 3) Medição de Água Bruta

No canal, após a aeração, há um medidor Parshall com dimensões padronizadas de 3 pés (92 cm).

Além de medidor, o Parshall tem também a função de misturador rápido dos reagentes destinados à coagulação. Estes reagentes são aplicados à montante desse dispositivo e contam para sua dispersão, com a forte agitação que ocorre à jusante da garganta do medidor;

#### 4) Floculação

A ETA apresenta seis câmaras de floculação construídas em concreto apurado, cada uma precedendo cada decantador. A mistura lenta e o condicionamento dos flocos são realizados através de processo mecânico. Os equipamentos destinados a esse fim estão instalados nas respectivas câmaras de floculação. Cada câmara tem as seguintes dimensões:

- comprimento ..... 5,00 m
- largura ..... 10,00 m
- profundidade útil ..... 3,70 m
- profundidade total ..... 4,00 m
- altura livre ..... 0,30 m

Em cada câmara encontram-se instalados dois agitadores em eixo vertical. Estes agitadores possuem 4,40 m de comprimento, tem propulsão à eletricidade, e estão localizados sobre o passadiço acima do nível da água, com sistema de regulação de velocidade. A alimentação de cada unidade é feita através de duas comportas de 0,70 m de comprimento e com 0,49 m de lâmina de água. A água entra nas câmaras de floculação pela parte superior e sai pela inferior. O tempo de floculação para a vazão de 780 l/s é de 24 minutos;

#### 5) Decantação

Existem seis decantadores do tipo convencional com sistema de lavagem por esvaziamento periódico. Eles têm a entrada da água através de cortinas de madeira perfuradas, construídas com pranchas de macho e fêmea.

A cortina de cada decantador tem 96 aberturas de distribuição, de 0,09 x 0,10 m. A velocidade da água através das aberturas é da ordem de 0,15 m/s, valor que assegura uma distribuição satisfatória, sem produção de correntes prejudiciais.

As características principais dos decantadores são as seguintes:

- comprimento .....	34,20 m
- largura .....	10,00 m
- profundidade útil .....	3,70 m
- profundidade total .....	4,00 m
- altura livre .....	0,30 m
- área de cada decantador .....	342,00 m <sup>2</sup>
- área dos seis decantadores .....	2.052,00 m <sup>2</sup>
- volume útil de cada decantador ....	1.265,40 m <sup>3</sup>
- volume útil dos seis decantadores..	7.592,40 m <sup>3</sup>
- extensão dos vertedores de saída da água decantada de cada decantador..	32,50 m
- extensão total dos vertedores .....	195,00 m
- tempo de decantação: 2 horas e 42 minutos	
- relação comprimento - largura .....	3,42
- taxa de escoamento superficial ....	32,84 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /dia
- descarga por metro linear de vertedor..	4,00 l/s

Ao longo das paredes divisoras dos decantadores, está colocada uma canalização de água sob pressão. Esta canalização possui derivação para ligação de mangote com esguicho para ser utilizada por ocasião das lavagens dos decanta

dores;

## 6) Filtração

A filtração é feita por meio de onze filtros do tipo simples, de gravidade, construídos em concreto armado. Os cinco filtros construídos na primeira etapa do projeto têm as seguintes dimensões para cada unidade:

- comprimento ..... 10,15 m
- largura ..... 4,25 m
- área ..... 43,14 m<sup>2</sup>
- sistema de drenos ..... fundo falso

Os seis filtros construídos na etapa seguinte do projeto apresentam as seguintes dimensões para cada unidade:

- comprimento ..... 9,40 m
- largura ..... 4,60 m
- área ..... 43,24 m<sup>2</sup>
- profundidade a partir do fundo ..... 3,80 m
- profundidade da caixa do filtro a  
partir do fundo do filtro ..... 3,00 m
- sistema de drenos ..... fundo falso

A taxa de filtração com os onze filtros em serviço é de 141,84 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dia.

A seguir é apresentada a descrição de certos detalhes das unidades de filtração, a saber:

- a) Sistema de drenos - os filtros foram projetados com sistema de fundo falso provido de distribuidores. Sobre o

fundo falso estão dispostas as camadas de seixos rolados que se constituem no complemento do sistema de drenos e suporte das camadas de areia;

- b) Material filtrante - a altura das camadas de areia e de seixos é de 1,20 m. Os seixos compreendem cinco camadas com a espessura total de 0,50 m. Sobre a camada mais fina de seixos está disposta a camada "torpedo" de 0,12 m de espessura. Sobre esta última, está assentada a camada filtrante propriamente dita. Este leito filtrante tem 0,58 m de espessura, tamanho efetivo de 0,5 a 0,6 mm e coeficiente de uniformidade igual ou inferior a 1,5;
- c) Calhas de lavagem - cada filtro está dotado de calhas coletoras de água de lavagem, construídas em concreto armado e dimensionadas para uma elevada velocidade de água de lavagem. Elas apresentam fundo em "V" e estrutura relativamente delgada. A água suja de lavagem, vertida pelas calhas do filtro, é coletada por um canal do qual é descarregada para o esgoto geral;
- d) Válvulas, Comportas, Canalizações e Câmara de Pressão - todas as válvulas e comportas destinadas à operação dos filtros são de comando hidráulico, com exceção das válvulas dos drenos que são de operação manual. Para sua operação a ETA dispõe de uma câmara de pressão alimentada por duas bombas de funcionamento automático, que se localizam no pavimento térreo da Casa de Química. As canalizações imediatas dos filtros, bem como as suas ligações com bombas, com o reservatório de lavagem, etc., são de ferro fundido com flanges;

- e) Mesas de Operação e Indicadores - cada unidade filtrante possui uma mesa de operação localizada no corredor de comando. Esta mesa é dotada de botões interruptores para operar as válvulas e comportas do filtro. Cada filtro está dotado de indicadores de vazão e de perda de carga. Os mostradores desses indicadores estão dispostos sobre a mesa de operação;
- f) Reguladores de Vazão do Efluente - para manter constante a descarga de água filtrante de cada unidade, cada filtro apresenta um regulador de vazão do tipo Venturi, instalado na canalização do efluente;
- g) Regulador de Vazão de Água de Lavagem - no trecho da canalização de água de lavagem, entre o reservatório elevado e a galeria de canalizações, está instalado o regulador de água de lavagem dos filtros. Este regulador é do tipo com válvula borboleta, ponteiro, escala e parafuso de fixação do ponteiro;
- h) Lavagem dos Filtros - a lavagem dos filtros é feita à contra-corrente com alta velocidade e com água sob pressão fornecida por dois reservatórios elevados. Estes reservatórios de 140 m<sup>3</sup> e 93 m<sup>3</sup>, respectivamente, estão localizados sobre a Casa de Química. A sua alimentação é feita por dois conjuntos elevatórios de 44,5 l/s de capacidade, instalados no pavimento térreo do mesmo edifício. É interessante frisar, que estes conjuntos foram projetados para succionar água antes da correção do pH. Cada um destes grupos são ligados e desligados automaticamente em

função do nível de água dos reservatórios.

Para compensar as deficiências da lavagem com alta velocidade, os filtros estão dotados de dispositivos para a lavagem superficial da areia.

Para a lavagem de cada filtro são consumidos  $208 \text{ m}^3$  de água em 6 minutos de duração. Isto representa uma velocidade assencional de lavagem de  $0,80 \text{ m/min}$ .

O fornecimento da água de lavagem superficial é feita por meio de bomba com  $13,9 \text{ l/s}$  de capacidade e  $77 \text{ m}$  de altura manométrica.

A duração da lavagem superficial é de 2 a 3 minutos em 8 tubos fixos de PVC rígido de 2" de diâmetro e reduzidos para 1" na outra metade do comprimento. Cada um destes tubos está ligado longitudinalmente na parte inferior dos mesmos, a 5 outros tubos, perpendiculares, de  $3/4$ " de diâmetro e  $38 \text{ cm}$  de comprimento, também de PVC rígido. Estes, por sua vez, estão distanciados entre si de  $85 \text{ cm}$  e a  $12 \text{ cm}$  do nível da camada de areia do filtro. Na extremidade destes tubos foi adaptado um cap perfurado destinado para o jato da água.

## 7) Desinfecção

A desinfecção é feita por meio de um clorador tipo à vácuo. Este clorador confeccionado em PVC rígido, por técnicos da própria CAGEPA, encontra-se acoplado a um cilindro de aço contendo o gás cloro liquefeito (cloro líquido sob pressão). Este cilindro, por sua vez, contendo  $900 \text{ kg}$  de cloro, está instalado numa balança de  $2.000 \text{ kg}$  de capacidade.

Esta balança tem a finalidade de controlar a quantidade de cloro que é retirada do mencionado cilindro durante determinado intervalo de tempo, normalmente, em kg/h.

No Anexo II deste trabalho encontra-se a planta baixa da ETA investigada, que dá uma idéia geral da disposição das unidades de tratamento supra mencionadas. Neste mesmo Anexo, estão também incluídas algumas fotografias da ETA de Gravatã.

## CAPÍTULO 2

### TEORIA DO CONDICIONAMENTO DA ÁGUA E DE ALGUNS PROCESSOS QUÍMICOS APLICADOS EM ETAs CONVENCIONAIS

#### 2.1 - Introdução

As águas naturais (superficiais, subterrâneas, pluviais, residuárias domésticas, de reuso, etc.), apresentam como sistema principal o sistema carbônico definido pela soma do ácido carbônico, dióxido de carbono molecularmente dissolvido e água, ou seja,  $H_2CO_3 + CO_2(aq) + H_2O$ .

Este sistema é também o responsável pelo controle do pH das águas naturais, que geralmente se encontra na faixa de  $6,5 \leq pH \leq 9,5$ .

As espécies carbônicas presentes na água são derivadas de várias fontes tais como: (a)  $CO_2$  do ar que se dissolve na água; (b)  $CO_2$  decorrente da oxidação biológica da matéria orgânica, e que é liberado na água para formar o ácido carbônico e (c) pela percolação da água através de sedimentos carbonatados, que nela dissolvem minerais carbonatados.

O sistema carbônico em solução se apresenta sob quatro formas distintas, a saber:  $CO_2$  dissolvido (cerca de 99,7%); ácido carbônico -  $H_2CO_3$  (0,3%); bicarbonato -  $HCO_3^-$  e carbo-

nato -  $\text{CO}_3^{2-}$ . Sua interação com a água resulta em um deslocamento de equilíbrio entre os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  que se manifesta através do estabelecimento de um pH específico. Neste valor de pH, as concentrações relativas de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  (onde,  $\text{H}_3\text{CO}_3^* = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq})$ ),  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  são fixadas de acordo com reações de equilíbrio.

A modelagem do sistema carbônico para águas naturais de baixa força iônica ( $I \leq 0,10$ ), foi extensivamente estudada por Loewenthal & Marais (1976) e, mais recentemente, por Cavalcanti & Loewenthal (1981) inclusive com uma extensão para águas de alta salinidade e alta força iônica.

Na modelagem do sistema  $\text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$  (Loewenthal & Marais, 1976) foi mostrado que, para sua completa definição, ou seja, para a determinação das espécies  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  do sistema carbônico e dos íons hidrogênio -  $\text{H}^+$  e oxidrila -  $\text{OH}^-$  da água (perfazendo um total de cinco incógnitas), é necessário o conhecimento de cinco equações. Três destas equações, são dadas pelas seguintes equações de equilíbrio termodinâmico, a saber:

(i) A partir da dissociação do ácido carbônico:

$$(\text{H}^+) \quad |\text{HCO}_3^-| / |\text{H}_2\text{CO}_3^*| = K_1 / f_{\text{HCO}_3^-} = K_1' \quad (1)$$

(ii) A partir da dissociação do íon bicarbonato:

$$(\text{H}^+) \quad |\text{CO}_3^{2-}| / |\text{HCO}_3^-| = K_2 f_{\text{HCO}_3^-} / f_{\text{CO}_3^{2-}} = K_2' \quad (2)$$

(iii) A partir da dissociação da água:

$$(\text{H}^+) \quad |\text{OH}^-| = K_w / f_{\text{OH}^-} = K_w' \quad (3)$$

onde;

$K_1'$  e  $K_2'$  = primeira e segunda constantes de dissociação do sistema carbônico levando em consideração a atividade das espécies.

$K_w'$  = constante de ionização da água levando em conta a atividade das espécies.

| | = concentração molar, moles. $l^{-1}$

( ) = concentração ativa ou atividade de uma espécie em solução, adimensional.

f = coeficiente de atividade de uma espécie iônica na escala molar.

A concentração ativa de uma espécie iônica tal que M é igual ao produto do coeficiente de atividade da espécie por sua concentração molar, ou seja:

$$M = f_M | M | \quad (4)$$

Esta definição, foi aplicada nas Eqs. (1 a 3) acima para as diversas espécies carbônicas dissolvidas e para a oxidrila da água. No caso em particular do íon  $H^+$  foi mantida a sua concentração ativa. Isto se deve ao fato de que seu parâmetro de medição, o pH operacional ou  $pH_{Op}$ , é definido por meio eletrométrico, envolvendo a definição de atividade operacional do íon  $H^+$  em se utilizando célula eletroquímica com Junção Líquida (Cavalcanti & Loewenthal, 1981).

A definição de pH operacional -  $pH_{Op}$ , é dada por:

$$pH_{Op} = - \log (H^+)_{Op} = - \log f_{H^+_{Op}} | H^+ | \quad (5)$$

onde;

$f_{H^+}^{Op}$  = coeficiente de atividade operacional do íon  $H^+$  na escala molar e que pode ser determinado experimentalmente via Titulação de Gran.

Segundo Cavalcanti & Loewenthal (1981), o pH operacional pode ser admitido como o pH real ou verdadeiro -  $pH_V$ , para águas de baixa força iônica ( $I \leq 0,10$ ) uma vez que, a diferença entre os Potenciais de Junção Líquida (ou Residual de Potencial de Junção Líquida - RPJL) entre as soluções teste e padrão é desprezível. Esta solução padrão é aquela usada para a calibração do sistema de eletrodos da célula eletroquímica com Junção Líquida utilizada para a medição eletrométrica de pH. Este sistema de eletrodos compreende um eletrodo de vidro acoplado a um eletrodo de referência com ponte salina ou solução saturada do cloreto de potássio -  $KCl_{(sat)}$ . Portanto, a partir da definição de Cavalcanti (1981):

$$pH_{Op} = pH_V + pK_O \quad (6)$$

onde;

$pK_O$  representa os efeitos do RPJL nas medições de pH e que é dado por:

$$pK_O = -\log K_O = \frac{\{E_j(x) - E_j(s)\} F}{RT \ln 10} \quad (7)$$

onde;

$E_j(x)$  e  $E_j(s)$  = potencial de Junção Líquida associado às soluções teste e padrão, respectivamente.

F = constante de Faraday (96.500 coulombs).

R = constante dos gases (8,314 joules/moles).

T = temperatura absoluta =  $t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

Por conseguinte, para águas naturais de baixa força iônica, as Eqs. (5 e 6) se transformam em:

$$\text{pH}_{\text{op}} = \text{pH}_V = \text{pH} = - \log f_{\text{H}^+} | \text{H}^+ |$$

ou seja,

$$f_{\text{H}^+} | \text{H}^+ | = 10^{-\text{pH}} \quad (8)$$

Finalmente a última equação se constitui em um balanço de massa no sistema, a saber:

$$C_T = | \text{H}_2\text{CO}_3^* | + | \text{HCO}_3^- | + | \text{CO}_3^{2-} | \quad (9)$$

onde;

$C_T$  = concentração total das espécies do sistema carbônico ,  
moles.  $\ell^{-1}$

A representação gráfica do sistema carbônico é dada pela Fig. 2, ou seja, o Diagrama pH x  $-\log | \text{espécies} |$  ou pH x  $\text{p}C_T$ .

Entretanto, na prática, é bastante difícil a determinação de  $C_T$ . Isto se deve ao fato de que há necessidade da utilização de um equipamento caro e de difícil operação denominado de "Analisador de Carbono Inorgânico". Este equipamento tem também, a desvantagem de não poder ser aplicado no campo e, portanto, não é prático.

Torna-se, então, necessário aplicar para a completa

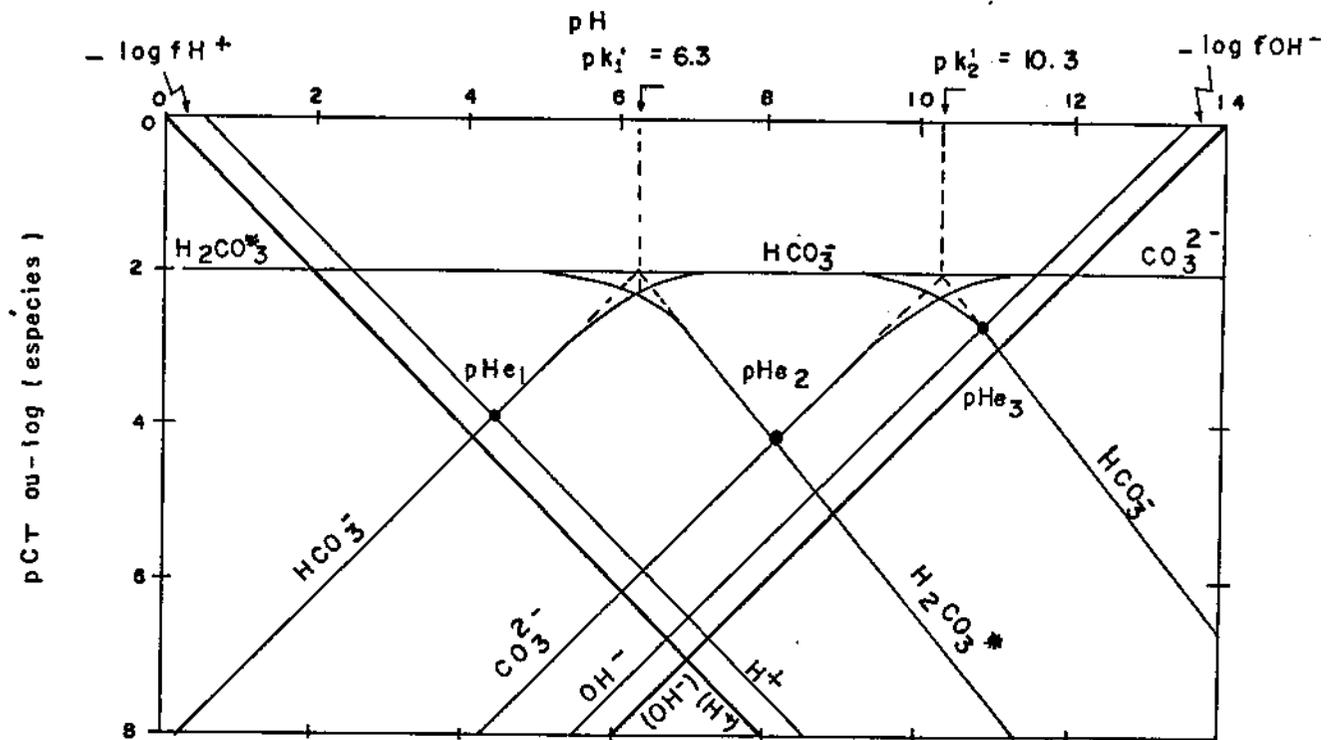


FIG. 2 " DIAGRAMA pH x pCT COM  $C_T = 10^{-2}$  MOLES.  $l^{-1}$ ,  
 $pk_1' = 6.3$ ,  $pk_2' = 10,3$ ,  $T = 25^\circ c$  E COM OS DIVERSOS PONTOS  
DE EQUIVALÊNCIA -  $pHe$ , DO SISTEMA CARBÔNICO "

definição do sistema sob estudo um outro parâmetro. Tal parâmetro deve (i) ser expresso em termos do sistema carbônico (neste caso em particular), (ii) ser facilmente reproduzível e (iii) conduzir a erros mínimos de interpretação. Este é o caso do parâmetro alcalinidade total ou, simplesmente, alcalinidade - Alc e que é definido por:

$$\text{Alc} = - | \text{H}^+ | + | \text{HCO}_3^- | + 2 | \text{CO}_3^{2-} | + | \text{OH}^- | \quad (10)$$

Considerando-se que há uma interdependência entre os parâmetros alcalinidade - Alc, acidez - Ac, e  $C_T$  é conveniente que seja também mostrada esta interdependência, ou seja, a partir da definição de acidez:

$$\text{Ac} = | \text{H}^+ | + 2 | \text{H}_2\text{CO}_3^* | + | \text{HCO}_3^- | - | \text{OH}^- | \quad (11)$$

Somando-se as Eqs. (10 e 11), vem que:

$$\text{Alc} + \text{Ac} = 2 C_T \quad (12)$$

As demais formas de alcalinidade e acidez para o sistema carbônico estão definidas a seguir:

$$\begin{aligned} \text{Alc HCO}_3^- &= \text{alcalinidade à fenolftaleína} \\ &= - | \text{H}^+ | - | \text{H}_2\text{CO}_3^* | + | \text{CO}_3^{2-} | + | \text{OH}^- | \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{Alc CO}_3^{2-} &= \text{alcalinidade cáustica} \\ &= - | \text{H}^+ | - 2 | \text{H}_2\text{CO}_3^* | - | \text{HCO}_3^- | + | \text{OH}^- | \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \text{Ac H}_2\text{CO}_3^* &= \text{acidez mineral} \\ &= | \text{H}^+ | - | \text{HCO}_3^- | - 2 | \text{CO}_3^{2-} | - | \text{OH}^- | \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{Ac HCO}_3^- &= \text{acidez de CO}_2 \\ &= | \text{H}^+ | + | \text{H}_2\text{CO}_3^* | - | \text{CO}_3^{2-} | - | \text{OH}^- | \end{aligned} \quad (16)$$

É interessante observar que cada forma de alcalinidade e de acidez, é obtida a partir de titulações acidimétricas, e/ou alcalimétricas dependendo do valor de pH em relação aos valores dos três pontos de equivalência do sistema carbônico, a saber: (i) ponto de equivalência de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{pHe}_1$ , ou pH estabelecido pela adição de x moles de uma solução equivalente de  $\text{CO}_2$  a 1 litro de água; (ii) ponto de equivalência de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{pHe}_2$  e (iii) ponto de equivalência de  $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $\text{pHe}_3$ .

Os valores de  $\text{pHe}_2$  e  $\text{pHe}_3$  são obtidos pela adição em 1 litro de água de, por exemplo, y e z moles  $\cdot \ell^{-1}$  de soluções equivalentes de  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , respectivamente. A representação dos valores de pHe do sistema carbônico está também indicada na Fig. 2, já introduzida anteriormente. A Fig. 3 mostra a interdependência entre os parâmetros de massa do sistema carbônico.

Existe também uma interdependência entre o pH e os parâmetros alcalinidade e acidez, que é dada pela seguinte equação (Loewenthal et alii, 1986):

$$\text{Alc} = \left| \frac{1+2 \times 10^{(\text{pH} - \text{pK}_2^*)}}{1+2 \times 10^{(\text{pK}_1^* - \text{pH})}} \right| \left| \text{Ac} + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_w^*)} - 10^{-\text{pH}} \right| \quad (17)$$

onde;

Alc e Ac são expressos em moles  $\cdot \ell^{-1}$ .

A análise da equação acima mostra que para um valor

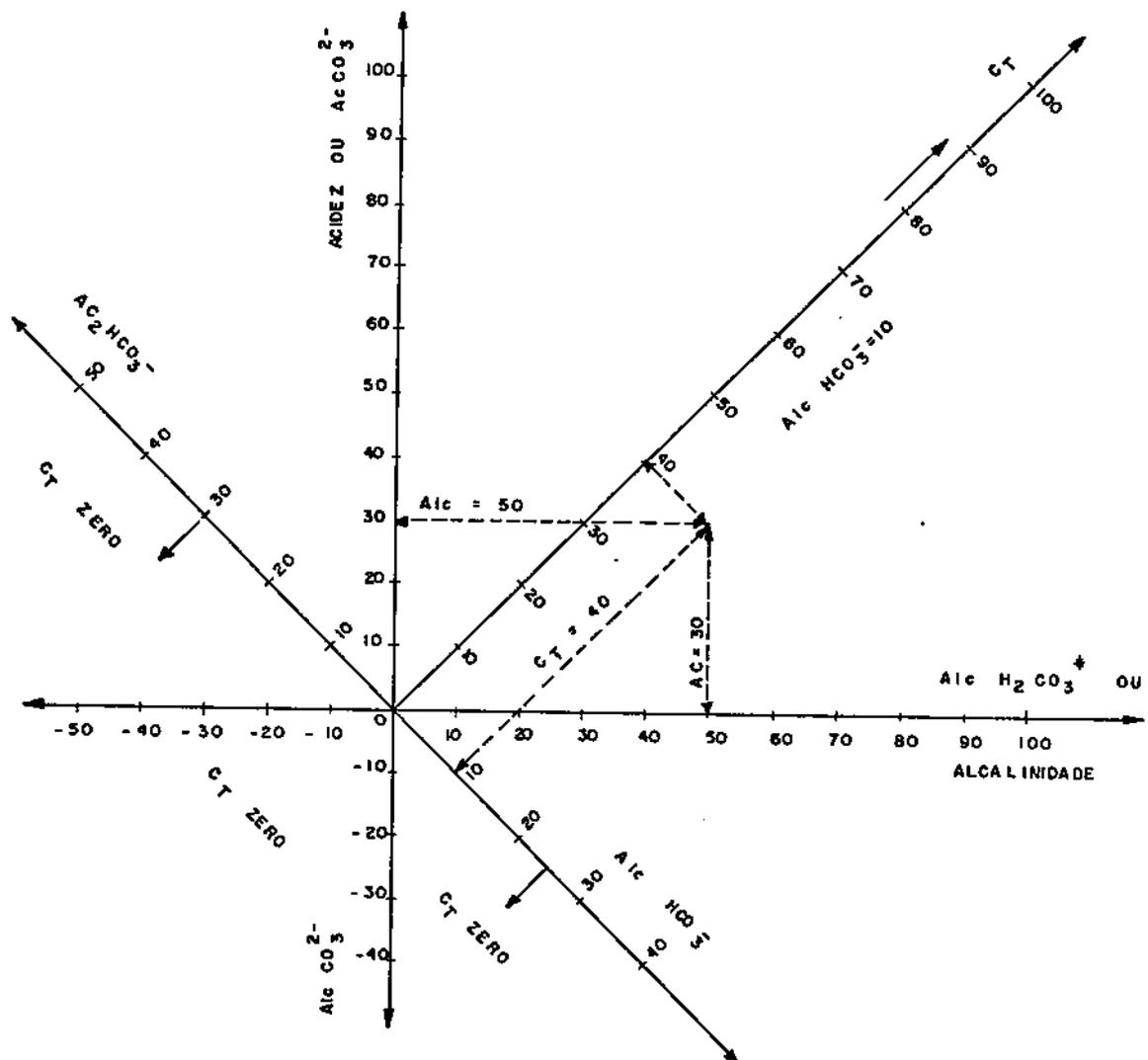


FIG. 3 - " DIAGRAMA DA INTERDEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS DE MASSA PARA O SISTEMA CARBÔNICO "

selecionado de pH há uma relação linear entre a alcalinidade e a acidez. Esta relação é apresentada na Fig. 4 em forma de diagrama onde os valores de alcalinidade e acidez (expressos em mg/l como CaCO<sub>3</sub> ou mg/l CaCO<sub>3</sub>) são coordenadas. Este é o denominado Diagrama tipo "Deffeye" ou de pH x Alcalinidade x Acidez e que é obtido para uma determinada força iônica e temperatura em particular.

O Diagrama tipo "Deffeye" é tão somente utilizado para a fase única aquosa, ou seja, só define o equilíbrio entre as "espécies na fase aquosa". Por tal motivo, ele tem aplicação restrita como, por exemplo, o ajustamento de uma água a partir de uma condição inicial (definida, por exemplo, por valores medidos de alcalinidade e pH) para alguma condição final envolvendo além destes parâmetros, também a acidez e, conseqüentemente, C<sub>T</sub>.

Considerando-se, em águas naturais, o íon cálcio - Ca<sup>2+</sup>, também se encontra em equilíbrio com as espécies inorgânicas de carbono, é mister que se analise a influência deste cation no sistema, ou seja, a partir da reação:



onde;

$\rightleftharpoons$  indica reação.

"0" representa uma carga neutra;

↓ indica precipitação.

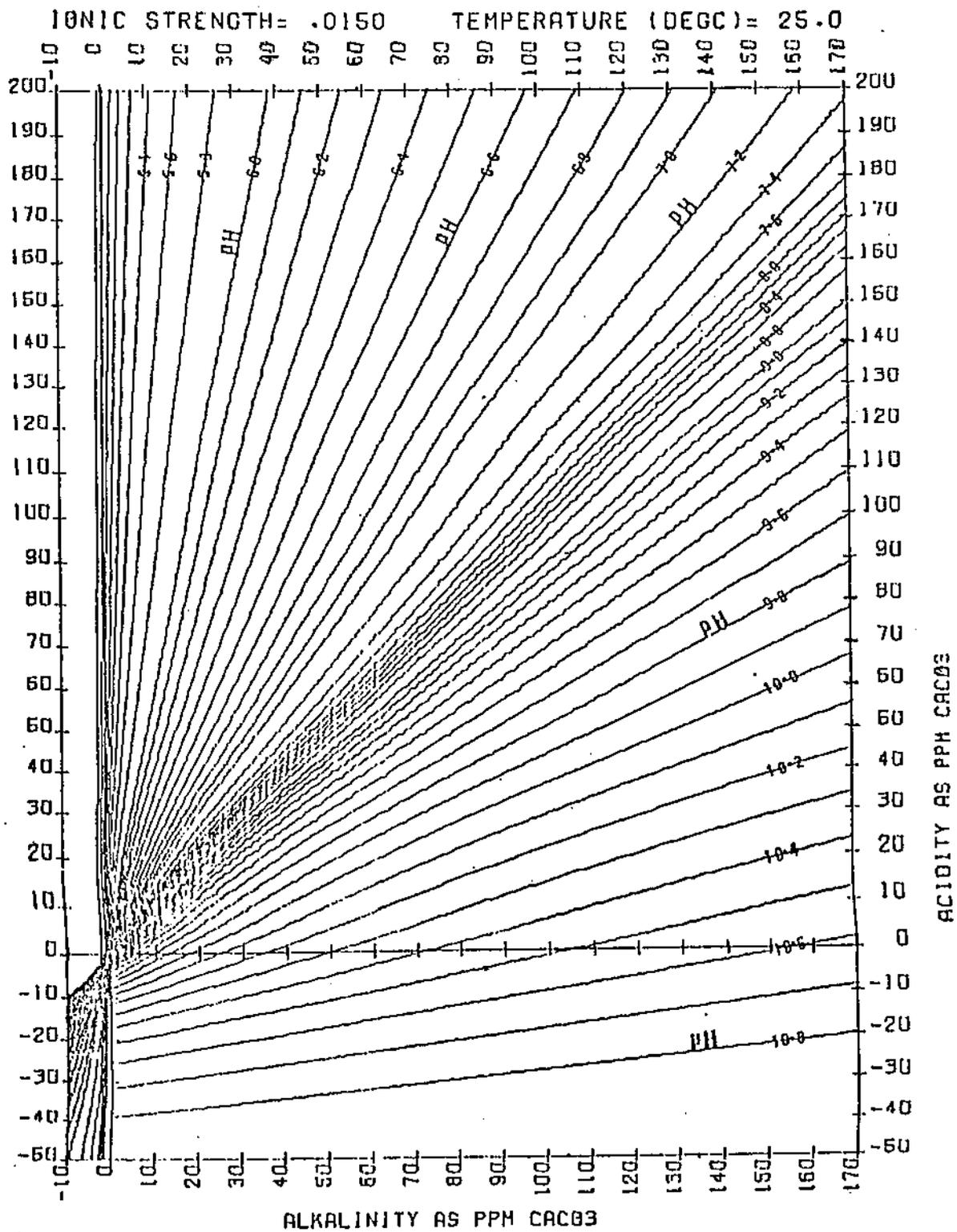


Fig. 4 - Diagrama tipo Deffeye ou de pH x Alcalinidade x Acidez para uma determinada Força Iônica e Temperatura (°C). (Ref. Loewenthal & Marais, 1976).

A equação de equilíbrio para a reação acima é dado por:

$$\left| \text{Ca}^{2+} \right| \left| \text{CO}_3^{2-} \right| / \left| \text{CaCO}_3^{\circ} \right| = K_3 / f_D^2 = K'_3 \quad (19)$$

onde;

$f_D$  = coeficiente de atividade de íon divalente, na escala molar

$K'_3$  = constante termodinâmica de equilíbrio para a reação de dissociação de  $\text{CaCO}_3^{\circ}$  em se considerando os efeitos de atividade.

O produto termodinâmico de solubilidade de carbonato de cálcio -  $K_{ps}$ , é definido de acordo com a seguinte equação (Reddy & Nancollas, 1971):

$$(\text{Ca}^{2+}) (\text{CO}_3^{2-}) = K_{ps} \quad (20)$$

ou, em se adotando a definição de atividade da Eq. (4) na Eq. (20), vem que:

$$\left| \text{Ca}^{2+} \right| \left| \text{CO}_3^{2-} \right| = K_{ps} / f_D^2 = K'_{ps} \quad (21)$$

onde;

$K'_{ps}$  = produto de solubilidade de  $\text{CaCO}_3$  em se considerando o efeito de atividade ou produto "aparente" de solubilidade de  $\text{CaCO}_3$ .

A concentração de  $\text{CaCO}_3^{\circ}$  pode ser determinada a partir das Eqs. (19 e 21), ou seja:

$$\left| \text{CaCO}_3^{\circ} \right| = K'_{ps} / K'_3 \quad (22)$$

A forma termodinâmica estável do carbonato de cálcio, à temperatura ambiental e à pressão atmosférica é denominada de "calcita". Existe uma grande variedade de técnicas experimentais diferentes usadas para a determinação dos valores do produto de solubilidade da calcita, à faixa de temperatura de 0°C a 80°C. Dentre estas, cita-se a de Loewenthal & Marais (1976), definida pela equação:

$$pK'_{ps} = -\log K'_{ps} = 0,01183 T_C + 8,03 \quad (23)$$

onde;

$T_C$  = temperatura em °C

A importância prática do valor de  $pK'_{ps}$  se reporta à medição das propriedades que a água tem de formar incrustações em tubulações, acessórios, etc., em sistemas para usos doméstico e industrial.

O pioneiro neste campo foi Langelier (1936) que introduziu o conceito de pH de saturação ou pHs, ou seja, o pH no qual uma água em particular está em equilíbrio com  $CaCO_3$  (Ver teoria exposta no item 2.4 deste Capítulo).

Os valores do parâmetro  $K_{ps}$  usados por Langelier em sua fórmula foram posteriormente verificados e resultaram em prognósticos bastante satisfatórios para a análise de capacidade de formar incrustações que uma água potável apresenta em sistemas de distribuição.

Caldwell & Lawrence (1953), apresentaram um método baseado em relações de equilíbrio com a finalidade de diagnosticar mudanças na qualidade da água. Estas mudanças se

reportam aos parâmetros pH, Alc,  $\text{Ca}^{2+}$  e potencial de precipitação de uma água e foram interpretadas por meio de um diagrama de condicionamento. Entretanto, tal diagrama apresentou, em seu uso, certas limitações. Por conseguintes, Loewental & Marais (1976) "poliram", este diagrama de condicionamento. Isto foi feito ao se introduzir o conceito de acidez e, desta forma, foi racionalizada e simplificada a aplicação do diagrama para a solução de problemas de tratamento de água.

Este novo diagrama, recebeu o nome de Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence ou Diagrama MCL. Ele pode ser usado visando a obtenção de soluções para problemas que se relacionam com o condicionamento químico das águas em se considerando estados de equilíbrio nas fases: (a) aquosa; (b) aquosa e sólida e (c) aquosa, sólida e gasosa.

As aplicações práticas do Diagrama MCL, incluem abrandamento da água, estabilização da água, mistura de águas e equilíbrio de  $\text{CO}_2$  do ar e a água.

O Diagrama MCL está apresentada na Fig. 5. Ele representa graficamente as interrelações de equilíbrio entre os parâmetros alcalinidade - Alc, acidez - Ac, pH e cálcio -  $\text{Ca}^{2+}$  em um traçado com os parâmetros acidez ou  $\text{C}_1$  e  $(\text{Alc} - \text{Ca}^{2+}) = \text{C}_2$  como eixos coordenados.

A grande flexibilidade deste diagrama é que ele pode se constituir em um diagrama de equilíbrio de fase única, duas fases e três fases.

No caso em particular de sistemas, envolvendo a fase única aquosa, qualquer dois dos três parâmetros seguintes al

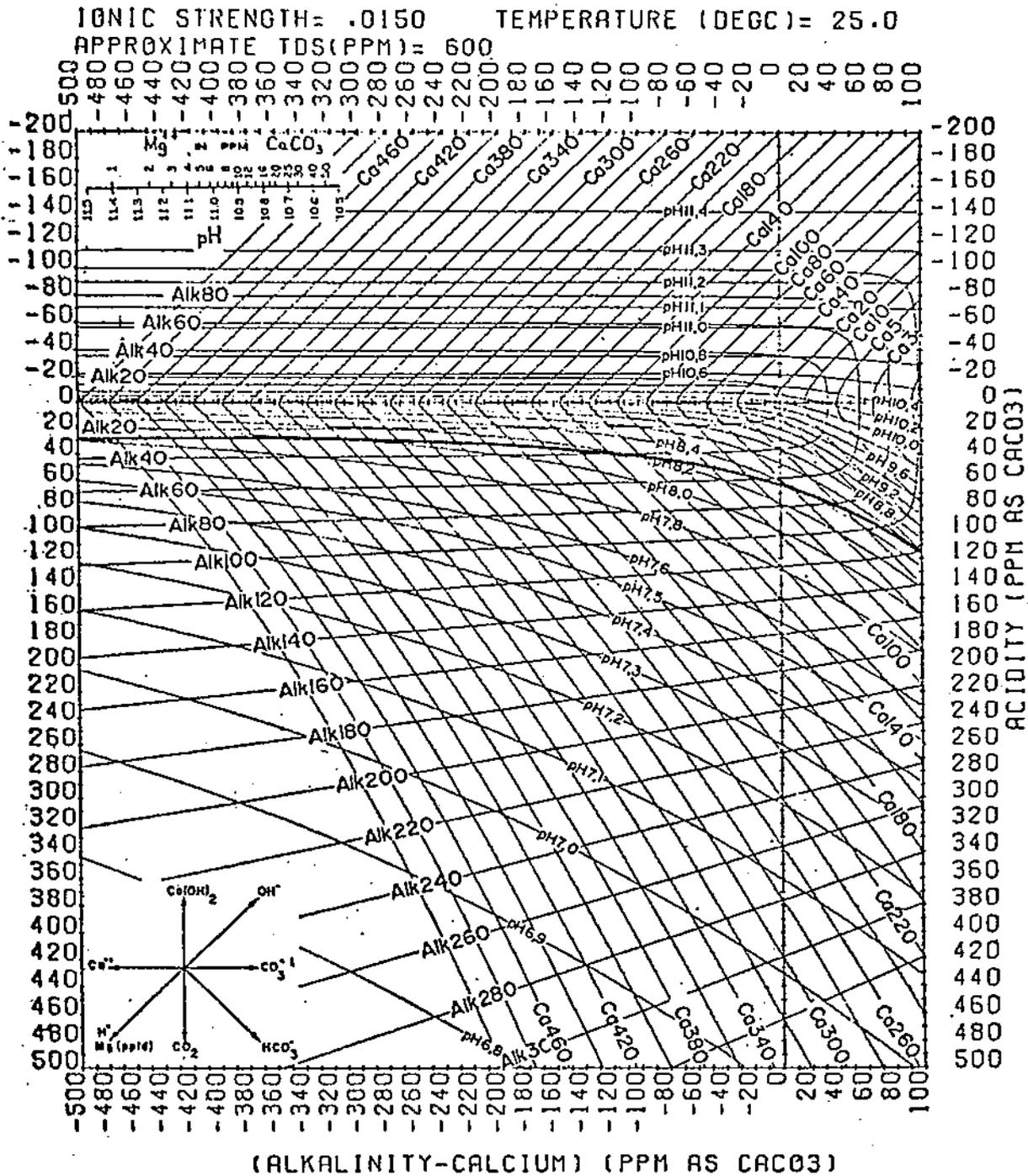


Fig. 5 - Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence para um determinado valor de Força Iônica e Temperatura (°C). (Ref. Loewenthal & Marais, 1976).

calinidade, acidez e pH definem os valores de equilíbrio para as espécies carbônicas em solução. Por conseguinte, no diagrama, o ponto de interseção das linhas que representam os valores dos dois parâmetros disponíveis define o valor de equilíbrio do terceiro parâmetro. Geralmente, este é o caso do valor da ordenada da acidez dado pelo ponto de interseção dos valores de pH e alcalinidade.

Nos sistemas de duas fases (sólida e líquida), são considerados três parâmetros dos quatro parâmetros seguintes, ou seja, Alc, Ac, pH e  $\text{Ca}^{2+}$ . Estes três parâmetros definem os valores de equilíbrio para as espécies carbônicas e para o cálcio na solução.

Já no caso de sistemas envolvendo três fases (sólida, líquida e gasosa), qualquer quatro entre os cinco parâmetros, Alc, Ac, pH,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\bar{p}\text{CO}_2$  (onde,  $\bar{p}$  indica pressão parcial), define os valores de equilíbrio das espécies carbônicas e do cálcio na solução sob investigação.

Esta técnica, que pode ser considerada como um "diagnóstico", é válida apenas para sistemas relativamente puros como é o caso de operações em abastecimento de água. Para o caso em particular de águas residuárias para reuso há certas limitações (Wiechers, 1978).

O objetivo principal desta introdução foi o de mostrar resumidamente o desenvolvimento da teoria da Química Carbonatada pesquisada por Loewenthal & Marais (1976), para águas naturais de baixa força iônica. Esta é a teoria básica para a solução de problemas de abastecimento de água, não

somente envolvendo sua estabilização, mas abrandamento e outros aspectos da Química de Águas.

Neste Capítulo e no seguinte, serão mostradas vários aspectos desta teoria necessários à sua melhor interpretação e aplicação de forma que, o objetivo principal deste trabalho seja alcançado, ou seja, a otimização dos processos químicos de tratamento de água na ETA convencional de Gravata em Campina Grande-Pb.

## 2.2 - Necessidade e Aplicação de Dosagem Química

Em termos gerais, a denominação de "condicionamento da água", envolve a adição e/ou remoção de substâncias químicas da água de forma que seja alcançada uma qualidade desejada.

Na prática do Tratamento da Água, o condicionamento envolve os processos de aeração (em particular, o equilíbrio entre o  $\text{CO}_2$  do ar e as espécies carbônicas em solução), coagulação, estabilização, abrandamento, pós-estabilização e desinfecção.

O condicionamento da água, envolve o uso de substâncias químicas, expressas em certos tipos de escalas, cuja adição à água produzem mudanças nos parâmetros alcalinidade - Alc, acidez - Ac, e concentração total das espécies carbônicas - Ct.

Antes de se proceder à análise das mudanças nos parâmetros acima citados, é conveniente mostrar as diferentes es

calas usadas no condicionamento da água, e suas respectivas conversões, a saber:

a) Conversão da Escala de Concentração de Massa em Escala Molar

Considera-se uma substância química tal que A, expressa em g de A/l (ou seja, escala de concentração de massa), então:

$$\text{mmol/l de A} = \text{g de A/l} \cdot 10^3 / \text{PM}_A \quad (24)$$

onde;

mmol = milésima parte do peso molecular, PM

$\text{PM}_A$  = peso molecular da substância A, g

A simbologia utilizada para a concentração molar é  $\{ \}$  ;

b) Conversão da Escala Molar na Equivalente

Se A é expressa em mmol/l (escala molar), obtém-se:

$$\text{meq de A/l} = \text{mmol de A/l} \cdot Z_A \quad (25)$$

onde;

meq = miliequivalente

$Z_A$  = carga ou valência da espécie A

A simbologia utilizada para concentração equivalente neste trabalho, é a mesma sugerida por Loewenthal & Marais (1976), ou seja  $\{ \}$  ;

c) Conversão da Escala Equivalente na Escala  $\text{CaCO}_3$

Se A é expressa em meq/l então:

mg/l de A como  $\text{CaCO}_3 = (\text{meq de A/l}) \text{PEq}_{\text{CaCO}_3}$ ,

ou seja:

$$\text{mg/l de A como } \text{CaCO}_3 = (\text{meq de A/l}) \cdot 50 \quad (26)$$

onde;

$$\text{PEq}_{\text{CaCO}_3} = \text{peso equivalente de } \text{CaCO}_3 = \text{PM}_{\text{CaCO}_3} / Z_{\text{CaCO}_3} = 50$$

A escala  $\text{CaCO}_3$  é expressa em ppm  $\text{CaCO}_3$  (onde, ppm significa partes por milhão) ou mg/l  $\text{CaCO}_3$ ;

#### d) Conversão da Escala Molar na Escala $\text{CaCO}_3$

Se A é expressa em mol/l, então:

$$\text{mg/l de A como } \text{CaCO}_3 = (\text{mol de A/l}) Z_A \cdot \text{PEq}_{\text{CaCO}_3} \cdot 10^3 \quad (27)$$

A escala mais utilizada na teoria e em problemas práticos de estabilização (e abrandamento da água) inclusive na elaboração dos diagramas pertinentes à teoria segundo Loewenthal & Marais (1976), é a escala  $\text{CaCO}_3$ .

A tabela a seguir mostra, para várias substâncias usadas em problemas de estabilização da água, os fatores de conversão das escalas molar e equivalente para a escala  $\text{CaCO}_3$ .

Tendo em vista, que a escala  $\text{CaCO}_3$  é a utilizada em toda a teoria de estabilização e abrandamento de água, é mister que sejam apresentadas as equações de equilíbrio e de balanço de massa do sistema carbônico nesta escala, a saber:

Para as equações de equilíbrio e a partir das Eqs. (1 a 3):

$$\text{H}^+ \cdot \text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3^* = K_1' \cdot 2,5 \cdot 10^4 \quad (28)$$

Substâncias com Concentração X mg/l	Escala Molar mmol/l	Escala Equivalente meq/l	Parâmetro	Concentração do Parâmetro mg/lCaCO <sub>3</sub>
Ca(OH) <sub>2</sub>	X/74	X/37	Ca <sup>2+</sup> ou OH <sup>-</sup>	X.50/37
CO <sub>2</sub>	X/44	X/22	CO <sub>2</sub>	X.50/22
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	X/106	X/53	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	X.50/53
NaHCO <sub>3</sub>	X/84	X/84	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	X.50/84
NaOH	X/40	X/40	OH <sup>-</sup>	X.50/40
CaCl <sub>2</sub>	X/112	X/56	Ca <sup>2+</sup>	X.50/56
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	X/98	X/49	H <sup>+</sup>	X.50/49
CaCO <sub>3</sub>	X/100	X/50	Ca <sup>2+</sup> ou CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	X
HCl	X/36	X/36	H <sup>+</sup>	X.50/36
Cl <sup>-</sup>	X/35	X/35	Cl <sup>-</sup>	X.50/35
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	X/96	X/48	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	X.50/48

TABELA - "Fatores de conversão das escalas molar e equivalente na escala CaCO<sub>3</sub>" (Ref. Loewenthal & Marais, 1976).

$$H^+ \cdot CO_3^{2-} / HCO_3^- = K_2' \cdot 10^5 \quad (29)$$

$$H^+ \cdot OH^- = K_w' \cdot 2,5 \cdot 10^9 \quad (30)$$

A partir das Eqs. (9 a 11 e de 13 a 16), ou seja, para as expressões de balanço de massa no sistema carbônico:

$$C_T = H_2CO_3^*/2 + HCO_3^- + CO_3^{2-}/2 \quad (31)$$

$$Alc = -H^+ + HCO_3^- + CO_3^{2-} + OH^- \quad (32)$$

$$Ac = H^+ + H_2CO_3^* + HCO_3^- - OH^- \quad (33)$$

$$\text{Alc } \text{HCO}_3^- = -\text{H}^+ - \text{H}_2\text{CO}_3^*/2 + \text{CO}_3^{2-}/2 + \text{OH}^- \quad (34)$$

$$\text{Alc } \text{CO}_3^{2-} = -\text{H}^+ - \text{H}_2\text{CO}_3^* - \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \quad (35)$$

$$\text{Ac } \text{H}_2\text{CO}_3^* = \text{H}^+ - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- \quad (36)$$

$$\text{Ac } \text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{CO}_3^*/2 - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- \quad (37)$$

Em todas estas equações, as espécies são expressas em mg/l  $\text{CaCO}_3$  e apresentam, de forma similar quando do uso da escala molar, uma interdependência entre os vários parâmetros de massa. Por exemplo, a adição das Eqs. (32 e 33) resulta em:

$$\text{Alc} + \text{Ac} = 2 \text{C}_T \quad (38)$$

As mudanças estequiométricas, em se considerando a escala  $\text{CaCO}_3$ , nos parâmetros  $\text{C}_T$ , Alc e Ac com a dosagem química são as seguintes:

$$\Delta \text{Alc} = \text{Alc}_{\text{ad}} \text{ ou } \text{Alc}_r \quad (39)$$

$$\Delta \text{Ac} = \text{Ac}_{\text{ad}} \text{ ou } \text{Ac}_r \quad (40)$$

$$\Delta \text{C}_T = \text{C}_{T\text{ad}} \text{ ou } \text{C}_{T_r} \quad (41)$$

onde;

$\Delta$  indica mudança;

"ad" e "r" indicam adicionado(a) e removido(a), respectivamente,

ou seja:

$$\Delta \text{Alc} = -\text{H}^+_{\text{ad}} + \text{HCO}_3^-_{\text{ad}} + \text{CO}_3^{2-}_{\text{ad}} + \text{OH}^-_{\text{ad}} \quad (42)$$

$$\Delta \text{Ac} = \text{H}^+_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{CO}_3^*_{\text{ad}} + \text{HCO}_3^-_{\text{ad}} - \text{OH}^-_{\text{ad}} \quad (43)$$

$$\Delta \text{C}_T = \text{H}_2\text{CO}_3^*_{\text{ad}}/2 + \text{HCO}_3^-_{\text{ad}} + \text{CO}_3^{2-}_{\text{ad}}/2 \quad (44)$$

Ainda aqui se observa uma interdependência entre os valores de Alc, Ac e  $C_T$ , ou seja, somando-se as Eqs. (42 e 43) e comparando-se esta soma com  $\Delta C_T$  ou Eq. (44), obtém-se:

$$\Delta \text{Alc} + \Delta \text{Ac} = \text{CO}_3^{2-} \text{ad} + 2\text{HCO}_3^- \text{ad} + \text{H}_2\text{CO}_3^* \text{ad} = 2\Delta C_T \quad (45)$$

As mudanças estequiométricas nos parâmetros de massa com dosagem química, podem ser interpretadas graficamente por meio dos seguintes diagramas:

- (i) Interdependência entre Parâmetros de Massas ou "de Massas";
- (ii) Tipo Deffeye ou de "pH x Alc x Ac", e
- (iii) Modificado de Caldwell-Lawrence ou MCL (Ver Figs. 3, 4 e 5, respectivamente).

Os dois primeiros diagramas são geralmente empregados em se considerando a "fase única aquosa". O terceiro, ou seja, o Diagrama MCL é mais completo pois inclui as fases sólida-aquosa e gasosa e, é mais amplamente utilizado.

Considerando-se que, para o desenvolvimento deste trabalho, é necessária a utilização do Diagrama MCL, a teoria pertinente a esta aplicação é exposta tanto neste Capítulo (itens subsequentes a este), quanto no Capítulo seguinte.

### 2.3 - Equilíbrio da Fase Aquosa-Sólida: Saturação do Carbono de Cálcio e Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence

No estudo do condicionamento da água para fins de abrandamento, deve-se sempre considerar o ajustamento dos parâmetros pH, alcalinidade - Alc, acidez - Ac, Cálcio -  $\text{Ca}^{2+}$  e

magnésio -  $Mg^{2+}$  para valores tais que (i) minimizem os problemas de corrosão em tubulações; (ii) produzam uma água branca para uso doméstico e industrial; e (iii) não provoquem incrustações em dispositivos de sistemas de água quente, etc.

Uma condição desta teoria se reporta à necessidade de que a água final ou tratada tem de ser saturada ou, de preferência, ligeiramente supersaturada com relação a carbonato de cálcio -  $CaCO_3$ . Todavia, a concentração final do cálcio não deve ser muito alta.

Os cálculos visando a estimativa de dosagem química, para ajustar uma água de forma que estes requisitos sejam atingidos devem considerar o equilíbrio entre as fases aquosa e sólida. Em outras palavras, o equilíbrio entre a concentração de cálcio -  $Ca^{2+}$  e as espécies carbônicas na fase aquosa e o carbonato de cálcio na fase sólida.

Quando se conhece os valores experimentais de alcalinidade, pH e  $Ca^{2+}$  de uma água, é possível saber a condição de saturação desta água em relação a carbonato de cálcio -  $CaCO_3$ , ou seja, se a equação do produto de solubilidade para  $CaCO_3$ ,  $K'_{ps}$ , a partir da Eq. (21), é ou não satisfeita, ou seja:

$$\left| Ca^{2+} \right| \left| CO_3^{2-} \right| = K'_{ps} \quad (46)$$

Quando o lado esquerdo da Eq. (46) excede a constante  $K'_{ps}$  a água é supersaturada com relação a  $CaCO_3$  e este precipitará. Tal água apresenta uma forte tendência de provocar incrustações. Quando o produto de solubilidade não é excedido, a água é dita subsaturada. Neste caso, haverá disso

lução de  $\text{CaCO}_3$  até que o equilíbrio seja alcançado novamente.

As taxas de precipitação e de dissolução de uma água são lentas quando comparadas com aquelas nas quais é atingido o equilíbrio entre as espécies dissolvidas carbonatadas e a água.

Em muitos casos, a taxa de precipitação é tão baixa que para uso prático, aceita-se que as concentrações das espécies dissolvidas permaneçam, por um longo período de tempo, não afetadas pelo estado de supersaturação. Este é o caso típico de uma água ligeiramente supersaturada que vai ser distribuída aos consumidores, ou seja, antes de sua distribuição não se pode observar nenhuma precipitação.

As duas formas de se interpretar esta condição pode ser através do estabelecimento do (a) Índice de Saturação de Langelier e (b) potencial de precipitação de  $\text{CaCO}_3$ , ou massa de  $\text{CaCO}_3$  que deve precipitar de modo tal que a água atinja o estado final de saturação. Estas formas estão descritas mais detalhadamente nos itens seguintes deste Capítulo.

A maneira mais prática de se interpretar o estado de saturação de uma água e sua estabilização inicial e pós-estabilização, é conseguida via Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence (Ver Fig. 5). Este diagrama apresenta o equilíbrio para as espécies carbonatadas nas fases aquosa, sólida ( $\text{CaCO}_3$ ) e gasosa (dióxido de carbono -  $\text{CO}_2$ ).

O Diagrama MCL tem como eixos coordenados a acidez =  $-C_1$  e a diferença  $(\text{Alc} - \text{Ca}^{2+}) = C_2$ . Ele apresenta famílias

de curvas que representam (i) pH e alcalinidade (em se considerando o equilíbrio entre espécies na fase aquosa); (ii) valores de cálcio à saturação com relação a  $\text{CaCO}_3$  (para o equilíbrio entre as espécies nas fases aquosa e sólida); e (iii) superimposição de linhas que definem a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  (fases aquosa, sólida e gasosa).

A grande vantagem deste diagrama se reporta à representação (ii) supra citada, ou seja, apresenta linhas com os valores de cálcio, à saturação,  $\text{Ca}_s^{2+}$ , de forma superimposta. Consequentemente, o valor da linha de  $\text{Ca}^{2+}$  através do ponto de interseção das linhas de pH e alcalinidade (ou pH e acidez ou alcalinidade e acidez), define o valor de  $\text{Ca}_s^{2+}$ . Caso a linha que representa o valor atual de  $\text{Ca}^{2+}$  (aqui definido por  $\text{Ca}_{at}^{2+}$ ) não cruzar este ponto de interseção, então uma condição de super ou subsaturação é definida. A partir desta condição, é estabelecido o potencial de precipitação ou de dissolução de  $\text{CaCO}_3$ .

As múltiplas aplicações do Diagrama MCL são mostradas nos próximos itens deste Capítulo e naquele seguinte.

#### 2.4 - Índice de Saturação de Langelier - IS

Segundo Langelier (1936),  $\text{pH}_s$  é o valor teórico de pH no qual uma água se encontra saturada com carbonato de cálcio -  $\text{CaCO}_3$ .

O estado de saturação de uma água, pode ser dado também pelo Índice de Saturação de Langelier ou IS cuja definição é (Langelier, 1936):

$$IS = pH_{at} - pH_s \quad (47)$$

onde;

$pH_{at}$  = pH observado, medido ou operacional de uma água

De acordo com este Índice, uma água pode ser classificada da seguinte forma:

- ( i ) Para  $IS = 0$ , a água, é considerada "saturada" com  $CaCO_3$ ;
- ( ii ) Para  $IS > 0$  (ou índice positivo), a água, é dita "su-  
persaturada" e  $pH_{at} > pH_s$ . Neste caso haverá precipi-  
tação de  $CaCO_3$  e a água provoca incrustações;
- (iii) Finalmente, para  $IS < 0$  (índice negativo), a água, é  
"subsaturada" sendo que  $pH_{at} < pH_s$  e ocorre, portanto,  
a dissolução de  $CaCO_3$  o que torna a água agressiva.

A expressão que liga o  $pH_s$  com a alcalinidade - Alc, cálcio -  $Ca^{2+}$ , íons hidrogênio e oxidrila,  $H^+$  e  $OH^-$ , respectivamente, produto de solubilidade do carbonato de cálcio -  $K'_{ps}$ , e constante de dissociação -  $K_2'$ ; é dada por (Loewenthal & Marais, 1976):

$$pH_s = pK_2' + p \left[ Ca^{2+} \right] - pK_s' + p \left\{ \left[ Alc \right] + \left[ H^+ \right]_s - \left[ OH^- \right]_s \right\} + \\ + \log \left\{ 1 + 2K_2' / \left[ H^+ \right]_s \right\} - \log f_{H_s^+} \quad (48)$$

onde;

$f_{H_s^+}$  = coeficiente de atividade do íon hidrogênio à satura-  
ção;

"s" = indica saturação

O uso da equação acima deve ser feito com base em cer-  
tas hipóteses, a saber (Loewenthal & Marais, 1976):

- (a) Para valores de pH na faixa de  $9,5 < \text{pH} < 10,3$ ,  $|\text{H}^+|_s$  e  $|\text{OH}^-|_s$ , são desprezíveis em relação ao termo  $\{|\text{Alc}| - |\text{OH}^-|_s + |\text{H}^+|_s\}$  e a Eq. (48), se reduz a:

$$\text{pH}_s = \text{pK}'_2 - \text{pK}'_s + \text{p}|\text{Ca}^{2+}| + \text{p}|\text{Alc}| + \log\{1 + 2\text{K}'_2/|\text{H}^+|_s\} - \log f_{\text{H}^+}_s; \quad (49)$$

- (b) Para pH na faixa de  $6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$ , ou seja, para a maioria das águas naturais, o termo  $2\text{K}'_2/|\text{H}^+|_s$  é desprezível. Por conseguinte, a Eq. (49) se reduz a:

$$\text{pH}_s = \text{pK}'_2 - \text{pK}'_s + \text{p}|\text{Ca}^{2+}| + \text{p}|\text{Alc}| - \log f_{\text{H}^+}_s; \quad (50)$$

- (c) Para valores de  $\text{pH} < 6,5$ , os termos  $2\text{K}'_2/|\text{H}^+|_s$  e  $|\text{OH}^-|_s$  são desprezíveis e se obtém:

$$\text{pH}_s = \text{pK}'_2 - \text{pK}'_s + \text{p}|\text{Ca}^{2+}| + \text{p}\{|\text{Alc}| + |\text{H}^+|_s\} - \log f_{\text{H}^+}_s \quad (51)$$

A Eq. (50), é a mais usada na prática porque além de se aplicar à maioria das águas naturais terrestres, também fornece uma solução direta de  $\text{pH}_s$ .

A estimativa gráfica do Índice de Saturação de Langlier, é feita via Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence. Neste diagrama,  $\text{pH}_s$  é dado pelo valor da linha de pH definida pelo ponto de interseção entre as linhas que representam os valores medidos de alcalinidade e cálcio.

O significado do Índice está no seu sinal. Sua magnitude não tem absolutamente nenhum significado uma vez que, não indica quanto carbonato de cálcio poderá eventualmente precipitar ou dissolver na água quando esta atinge a saturação. Duas ou mais águas, podem ter o mesmo IS e dissolver ou precipitar concentrações diferentes de  $\text{CaCO}_3$  para atingir a

saturação. No caso em particular de águas que apresentam um pH acima do ponto de equivalência do carbonato (Ver Fig. 2), ou seja, para valores de  $\text{pH} > 10,4$ , a definição do Índice é reversa, a saber:

$$\text{IS} = \text{pH}_s - \text{pH}_{\text{at}} \quad (52)$$

É conveniente salientar que a maioria das águas naturais plotam abaixo do eixo horizontal do Diagrama MCL e o pH deve ser elevado a fim de que uma leve supersaturação seja alcançada.

## 2.5 - Potencial de Precipitação/Dissolução de Carbonato de Cálcio

Loewenthal et alii (1986), introduziram um critério de estabelecimento da qualidade de uma água em termos de pós estabilização, a partir da aplicação de um certo potencial de precipitação/dissolução de carbonato de cálcio -  $\text{CaCO}_3$ . Este potencial define, de modo qualitativo e quantitativo, o estado final de saturação da água, ou seja, o estado que a água deve satisfazer para atingir a saturação em relação a  $\text{CaCO}_3$ .

O potencial de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  mais usado na prática é geralmente fixado para valores medidos ou esperados de alcalinidade, cálcio e pH. Segundo a teoria do condicionamento e estabilização da água, é bastante difícil se determinar por meio de equações numéricas a magnitude deste potencial, em se considerando somente estes três parâmetros.

Os cálculos envolvendo a estabilização da água necessitam da determinação precisa de parâmetros de massa (por exemplo, Alc), e dos tipos de dosagem química aplicados antes da distribuição da água de forma a ajustar os valores de Alc,  $\text{Ca}^{2+}$  e pH de tal modo que, a água tem "inter alia" um potencial de precipitação adotado ou prescrito. Portanto, torna-se impraticável esta determinação caso não se disponha do auxílio da Informática.

Para contornar tal dificuldade, aplica-se o Diagrama MCL que fornece, com bastante precisão, as informações necessárias para se proceder ao estabelecimento de um determinado potencial de precipitação para uma água na fase de pós-estabilização.

Esta aplicação do Diagrama MCL é mostrada no item 3.6 do Capítulo seguinte.

## 2.6 - Estabilização: Apresentação da Teoria para o Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence

A estabilização de uma água, implica no seu condicionamento de tal forma que, as seguintes condições sejam satisfeitas:

- ( i ) não agressividade para tubulações e acessórios e peças especiais principalmente de cimento-amianto;
- ( ii ) não corrosividade para tubulações e acessórios e peças especiais de ferro fundido e aço;
- ( iii ) não se tornar bastante supersaturada em relação a  $\text{CaCO}_3$ ,

a fim de evitar problemas de incrustações em tubulações.

Tendo em vista o exposto acima, Loewenthal et alii (1986), e outros pesquisadores propuseram cinco Princípios que devem ser satisfeitos por uma água natural "adequada", a saber:

- (1) A massa de água ou a água final (após o tratamento adequado para cada caso em particular), deve ser ligeiramente supersaturada em relação a carbonato de cálcio. Esta "leve" supersaturação é traduzida por um potencial de precipitação da ordem de 4 a 5 mg/l  $\text{CaCO}_3$ ;
- (2) Os valores de cálcio e alcalinidade devem ser menores ou iguais, cada, a 50 mg/l  $\text{CaCO}_3$  e o pH deve estar na faixa de  $6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$ , que é a faixa aceitável para distribuição final;
- (3) A razão  $\{ \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} \} / \text{Alc}$  deve ser menor ou igual a 0,2 (em meq ou na escala  $\text{CaCO}_3$ ) a fim de evitar a corrosão em tubulações;
- (4) A água deve ser considerada como potencialmente corrosiva, quando ou a concentração de Cloreto -  $\text{Cl}^-$  ou a de sulfato -  $\text{SO}_4^{2-}$  exceder a 50 mg/l;
- (5) A concentração de oxigênio dissolvido - OD, na água deve ser maior que 4 mg/l de  $\text{O}_2$ .

Todos os Princípios acima descritos, podem ser perfeitamente satisfeitos, ao se adotar uma dosagem química adequada e aeração. Entretanto, com relação ao Princípio (3),

observa-se que ele não é prático em certos casos, como, por exemplo, em águas com elevadas concentrações de cloreto e/ou de sulfato. Caso isto aconteça, ou os custos de dosagem se tornarão elevados ou a água será muito "dura" após a estabilização. Portanto, é conveniente, na maioria dos casos, a especificação do uso de outros tipos de condutos que não os de ferro fundido ou de aço.

O condicionamento da água a fim de estabilizá-la, envolve o ajustamento dos parâmetros pH, alcalinidade e/ou acidez, concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  (e em alguns casos, de  $\text{Mg}^{2+}$ ) e estado de saturação de  $\text{CaCO}_3$ .

Os cálculos para a estimativa das dosagens químicas com a finalidade de estabilizar uma água, são feitos em se considerando o equilíbrio químico entre as fases aquosa e sólida. Isto se deve ao fato de que, na estabilização final de uma água, é necessária a verificação da massa esperada de  $\text{CaCO}_3$  que pode precipitar, o que envolve a fase sólida.

A resolução destes cálculos por métodos numéricos é bastante difícil devido ao uso de técnicas iterativas para resolver certos problemas. Loewenthal & Marais (1976), propuseram o uso de traçados gráficos denominados de "diagramas de condicionamento" que relacionam o equilíbrio entre as variáveis básicas do sistema analisado (o equilíbrio das fases aquosa-sólida).

Para tal finalidade, está indicado o Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence, uma vez que, ele possibilita uma obtenção rápida e segura de vários parâmetros e de dosagens

químicas inerentes à cada problema de estabilização em particular.

Antes de se mostrar a aplicação geral do Diagrama MCL para fins de estabilização de uma água natural, é mister que os seguintes comentários sejam feitos, ou seja, para qualquer estudo de condicionamento envolvendo uma determinada água em particular é necessário uma série de informações iniciais desta água. Estas informações envolvem a determinação de algumas características físico-químicas relevantes desta água, a saber:

- (a) Temperatura - T: determinada "in loco" ou imediatamente após a tomada da amostra da água ( $^{\circ}\text{C}$ );
- (b) Sólidos totais dissolvidos - STD: determinados a partir de método padronizado (Ver Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater). Este parâmetro serve para o cálculo da força iônica - I, por meio da seguinte expressão de Langelier (1936):

$$I = 2,5 \times 10^{-5} \times \text{STD} \quad (53)$$

A fórmula acima, só se aplica para águas naturais de baixa força iônica, ou seja, para  $\text{STD} \leq 1000 \text{ mg/l}$ ;

- (c) Concentração de cálcio -  $\text{Ca}^{2+}$ : determinada via teste químico padrão segundo o "Standard Methods";
- (d) Parâmetros do sistema carbonatado - geralmente são empregados o pH e a alcalinidade total ou alcalinidade. Ambos os parâmetros são determinados por meio eletrométrico envolvendo o uso de um pH-metro. No caso particular da

alcalinidade, esta é determinada experimentalmente via Titulação de Gran. (Cavalcanti, 1981).

Serão aqui mostrados os roteiros para o uso do Diagrama MCL visando a (i) estabilizar uma água em se determinando inicialmente seu estado de saturação em relação a  $\text{CaCO}_3$ ; (ii) pós-estabilização da água, ou seja, a estabilização final antes de sua distribuição aos consumidores.

A verificação do estado de saturação de uma água e sua estabilização final, ou seja, a modificação desta água por meio de condicionamento químico para uma condição final de, por exemplo, certa precipitação de  $\text{CaCO}_3$ , via Diagrama MCL é feita como se segue (Loewenthal et alii, 1986):

- ( i ) Seleciona-se o Diagrama MCL, adequado à solução sob investigação com base nos parâmetros temperatura e força iônica;
- ( ii ) Traça-se, neste diagrama, as linhas que representam os valores medidos de pH e de  $\text{Ca}^{2+}$  e Alc da água bruta;
- ( iii ) Identifica-se o ponto definido pela interseção das linhas dos valores medidos de pH e Alc da água bruta. Este ponto denominado de "ponto de equilíbrio iônico" ou "da fase aquosa" representa o equilíbrio entre as espécies na fase aquosa;
- ( iv ) Estima-se a acidez da água bruta, por meio do valor da ordenada de acidez que passa pelo ponto de equilíbrio iônico;
- ( v ) Estima-se qualitativamente o estado de saturação da

água. Isto é feito ao se comparar o valor medido de cálcio -  $Ca_{at}^{2+}$ , com o valor saturado de cálcio -  $Ca_s^{2+}$ , obtido do ponto de interseção dos valores de Alc e pH (ou seja, a linha de  $Ca_s^{2+}$  que passa pelo ponto de equivalência da fase aquosa). Se  $Ca_s^{2+}$  é maior que  $Ca_{at}^{2+}$  a água é subsaturada, se menor a água é supersaturada e se ambos os valores forem iguais a água é dita "saturada" ou, no termo popular, "balanceada". Neste último caso, as linhas que representam os valores medidos de Alc, pH e  $Ca^{2+}$  se interceptam no ponto de equilíbrio da fase aquosa no Diagrama MCL;

- (vi) Determina-se, o potencial da massa de  $CaCO_3$  a ser dissolvido ou precipitado para que a água atinja a saturação. Quando o  $CaCO_3$  precipita ou dissolve, ambos os parâmetros coordenados do Diagrama MCL,  $Ac = -C_1$  e  $(Alc - Ca^{2+}) = C_2$ , permanecem constantes.

A interpretação de um valor constante de acidez é feita pelo valor da ordenada da acidez que passa pelo ponto de equilíbrio iônico. Quanto à interpretação de um valor constante de  $C_2$ , ela é feita a partir do valor vertical definido pela diferença  $(Alc - Ca^{2+})$  que passa por este mesmo ponto de equilíbrio. A interseção destas duas linhas define, portanto, a saturação da água. Neste caso, o ponto de interseção destas linhas recebe a denominação de "ponto de equilíbrio da fase aquosa-sólida";

- (vii) Estima-se, o potencial de  $CaCO_3$  a ser dissolvido ou

precipitado (em geral para os casos de pós-estabilização da água tratada), de forma que a água atinja a saturação ou a precipitação desejada. Isto é obtido da diferença entre os valores medidos ou de alcalinidade ou de cálcio e as linhas de alcalinidade (ou cálcio), através do ponto de equilíbrio da fase aquosa-sólida, ou seja:

$$\text{Pot. de ppt de CaCO}_3 = \text{Alc}_i - \text{Alc}_s; \quad (54)$$

$$\text{Pot. de dissolução de CaCO}_3 = \text{Alc}_s - \text{Alc}_i; \quad (55)$$

onde;

Pot = potencial;

ppt indica precipitação;

"i" representa valor inicial;

"s" indica saturação.

Supondo-se agora, que seja conhecido o estado inicial da água a ser investigada e que esta satisfaz aos princípios supra citados. Esta água após certo tipo de tratamento com dosagem química, requer uma estabilização final que é denominada de "pós-estabilização". O procedimento para a consecução desta finalidade é o seguinte (Loewenthal et alii, 1986):

- (1) Estabelece-se, o estado de saturação inicial da água bem como sua acidez inicial;
- (2) Admite-se, um valor inicial para a concentração de massa das substâncias dosadoras selecionadas a serem aplicadas;

- (3) Determina-se, as mudanças nos parâmetros Alc, Ac e  $\text{Ca}^{2+}$  para a massa de substância dosadora utilizada no caso dos parâmetros Alc e Ac em se aplicando as Eqs. (42 e 43);
- (4) Determina-se, os novos valores para os parâmetros estequiométricos Alc, Ac e  $\text{Ca}^{2+}$ , de acordo com as mudanças estabelecidas em (3) em se adotando a seguinte expressão química:

$$\text{Valor}_n = \text{Valor}_i + \Delta\text{Valor} \quad (56)$$

onde;

"n" indica novo;

$\Delta$  representa a mudança devido à dosagem;

- (5) Determina-se, o novo pH como se segue:

Inicialmente são traçados os "novos" valores de Alc, Ac e  $\text{Ca}^{2+}$  obtidos a partir do item (4) no Diagrama MCL. O novo ponto de equilíbrio iônico é dado pela interseção das linhas de alcalinidade e acidez. O valor da linha de pH que passa por este ponto define o "novo" valor de pH da água;

- (6) Verifica-se, o novo estado de saturação da água (de forma similar aquele descrito anteriormente). Caso a supersaturação seja ainda menor (ou maior) que o valor requerido então se aumenta ou se diminui, respectivamente a dosagem em (3) e as etapas de (2 a 4) são repetidas. Estes procedimentos iterativos são necessários até que a dosagem final requerida seja satisfeita.

No item seguinte será mostrada a aplicação do Diagrama

ma MCL para a solução de problemas envolvendo as fases aquosa, sólida e gasosa como é o caso da verificação do equilíbrio do  $\text{CO}_2$  entre o ar e as espécies carbonatadas em solução.

## 2.7 - Equilíbrio Entre o $\text{CO}_2$ do Ar e as Espécies Carbonatadas em Solução

Em águas, com elevado teor de  $\text{CO}_2$  e expostas ao ar, ocorre, geralmente, um estado de supersaturação de  $\text{CO}_2$  na água e este, é expulso dela provocando um aumento no pH. Caso esta água contenha também uma concentração elevada de cálcio -  $\text{Ca}^{2+}$ , o produto de solubilidade do carbonato de cálcio -  $K_{ps}$  (Ver Eq. 21) pode ser ultrapassado. Neste caso ocorrerá uma precipitação de  $\text{CaCO}_3$  que, por sua vez, será a responsável pela formação de incrustações nas tubulações de água.

Tendo em vista o exposto acima, é necessário que seja determinado o potencial para a perda de  $\text{CO}_2$  e, conseqüentemente, o potencial de precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Isto pode ser feito por auxílio gráfico, ou seja, via aplicação do Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence (Ver item 2.3). Neste diagrama, a interpretação do equilíbrio entre o  $\text{CO}_2$  do ar e as espécies carbônicas em solução é feita através da linha "A" ou linha do equilíbrio entre as fases aquosa e gasosa. Para o traçado desta linha, considera-se que a troca de  $\text{CO}_2$  entre a água e o ar acontece até que as pressões parciais nas duas fases sejam iguais. Em outras palavras, até que seja

atingido o equilíbrio entre o ar e a água, a concentração de  $\text{CO}_2$  molecularmente dissolvido deve ser considerado como um valor fixo. Isto pode ser traduzido ao se aplicar a Lei de Henry, ou seja, a concentração de  $\text{CO}_2$  é dada por:

$$[\text{CO}_2] = K'_{\text{CO}_2} \cdot \bar{p} \text{CO}_2 \quad (57)$$

onde;

$K'_{\text{CO}_2}$  = constante da Lei de Henry em se considerando os efeitos de atividade e que é dependente da temperatura;

$\bar{p}\text{CO}_2$  = pressão parcial de  $\text{CO}_2$  na atmosfera;

Na faixa de  $0^\circ\text{C}$  a  $35^\circ\text{C}$ , a relação entre  $K_{\text{CO}_2}$  e a temperatura - T ( $^\circ\text{C}$ ) é dada por (Loewenthal & Marais, 1976):

$$pK_{\text{CO}_2} = -\log K_{\text{CO}_2} = 1,12 + 0,0138 T \quad (58)$$

A ligação entre a alcalinidade e o pH para uma pressão parcial constante de  $\text{CO}_2$  é dada pela seguinte expressão (na escala  $\text{CaCO}_3$ , ou seja, em  $\text{mg/l CaCO}_3$ ) (Loewenthal & Marais, 1976):

$$\text{Alc} = K_{\text{CO}_2} \cdot \bar{p}\text{CO}_2 \cdot K'_{\text{C}_1}/\text{H}^+ \{1 + K'_{\text{C}_2}/\text{H}^+\} + K'_{\text{C}_w}/\text{H}^+ - \text{H}^+ \quad (59)$$

onde;

"c" representa a correção feita da escala molar para a escala  $\text{CaCO}_3$ . As demais constantes já foram definidas anteriormente,

ou seja,

$$\text{Alc} = f(\text{H}^+) = f_1(\text{pH}) \quad (60)$$

Portanto, a partir da Eq. (59) observa-se que a alca

linidade está diretamente relacionada com o pH para uma água em equilíbrio com o CO<sub>2</sub> no ar.

A interpretação deste equilíbrio no Diagrama MCL, como já foi mencionado acima, é feita, pela linha de equilíbrio de duas fases ou linha "A". Uma água cuja condição inicial (dada pela interseção das linhas dos valores medidos de alcalinidade e pH) fica nesta linha, está em equilíbrio com o CO<sub>2</sub> no ar. Entretanto, caso este ponto de equilíbrio iônico esteja ou acima ou abaixo da linha "A", ocorrerá uma troca de CO<sub>2</sub> entre a água e o ar. Esta troca pode ser interpretada como sendo uma "absorção" ou uma "expulsão", respectivamente, de CO<sub>2</sub> pela água até que uma condição de equilíbrio de duas fases seja atingida.

Estas duas situações podem ser analisadas no Diagrama MCL da seguinte forma:

À medida que, ocorre a mudança em CO<sub>2</sub> entre o ar e a água, a alcalinidade não muda, logo,  $\Delta \text{Alc} = 0$ , ou seja:

$$\text{Alc}_f = \text{Alc}_i \quad (61)$$

onde;

"f" indica valor final de um parâmetro.

Contudo, há mudança no pH e no valor da acidez (deve-se observar que o valor da acidez inicial é obtido segundo o exposto no item anterior, ou seja, o valor da ordenada de acidez, que passa pelo ponto de equilíbrio iônico). Portanto, segundo a Eq. (43):

$$\Delta \text{Ac} = \text{CO}_{2\text{ad}} \text{ ou } \text{CO}_2 \text{ removido} \quad (62)$$

o pH final da água, após o estabelecimento deste equilíbrio é fornecido pela interseção das linhas de alcalinidade e "A" (que possui um certo valor de acidez).

A concentração de CO<sub>2</sub> absorvida ou expelida da água é dada pela diferença nos valores de acidez final (obtida na linha "A") e inicial, ou seja:

$$\Delta Ac = Ac_f - Ac_i = \text{CO}_2 \text{ absorvido ou expelido pela água} \quad (63)$$

Através deste novo ponto de equilíbrio, é conveniente se verificar a concentração de cálcio à saturação - Ca<sub>s</sub><sup>2+</sup> e compará-la com o Ca<sup>2+</sup> atual ou medido. Com este procedimento é definido o estado de saturação da água em particular.

Uma água que plota acima da linha "A" absorve CO<sub>2</sub> da atmosfera e se torna subsaturada com relação a CaCO<sub>3</sub>, à medida que, o equilíbrio de CO<sub>2</sub> com o ar é atingido.

No caso de águas que plotam abaixo desta linha, ocorrerá expulsão de CO<sub>2</sub> do ar e a água se torna supersaturada, provocando a precipitação de CaCO<sub>3</sub> e incrustações em tubulações de sistemas de distribuição.

Eventualmente, a água atinge um estado de equilíbrio de três fases entre as espécies carbônicas dissolvidas, CaCO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> no ar.

A partir deste ponto final de equilíbrio, é possível a determinação tanto do potencial de precipitação de CaCO<sub>3</sub> quanto da concentração de CO<sub>2</sub>, que foi absorvido ou expelido pela água.

## 2.8 - Considerações Sobre a Coagulação com Sulfato de Alumínio e sua Interpretação nos Diagramas MCL e tipo "Deffeye"

As considerações teóricas pertinentes aos processos de coagulação e floculação foram apresentadas no item 1.2 do Capítulo 1 deste trabalho.

Cabe aqui, comentar, de forma resumida, a coagulação química mais empregada na prática do tratamento de águas naturais, ou seja, a coagulação com o sulfato de Alumínio- $Al_2(SO_4)_3$ .

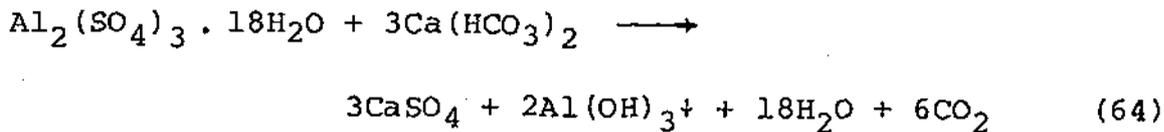
Os coagulantes mais utilizados no tratamento de águas naturais (superficiais, subterrâneas e até mesmo águas residuárias) são os sais de alumínio e os férricos. Entretanto, o sulfato de alumínio é o mais empregado uma vez que, se trata de um excelente coagulante para águas que apresentam em sua composição uma quantidade apreciável de matéria orgânica.

Este sal metálico, normalmente hidratado, ou seja, contendo em sua composição moléculas de água, i.e.,  $Al_2(SO_4)_2,87,14,3H_2O$ ; em termos práticos representado por  $Al_2(SO_4)_3.15H_2O$ , apresenta 17% de óxido de alumínio -  $Al_2O_3$ . Na prática pode ser empregado em todos os cálculos, envolvendo o seu uso, o peso molecular prático de 600g.

O sulfato de alumínio puro tem a fórmula  $Al_2(SO_4)_3 . 18 H_2O$  e o peso molecular de 666,446g.

Este coagulante, reage com a alcalinidade natural da água e produz flocos de hidróxido de alumínio -  $Al(OH)_3$  se-

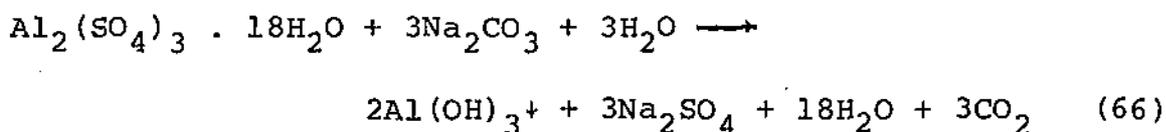
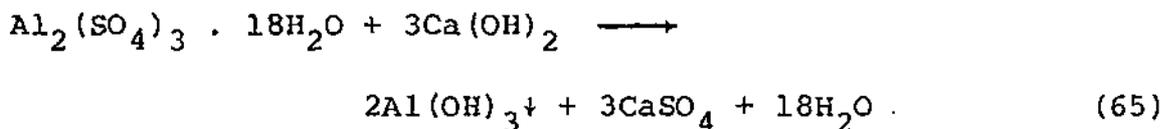
gundo a reação:



Cada mg/ℓ de sulfato de alumínio, diminui a alcalinidade de 0,45 mg/ℓ e produz 0,44 mg/ℓ de CO<sub>2</sub>. Esta produção é muitas vezes, indesejável porque aumenta a corrosividade da água.

Certas águas naturais, apresentam uma concentração baixa de alcalinidade que é insuficiente para reagir com o sulfato de alumínio. Nestes casos, torna-se necessária a adição ou de cal (na forma de hidróxido de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>) ou de carbonato de sódio (ou soda) - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

As reações para as dosagens de cal e soda são, respectivamente:



Embora a cal seja mais barata que o bicarbonato de sódio, é preferível a utilização do último porque não aumenta a dureza da água. Contudo, a adição de carbonato de sódio, ou soda, aumenta a concentração de CO<sub>2</sub> na água e, portanto, eleva a sua corrosividade (Ver Eq. 66).

A dosagem de sulfato de alumínio geralmente utilizada em tratamento de água se situa na faixa de 5 a 50 mg/ℓ

mo sulfato de alumínio e a coagulação é realizada na faixa de pH de 5,5 a 8,0.

A interpretação de dosagem com sulfato de alumínio no Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence é feita como se segue (Loewenthal et alii, 1986):

Geralmente se adota um valor pré-fixado de pH dentro da faixa de pH ótima para coagulação e floculação já citada anteriormente. Portanto, muitas vezes, torna-se necessária a adição ou de  $\text{CO}_2$  (para baixar o pH), ou de cal (para elevar o pH) até aquele valor de pH pré-fixado.

A adição de sulfato de alumínio à uma água natural causa a precipitação do sal de alumínio como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  provocando uma abstração do íon oxidrila -  $\text{OH}^-$ . Desta forma, a adição deste coagulante, se comporta como aquela de um ácido forte.

As mudanças nos parâmetros estequiométricos alcalinidade e acidez são dados por:

$$\Delta \text{Alc} = -\text{Al}(\text{OH})_3 \text{ ppt} \pm \text{Subst. ad} \quad (67)$$

$$\Delta \text{Ac} = \text{Al}(\text{OH})_3 \text{ ppt} \pm \text{Subst. ad} \quad (68)$$

onde;

$\Delta$  = mudança;

ad = adicionada;

subst. = substância;

ou seja, a alcalinidade decresce e a acidez aumenta pela mesma quantidade. Isto pode ser verificado não somente no Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence, como também, no Dia-

grama tipo "Deffeye" dependendo do valor de pH pré-fixado . Em ambos, deve-se traçar as condições iniciais da água, com relação ao pH e alcalinidade e obter, desta forma, a acidez mineral, ou seja, o valor da ordenada do Ponto-1.

Após a adição de sulfato de alumínio e a substância necessária para atingir o pH ótimo para a coagulação, traça-se uma linha a  $45^{\circ}$  do eixo obtido no Ponto-1. Quando esta linha interceptar o valor pré-fixado de pH, obtêm-se os valores finais da alcalinidade e acidez durante a coagulação e floculação, ou seja, o Ponto-2.

A dosagem da substância adicionada é obtida a partir da diferença entre os valores final e inicial, tanto da alcalinidade quanto da acidez.

Quanto à mudança de, por exemplo, a acidez devido a precipitação do hidróxido de alumínio -  $Al(OH)_3$ , é determinada a partir da dosagem adotada do sulfato de alumínio - alum, como se segue:

$$\text{mmol/l de alum} = \text{mg/l de alum}_{ad} / PM_{(alum)} = X \quad (69)$$

ou seja,

$$\text{mmol/l } Al(OH)_3 \text{ ppt} = X \quad (70)$$

$$\text{mmol/l } OH^- \text{ ppt} = 3X \quad (71)$$

$$\text{acidez ppt como } Al(OH)_3 = 3 \times 50X = 150X \text{ mg/l } CaCO_3 \quad (72)$$

O valor final associado de alcalinidade é dado pelo valor da ordenada de alcalinidade do Ponto-2.

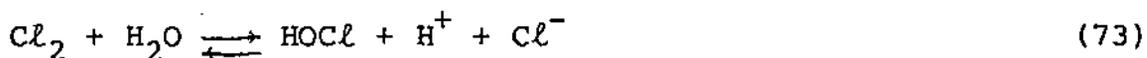
## 2.9 - Desinfecção pelo Cloro: Teoria Química e Interpretação nos Diagramas MCL e Tipo "Deffeye"

Como já foi mencionado no Capítulo 1 deste trabalho, o objetivo geral da desinfecção de águas para abastecimento é o de destruir organismos patogênicos a fim de evitar a proliferação de doenças de veiculação hídrica.

A inativação e destruição destes microrganismos é feita geralmente por meio de desinfetantes tais como o cloro e seus derivados ou compostos.

Neste item, será descrita resumidamente, a teoria química da desinfecção pelo cloro gasoso e a sua interpretação nos Diagramas Modificado de Caldwell-Lawrence e tipo "Deffeye" ou de pH x Alcalinidade x Acidez.

O cloro gasoso é solúvel na água e hidrolisa rapidamente para forma o ácido hipocloroso - HOCl, segundo a reação:



A hidrólise se processa totalmente para valores de pH e das concentrações normalmente encontradas em operações de tratamento de águas naturais.

Por sua vez, o ácido hipocloroso - HOCl, ioniza de acordo com a seguinte equação:



A química do sistema de ácido fraco monoprótico HOCl em solução aquosa, ou seja, o sistema HOCl + H<sub>2</sub>O e sua in-

terpretação no Diagrama pH x  $-\log$  |espécies|, foi extensivamente estudada por Cavalcanti et alii (1982). Isto foi feito tendo em vista que o ácido hipocloroso - HOCl, é considerado como o agente desinfetante mais eficiente.

As equações mostradas a seguir são decorrentes deste estudo, a saber:

As equações de equilíbrio do sistema HOCl + H<sub>2</sub>O desprezando se o efeito da atividade das espécies e a partir das Eqs. (1 e 74), são dadas por:

$$K_a = \frac{|H^+| |OCl^-|}{|HOCl|} \quad (75)$$

$$K_w = |H^+| |OH^-| \quad (76)$$

onde;

$K_a$  = constante de dissociação do sistema ácido hipocloroso =  $2,7 \times 10^{-8}$  a 25°C;

$K_w$  = constante de ionização da água =  $10^{-14}$  a 25°C.

A expressão de balanço de massa das espécies deste sistema é definida também como sendo o "residual livre", a saber:

$$C_{T_a} = |HOCl| + |OCl^-| \quad (77)$$

Quando o residual livre é conhecido e o pH é medido, todas as concentrações das espécies do sistema HOCl + H<sub>2</sub>O podem ser obtidas. Para tal finalidade, utiliza-se o Diagrama pH x  $\log$  |espécies| ilustrado pela Fig. 6.

A observação detalhada da Eq. (77) mostra que no seu lado direito, há presença do ion hidrogênio - H<sup>+</sup>. Isto sig-

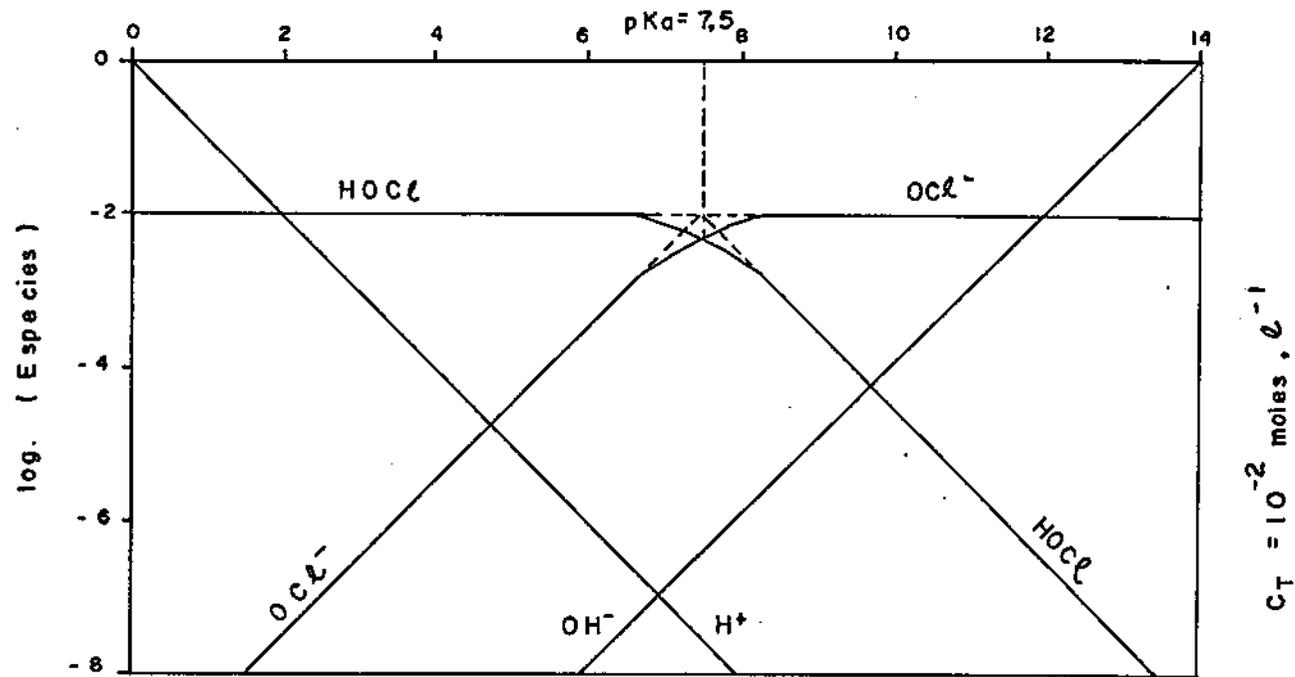


FIG.6 = " A DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DAS ESPECIES DO SISTEMA  $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}$  PARA  $C_T = 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\text{pKa} = 7,5$  A  $25^\circ\text{C}$ ." ( REF. CAVALCANTI et alii, 1982 )

nifica que esta reação é dependente do pH. Quanto maior for o pH, maior será a velocidade de reação.

Foi observado, na prática, que o ácido hipocloroso - HOCl, tem maior poder bactericida do que o íon hipoclorito- OCl<sup>-</sup> (já que este tem, semelhantemente à bactéria, uma carga negativa), quando o pH é em torno de 7,0 (Neste caso, cerca de 75% do cloro residual livre está na forma de HOCl).

Cavalcanti et alii (1982), analisando esta informação, aplicou as seguintes equações para determinar a fração de residual livre presente como íon hipoclorito e como função da concentração do íon H<sup>+</sup>, ou seja:

Definindo-se F como sendo a fração da seguinte equação:

$$F = \frac{|\text{OCl}^-|}{C_{T_a}} \quad (78)$$

Substituindo-se o valor de C<sub>T<sub>a</sub></sub> dado pela Eq. (77), vem que:

$$F = \frac{|\text{OCl}^-|}{|\text{HOCl}| + |\text{OCl}^-|} \quad (79)$$

A partir da Eq. (75), obtém-se:

$$\frac{|\text{HOCl}|}{|\text{OCl}^-|} = \frac{|\text{H}^+|}{K_a} \quad (80)$$

Dividindo-se, a Eq. (79) por  $|\text{OCl}^-|$  e substituindo-se pela

Eq. (80), vem que:

$$F = \frac{1}{1 + \frac{|\text{H}^+|}{K_a}} \quad (81)$$

Ou seja, a partir da definição de pH (Eq. 8) e substituindo se na Eq. (81), obtém-se a expressão de F, a saber:

$$F = \frac{1}{1 + 10^{-\text{pH}}/K_a} \quad (82)$$

Portanto, conhecendo-se o pH é possível se determinar

a fração do íon hipoclorito e do ácido hipocloroso presentes no residual livre. Por exemplo, para um pH de 7,0, o residual livre possui 21% de  $OCl^-$  e 79% de  $HOCl$ .

Em águas naturais, que indicam a presença de matéria orgânica, amônia e compostos amoniacais, quando submetidas à cloração, ocorrem reações secundárias. Entre estas, as mais importantes são: (i) as que levam à formação de cloretos inativos (aumentam o teor de cloretos da água) e (ii) as que causam a formação de cloraminas (compostos clorados ativos).

O cloro, sob a forma de cloraminas, é denominado de cloro residual combinado. Quando ele entra em contato com este tipo de água, segundo a Eq. (73), sob a forma de ácido hipocloroso, combina-se com a amônia -  $NH_3$  presente, para formar as cloraminas. Estas podem se apresentar nas formas de monocloramina -  $NH_2Cl$ , dicloramina -  $NHCl_2$  e tricloramina ou tricloreto de nitrogênio -  $NCl_3$  de acordo com as reações, a saber:



As cloraminas têm poder bactericida, mas para obter o mesmo efeito desinfetante, exigem um residual quase 10 vezes maior que o de cloro livre. Estas atuando como desinfetante têm ação lenta e sua formação está condicionada ao pH. A monocloramina predomina em níveis de pH elevado, e em pH baixo, verifica-se maior teor de dicloramina. A dicloramina

é muito mais ativa (maior efeito bactericida), do que a monoclорamina, enquanto que, a tricloramina não apresenta virtualmente efeito desinfetante. Em níveis de pH mais baixo as reações com as cloraminas ocorrem mais rapidamente devido a elevada concentração de ácido hipocloroso -  $\text{HOCl}$  não dissociado.

Com a adição de cloro em águas com teor de nitrogênio amoniacal poderão ocorrer reações que dependerão da relação entre a dosagem de cloro e nitrogênio amoniacal presente, da temperatura, do pH e do tempo de contato para efetivação dessas reações. Verifica-se, entretanto, que a princípio o cloro residual aumenta com o aumento da dosagem de cloro até atingir um máximo, para em seguida, diminuir até um mínimo. A partir daí, começa novamente a aumentar. Nesse ponto, para cada aumento na dosagem de cloro corresponde igualmente o aumento do cloro residual livre, conforme está representado na Fig. 7. O ponto de inflexão da curva é chamado de "Break Point".

Observando o comportamento do cloro residual, verifica-se, que nos pontos ascendentes e descendentes da curva, antes do ponto de inflexão, o cloro residual é combinado. Ele se torna livre após o ponto de inflexão.

Quando toda a amônia presente na água se combina com o cloro adicionado para formar as cloraminas, o ponto máximo da curva é atingido.

Como as cloraminas são instáveis, após atingirem o ponto máximo da curva, caso mais cloro for adicionado à água,

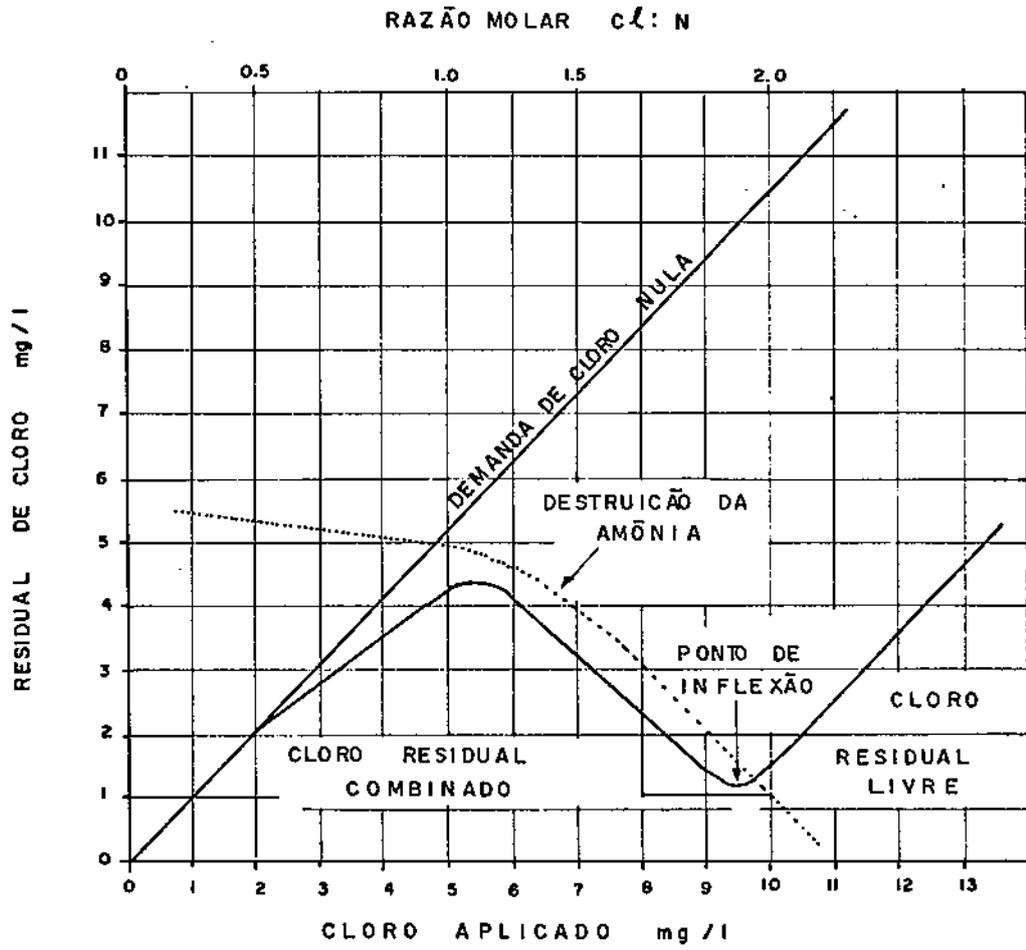


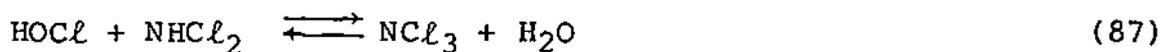
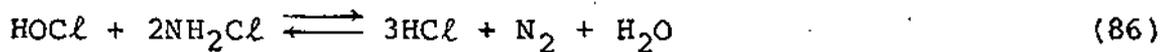
FIG.7 - " CURVA REPRESENTATIVA DO PONTO DE INFLEXÃO ( BREAK POINT ) N = 1 mg / l " ( REF. Engº ANTONIO CARLOS ROSSIN - CETESB , 1976 )

estas são oxidadas e destruídas. Como consequência, ocorre a formação de produtos inertes, tais como, ácido clorídrico- $\text{HCl}$ , nitrogênio- $\text{N}_2$ , etc., as quais estão representadas no ramo descendente da curva (Ver Eqs. 86 e 87).

Após a destruição total das cloraminas, o ponto mínimo de inflexão é atingido.

Caso ainda seja adicionado cloro à água, após o ponto mínimo de inflexão, este aparecerá como residual livre.

As reações de oxidação das cloraminas pelo cloro, são as seguintes:



A interpretação do processo de desinfecção pelo cloro no Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence e principalmente, no Diagrama tipo "Deffeye" está exposta em Loewenthal et alii (1986), como se segue:

A análise é feita ao se considerar uma dosagem de cloro aplicada na unidade de desinfecção, por exemplo,  $\text{Xmg}/\ell$  como  $\text{Cl}_2$ .

A mudança nos parâmetros alcalinidade - Alc e acidez - Ac com a adição de  $\text{Cl}_2$  é dada por:

$$\Delta\text{Alc} = -\text{Cl}_{2\text{ad}} \quad (88)$$

$$\Delta\text{Ac} = \text{Cl}_{2\text{ad}} \quad (89)$$

Segundo estas equações os parâmetros Alc e Ac mudam por quantidades iguais, mas de forma oposta. Nos diagramas

isto é representado por uma linha à  $45^\circ$  para o eixo traçado a partir do ponto de equilíbrio inicial. Onde a linha interceptar um certo valor de pH requerido para uma boa desinfecção (ou seja, um valor pré-fixado de pH), obtém-se os valores finais de alcalinidade e acidez, durante a cloração o que define um novo ponto de equilíbrio.

A determinação da quantidade de, por exemplo, alcali-nidade diminuída pela adição de  $Cl_2$  é feita como segue:

$$\text{mmol/l } Cl_{2ad} = \text{mg/l } Cl_{2ad} / PM_{(Cl_2)} = X/70 = Y \quad (90)$$

$$\text{Alc diminuída pela adição de } Cl_2 = 2 \times Y \times 50 = 100Y \quad (91)$$

Caso seja aplicada dosagem de cal para correção do pH, esta pode ser calculada segundo teoria exposta no Capítulo 3 deste trabalho.

## CAPÍTULO 3

### TEORIA DO ABRANDAMENTO E ESTABILIZAÇÃO DE ÁGUAS NATURAIS

#### 3.1 - Considerações Gerais

Uma água natural é considerada como "estável" quando nem dissolve nem deposita carbonato de cálcio -  $\text{CaCO}_3$ , ou seja, este se encontra em equilíbrio com o íon hidrogênio -  $\text{H}^+$ . Se o pH (que é o parâmetro de medição do íon  $\text{H}^+$ ) é aumentado deste ponto de equilíbrio a água se torna produtora de incrustações e deposita  $\text{CaCO}_3$ . Este é o caso particular de águas duras, objeto da investigação deste trabalho.

A dureza de uma água é proporcional ao conteúdo de sais de cálcio e magnésio, que esta água apresenta. Estes sais, em ordem decrescente de abundância na água são os bicarbonatos -  $\text{HCO}_3^-$ ; sulfatos -  $\text{SO}_4^{2-}$ ; cloretos -  $\text{Cl}^-$  e nitratos -  $\text{NO}_3^-$ .

Geralmente, em águas naturais, a quantidade de cálcio é duas vezes maior que a de magnésio. Logicamente, estes valores se constituem em valores médios que podem ser diferentes em determinados tipos de água.

Outros cátions que causam a dureza na água são: o estrôncio -  $\text{Sr}^{2+}$ ; o ferro -  $\text{Fe}^{2+}$  e o manganês -  $\text{Mn}^{2+}$ . Alumínio e íon férrico são algumas vezes considerados como con-

tribuidores para a dureza da água. Entretanto, seus produtos de solubilidade são tão limitados nos valores de pH de águas naturais, ou seja,  $6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$ , que suas concentrações iônicas são desprezíveis.

Em geral, águas superficiais são mais brandas do que águas subterrâneas.

A dureza da água, reflete a natureza das formações geológicas com as quais ela entra em contato. Isto pode ser explicado da seguinte maneira: quando a água pluvial cai sobre a terra (solo), ela é incapaz (em muitos casos) de dissolver as enormes quantidades de sólidos presentes em muitas águas naturais, quer superficiais, quer subterrâneas. No solo, a sua habilidade de dissolver se deve à eliminação de  $\text{CO}_2$  por meio de ação bacteriana. No caso de água subterrânea, sua percolação no solo permite que ela se torne carregada com  $\text{CO}_2$  (que está em equilíbrio com o ácido carbônico- $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Sob as condições baixas de pH que se desenvolve, certos materiais básicos, "verbi gratia", formações calcáreas, são dissolvidos.

A Fig. 8 mostra a formação de  $\text{CO}_2$  e o modo como este ataca os carbonatos insolúveis do solo e as formações calcáreas a fim de convertê-los em bicarbonatos.

Considerando-se, que a formação calcárea não se constitui apenas de carbonato puro, mas contém impurezas tais como sulfatos, cloretos, silicatos, etc., estes materiais se expõem à ação solvente da água à medida que os carbonatos são dissolvidos. Conseqüentemente, estes materiais também en-

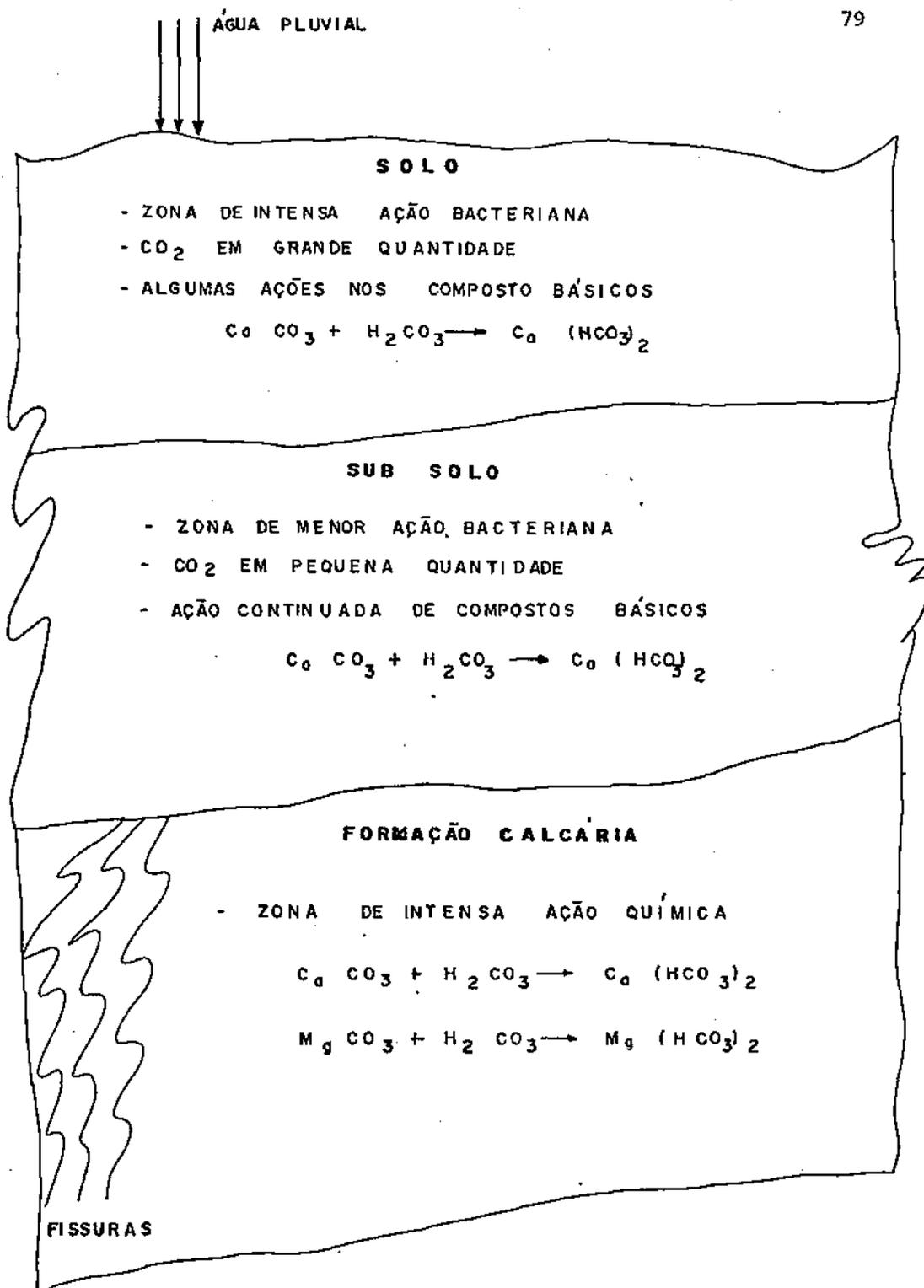


Fig. 8 = "FORMAÇÃO DE CO<sub>2</sub> E A TRANSFORMAÇÃO DE CARBONATOS INSOLÚVEIS EM BICARBONATOS SOLÚVEIS"

tram em solução.

Normalmente, as águas "duras" se originam em áreas onde o solo (superfície do solo), é espesso e existem formações calcáreas. Já no caso de águas "brandas", estas se originam em áreas onde o solo superficial se constitui numa camada fina e pode possuir escassas formações geológicas e, em alguns casos, nenhuma.

As águas duras necessitam de grande quantidade de sabão para formar espuma. Entretanto, o grande problema deste tipo de água é o de produzir incrustações em tubulações de água quente, aquecedores, caldeiras e outras unidades ou equipamentos nos quais se torna necessário aumentar a temperatura da água. Por conseguinte, este tipo de água não é indicado nem para certos processos industriais nem para uso doméstico (quando apresenta concentrações excessivas de espécies causadoras de dureza). A Fig. 9 mostra a diminuição da seção de escoamento de uma tubulação devido a precipitação excessiva de carbonato de cálcio -  $\text{CaCO}_3$ .

Pelo exposto acima, verifica-se, que o assunto é de grande interesse e deve ser encarado com seriedade, não somente sob o aspecto econômico, mas também, sanitário, já que, concentrações elevadas de certas substâncias causadoras de dureza podem apresentar efeito laxativo; por exemplo, o sulfato de magnésio.

A seguir são apresentadas a classificação, a medição e os tipos de dureza, a saber:

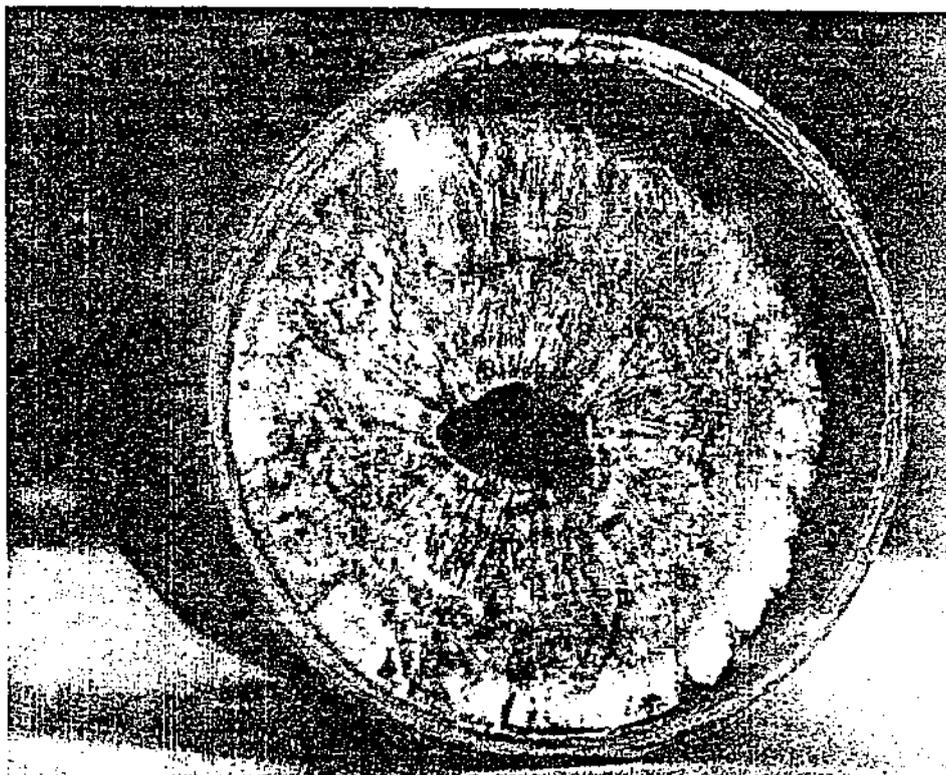


Fig. 9 - Diminuição da seção de escoamento de uma tubulação devido ao excesso de  $\text{CaCO}_3$ . (Ref. Snoeyink & Jenkins, 1980).

i) Classificação da dureza:

Um modo de avaliar a dureza de uma água é classificá-la estabelecendo uma faixa de concentração conhecida dos sais causadores da dureza, como é o caso do carbonato de cálcio (expresso em mg/l como  $\text{CaCO}_3$  ou mg/l  $\text{CaCO}_3$ ).

As águas são classificadas, de um modo geral, em "duras" ou "brandas" dependendo da concentração de cátions metálicos divalentes dissolvidos.

A classificação da dureza para abastecimento de água está sumarizada na tabela abaixo.

FAIXA DE DUREZA (mg/l $\text{CaCO}_3$ )	DESCRIÇÃO
0 - 60	Branda
61 - 120	Moderadamente dura
121 - 180	Dura
> 180	Muito dura

Tabela - Classificação da Dureza das Águas

(Ref. Kunin, 1972).

ii) Medição da dureza:

Em águas naturais terrestres as espécies causadoras de dureza estão virtualmente compreendidas pelos íons de cálcio -  $\text{Ca}^{2+}$  e magnésio -  $\text{Mg}^{2+}$ .

A dureza de uma água é então, dada pela soma das concentrações de cálcio e magnésio.

Neste trabalho, o termo "dureza" se refere sempre à soma das concentrações destas espécies.

A determinação da dureza pode ser feita, em se aplicando a seguinte fórmula:

$$DT = V_t \times N \times 1000/V_a \quad (92)$$

onde;

DT = dureza total ou, simplesmente, dureza, em meq/l;

$V_t$  = volume da substância gasta na titulação da amostra, em ml;

N = normalidade da substância gasta na titulação;

$V_a$  = volume da amostra da água utilizada na titulação, em ml.

Para se expressar a Eq. (92), na escala de concentração de carbonato de cálcio, i.e., mg/l como  $\text{CaCO}_3$  ou mg/l  $\text{CaCO}_3$ , basta apenas multiplicar o lado direito desta equação pelo peso equivalente de  $\text{CaCO}_3$  (50), ou seja,

$$DT = (V_t \times N \times 1000/V_a) \times 50 \quad (93)$$

Uma outra maneira de expressar o resultado da dureza, é classificá-la em grau francês ou em grau alemão. O grau francês ( $^{\circ}f$ ) corresponde a 10 mg de  $\text{CaCO}_3$  por litro, enquanto que, o grau alemão ( $^{\circ}d$ ) corresponde a 10 mg de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) por litro.

A tabela a seguir indica os fatores de conversão de cada forma de interpretação da dureza da água.

Dureza	meq.l <sup>-1</sup>	mg.l <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>	°f	°d
meq.l <sup>-1</sup>	1	50	5	2,8
mg.l <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>	0,02	1	0,1	0,056
°f	0,2	10	1	0,56
°d	0,357	17,85	1,785	1

TABELA - "Conversão de Vários Tipos de Dureza da Água". (Ref.: Kleijn, 1976).

### iii) Tipos de dureza:

Existem dois grupos gerais de dureza, a saber: (a) dureza devido aos íons metálicos presentes em uma água e (b) dureza devido aos ânions associados com os íons metálicos.

Um exemplo típico do caso (a) a dureza de cálcio e magnésio.

A dureza total - DT, está dividida em dureza de carbonato (ou dureza temporária) - DC, e dureza de não carbonato (ou dureza permanente) - DNC.

A dureza total consiste, portanto, na soma das durezas de carbonato e de não carbonato, ou seja,

$$DT = DC + DNC \quad (94)$$

Em se considerando que esta é a principal classificação da dureza, é conveniente tecer algumas considerações acerca dela, ou seja:

- (a) A dureza de carbonato - DC, é a dureza que é quimicamente equivalente às alcalinidades de bicarbonato e carbo-

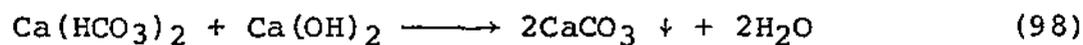
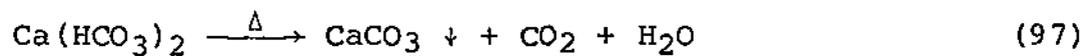
nato presentes na água. Quando a alcalinidade de uma água é menor que a dureza total, então a dureza de carbonato é igual à soma destas alcalinidades, ou seja:

$$DC = \text{Alc } \text{HCO}_3^- + \text{Alc } \text{CO}_3^{2-} = \text{Alc } (\text{mg}/\ell \text{ CaCO}_3) \quad (95)$$

Quando a alcalinidade é maior ou igual à dureza total, então:

$$DC = DT (\text{mg}/\ell \text{ CaCO}_3) \quad (96)$$

Este tipo de dureza é também denominado de dureza temporária porque pode facilmente ser removido da água por (i) simples aquecimento e (ii) pela adição de hidróxido de cálcio -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . As equações seguintes são aplicadas para este caso (Azevedo Netto, 1966):



onde;

$\Delta$  = aquecimento;

$\downarrow$  = precipitação.

Como se pode observar na Eq. (97), por aquecimento, o bicarbonato de cálcio -  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , foi transformado em carbonato de cálcio -  $\text{CaCO}_3$ . Nesta forma, o cálcio precipita devido a insolubilidade do  $\text{CaCO}_3$ . Quando o cálcio se encontrava na forma de  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , estava dissolvido na água e, portanto, não tinha condições de precipitar. Em outras palavras, pode-se dizer que o cálcio presente numa água, em forma de bicarbonato, quando sub

metido ao aquecimento, pode se transformar em carbonato que precipita, com produção de dióxido de carbono -  $\text{CO}_2$  e água -  $\text{H}_2\text{O}$  .

Outro modo de efetuar a precipitação do cálcio dissolvido é pela adição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , como se observa na Eq. (98).

- (b) A dureza de não carbonato - DNC, é a dureza devida a sulfatos, cloretos e nitratos de cálcio e magnésio. Trata-se, portanto, da quantidade de dureza que está em excesso na dureza de carbonato. Este tipo de dureza tem a denominação de "permanente" porque não pode ser removida nem por aquecimento nem por precipitação através de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Esta dureza é definida por:

$$\text{DNC} = \text{DT} - \text{DC} \quad (99)$$

Um meio de precipitar o cálcio quando associado à DNC é através da adição de carbonato de sódio -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , conforme está descrito no item seguinte deste Capítulo.

### 3.2 - Processos de Abrandamento da Água

Como foi visto anteriormente, águas contendo uma dureza apreciável não são adequados nem para certos usos industriais nem para uso doméstico. Tais águas necessitam de "abrandamento", ou seja, as concentrações das espécies de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , devem ser reduzidas para níveis aceitáveis. No caso de uso para indústrias, o nível aceitável dependerá do processo industrial em particular. Entretanto, no caso de

uso doméstico é aconselhável uma dureza de menos de 120mg/l  $\text{CaCO}_3$ . Além disso, após o processo de abrandamento a água deve ser "estabilizada" (ou seja, nem deve precipitar nem dissolver  $\text{CaCO}_3$ ). Isto deve ser feito a fim de evitar agressividade, corrosão e precipitação excessiva após abrandamento.

O abrandamento de uma água, consiste em reduzir a dureza através de processos utilizando-se produtos químicos, que por meio de reações, eliminam partes dos íons metálicos causadores da dureza, transformando a água dura em água branda.

A seguir são descritos sumariamente alguns processos de abrandamento, a saber:

i) Processo cal-soda simples

A cal (óxido de cálcio -  $\text{CaO}$ ), quando em contato com a água -  $\text{H}_2\text{O}$ , forma o hidróxido de cálcio -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ou seja, a partir da reação:



onde;

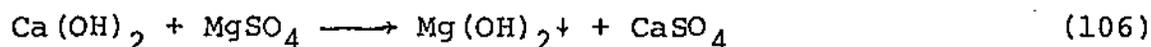
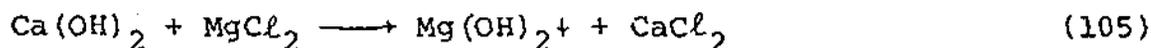
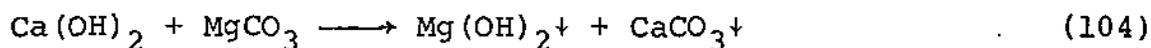
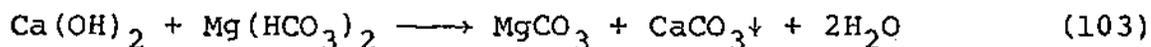
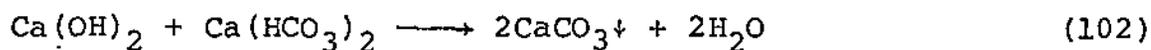
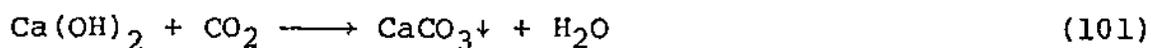
$\longrightarrow$  indica o sentido da reação.

O hidróxido de cálcio, serve para reduzir a dureza de carbonato - DC e para substituir os sais de cálcio -  $\text{Ca}^{2+}$  pelos de magnésio -  $\text{Mg}^{2+}$  com a elevação do pH.

A barrilha ou soda, ou seja, o carbonato de sódio -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , age sobre a dureza de não carbonato - DNC, dos sais

de  $\text{Ca}^{2+}$ , reduzindo este tipo de dureza através de troca iônica do carbonato -  $\text{CO}_3^{2-}$  pelo sulfato -  $\text{SO}_4^{2-}$ , cloreto -  $\text{Cl}^-$  e nitrato -  $\text{NO}_3^-$ .

As reações decorrentes de adição de cal, ou seja, do hidróxido de cálcio, em águas naturais contendo sais de cálcio e magnésio são as seguintes (AWWA, 1964):



Normalmente, com a adição do  $\text{Ca(OH)}_2$ , numa água destinada ao abrandamento, todas as reações apresentadas acima acontecem quase simultaneamente.

Pela Eq. (101), verifica-se a eliminação de dióxido de carbono -  $\text{CO}_2$ , com a precipitação de  $\text{CaCO}_3$ , e produção de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta reação está sendo apresentada apenas para mostrar que o  $\text{CO}_2$  da água consome também o  $\text{Ca(OH)}_2$ .

A Eq. (102) mostra a reação do  $\text{Ca(OH)}_2$  adicionado com o  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  existente na água, provocando a precipitação do  $\text{Ca}^{2+}$ , sob a forma de  $\text{CaCO}_3$  e produção de  $\text{H}_2\text{O}$ .

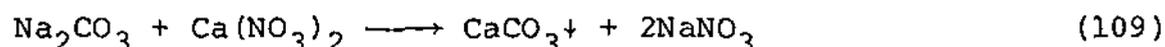
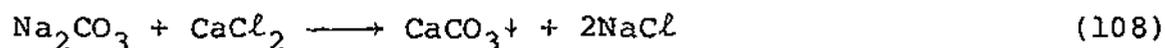
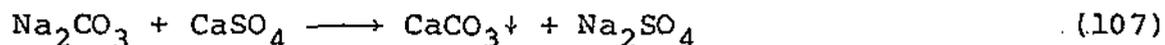
Na Eq. (103), observa-se a reação do  $\text{Ca(OH)}_2$  com o  $\text{Mg(HCO}_3)_2$ , produzindo  $\text{MgCO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , e conseqüentemente a precipitação de  $\text{CaCO}_3$ .

Já a análise da Eq. (104) mostra que com a adição de  $\text{Ca(OH)}_2$  na água, este reage com o  $\text{MgCO}_3$ , pertinente à água investigada e aquela formada pela Eq. (103), causando a precipitação do  $\text{Mg}^{2+}$  e do  $\text{Ca}^{2+}$  nas formas de  $\text{Mg(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ , respectivamente.

A observação da Eq. (105), mostra que a reação do  $\text{Ca(OH)}_2$  com o cloreto de magnésio -  $\text{MgCl}_2$ , produz  $\text{Mg(OH)}_2$ , que precipita e cloreto de cálcio -  $\text{CaCl}_2$ , que fica dissolvido.

Pode-se verificar na Eq. (106) a reação de  $\text{Ca(OH)}_2$  com o sulfato de magnésio -  $\text{MgSO}_4$ , causando a precipitação de  $\text{Mg(OH)}_2$  e a produção de sulfato de cálcio -  $\text{CaSO}_4$ .

As reações que acontecem quando se adiciona na água sob estudo a soda, ou seja,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , são dadas por (Azevedo Netto, 1966):



As reações apresentadas acima acontecem quase que si multaneamente. A descrição sumária destas reações é feita como se segue:

A observação da Eq. (107) mostra que o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  além de reagir com  $\text{CaSO}_4$  da água sob investigação, também reage com aquele produzido pela Eq. (106). Esta reação provoca tanto a precipitação da  $\text{Ca}^{2+}$  na forma de  $\text{CaCO}_3$  bem como produz sulfato de sódio,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Na Eq. (108), o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , reage com o cloreto de cálcio -  $\text{CaCl}_2$ , inclusive com aquele formado pela Eq. (105), causando a precipitação do  $\text{CaCO}_3$  e a produção de cloreto de sódio -  $\text{NaCl}$ .

A Eq. (109), por sua vez, apresenta a reação do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  com nitrato de cálcio -  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , provocando a precipitação do  $\text{CaCO}_3$  e a introdução de nitrato de sódio -  $\text{NaNO}_3$ , na água sob investigação.

Em abrandamento de água deve-se considerar que a melhor precipitação de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  acontece em valores de pH na faixa de 10 a 11 (Ver itens seguintes deste Capítulo).

#### ii) Tratamento com excesso de cal:

A dureza de carbonato associada com o íon cálcio -  $\text{Ca}^{2+}$ , pode ser efetivamente removida para um nível inferior ao produto de solubilidade de  $\text{CaCO}_3$  por meio da adição de cal, segundo a Eq. (102). Entretanto, em água contendo uma concentração elevada de magnésio  $\text{Mg}^{2+}$ , é mister que se aplique um tratamento com excesso de cal a fim de que ocorra a precipitação deste íon (Ver Eqs. (104 a 106), para pH de águas naturais, i.e.,  $6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$ ). Na prática, este processo é aplicado para reduzir o magnésio para cerca de 10 mg/l como  $\text{CaCO}_3$  (ou 10 mg/l  $\text{CaCO}_3$ ) ou menos.

A remoção de íons de  $\text{Ca}^{2+}$  é feita, como exposto no processo cal-soda "simples", com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Isto é feito em se considerando que o tratamento com excesso de cal deixa a água com alcalinidade cáustica que deve ser neutralizada. Ce

ralmente, se aplica o abrandamento da água em dois estágios: (a) no primeiro estágio é aplicado o tratamento com excesso de cal e (b) uso da soda para reduzir a dureza de não carbonato. Após estes estágios, a água passa pela mistura, sedimentação e, é estabilizada antes de ser filtrada e clorada. Esta estabilização pode ser feita pela recarbonatação ou outro método que será apresentado no item 3.6 deste Capítulo.

A aplicação deste processo, conduz a resultados bastante eficiente uma vez que pode reduzir a dureza total à cerca de 40 mg/l  $\text{CaCO}_3$ .

### iii) Tratamento fracionado:

O tratamento fracionado essencialmente consiste em duas etapas: (a) o tratamento de uma porção da água bruta por excesso de cal e (b) a neutralização deste excesso na porção tratada misturada àquela da água bruta.

Com este tipo de tratamento pode-se obter qualquer nível desejado de dureza acima de 40 mg/l  $\text{CaCO}_3$ .

Em se considerando que, para o consumidor, níveis de dureza de 80 a 100 mg/l  $\text{CaCO}_3$ , são aceitáveis, conclui-se que o tratamento fracionado é bastante econômico. Entretanto, ele é mais aplicado para águas naturais subterrâneas. Isto se deve ao fato de que para águas superficiais, deve-se levar em conta os problemas de gosto, cor e odor que exigem um tratamento de dois estágios para a vazão total e não apenas uma parte dela.

Às vezes, torna-se necessário a estabilização da água

após o segundo estágio de tratamento antes da filtração.

A Fig. 10 mostra uma Estação de Tratamento de Água Convencional com Tratamento Fracionado usando cal-soda. A observação desta figura mostra que:

$Q_i$  = vazão afluente

$X$  = fração da vazão de passagem;

$XQ$  = vazão fracionada;

$Q - XQ$  = vazão após o primeiro estágio;

$Q_e$  = vazão efluente.

A fração da vazão de passagem pode ser calculada, para qualquer nível de  $Mg^{2+}$  em se utilizando a seguinte fórmula:

$$X = \frac{Mg_{(f)}^{2+} - Mg_{(l)}^{2+}}{Mg_{(b)}^{2+} - Mg_{(l)}^{2+}} \quad (110)$$

onde;

$Mg_{(f)}^{2+}$  =  $Mg^{2+}$  da água tratada;

$Mg_{(l)}^{2+}$  =  $Mg^{2+}$  da vazão efluente do 1º estágio após adição da cal;

$Mg_{(b)}^{2+}$  =  $Mg^{2+}$  da água bruta.

O uso deste tipo de tratamento permite a obtenção dos seguintes dados finais da água tratada:

dureza total .....	80 a 100 mg/l $CaCO_3$
$Ca^{2+}$ para uma boa operação .....	30 a 40 mg/l $CaCO_3$
$Mg^{2+}$ máximo permissível .....	50 mg/l $CaCO_3$

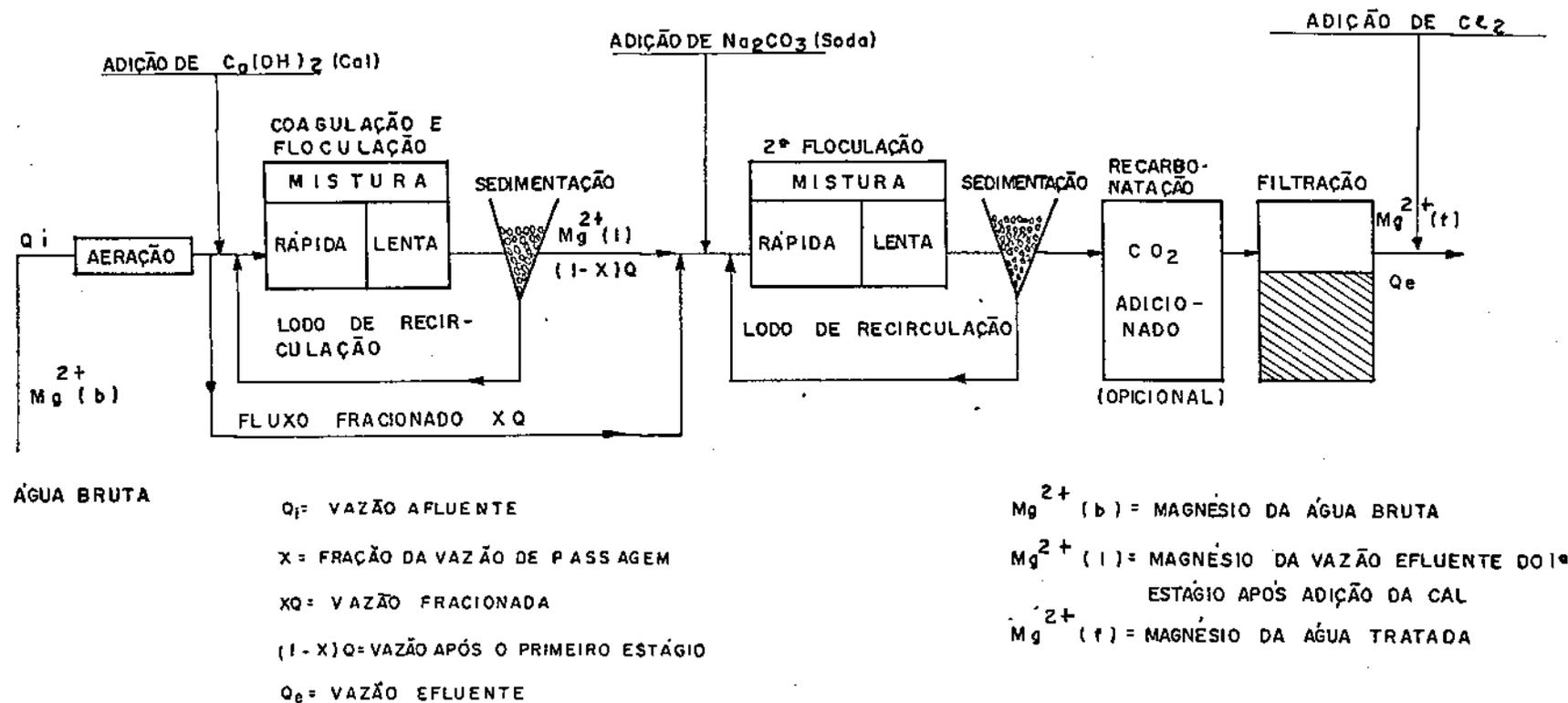


FIG. 10 - "DIAGRAMA DE FLUXO PARA UMA ETA TÍPICA PARA ABRANDAMENTO COM CAL - SODA E TRATAMENTO FRACIONADO"  
 (REF. CLEASBY & DILLINGHAM, 1966)

iv) Abrandamento parcial em ETAs convencionais com coagulação química:

No caso particular de águas superficiais, cujo manancial seja, por exemplo, um rio poluído e com elevada turbidez, é possível se adotar um sistema de tratamento flexível a fim de atender às variações de qualidade da água. A ETA deve possuir um grande número de unidades cobertas e a céu aberto onde é feita uma grande variedade de dosagem química. Trata-se de um tratamento bastante caro, mas eficaz. Ele consiste, essencialmente, de um abrandamento parcial feito após a coagulação química. Esta é feita com um coagulante, preferencialmente, o sulfato de alumínio -  $Al_2(SO_4)_3$ . O resultado observado é uma remoção mais eficiente dos precipitados de dureza formados no abrandamento com cal-soda. A Fig. 11 ilustra este tipo de tratamento.

Os três tipos de tratamento supra mencionados são, na prática, bastante difíceis de serem controlados. Isto se deve principalmente, à interpretação das diversas equações em termos de quantificação exata das dosagens químicas e de ajustamento de certos parâmetros, tais como pH, alcalinidade,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  para problemas de agressividade, precipitação excessiva de  $CaCO_3$ , etc.

v) Abrandamento por trocadores de íons

O processo de troca de íons é usado para o abrandamento da água quando se deseja remover impurezas específicas e recuperar certas substâncias químicas de custo elevado e

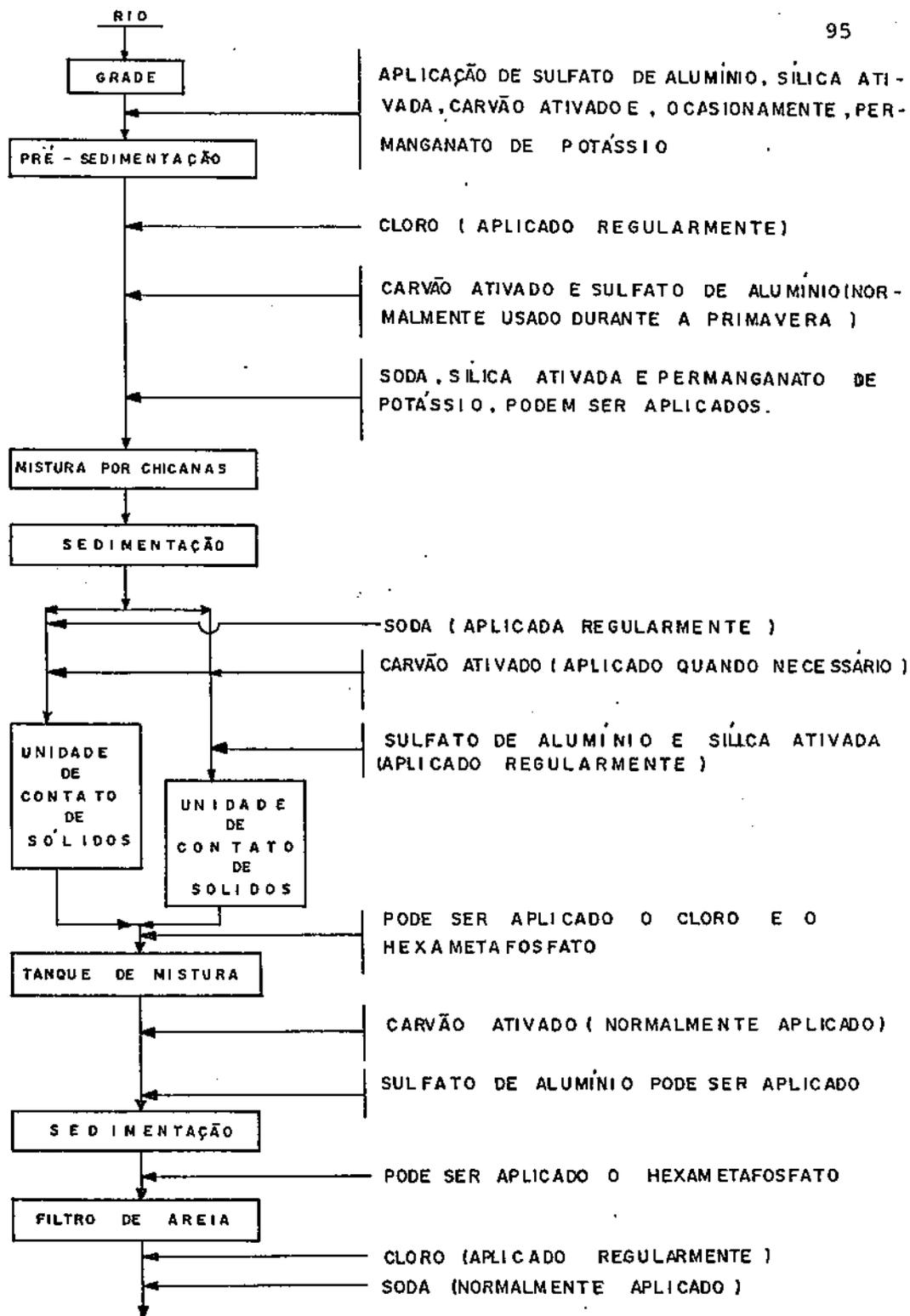


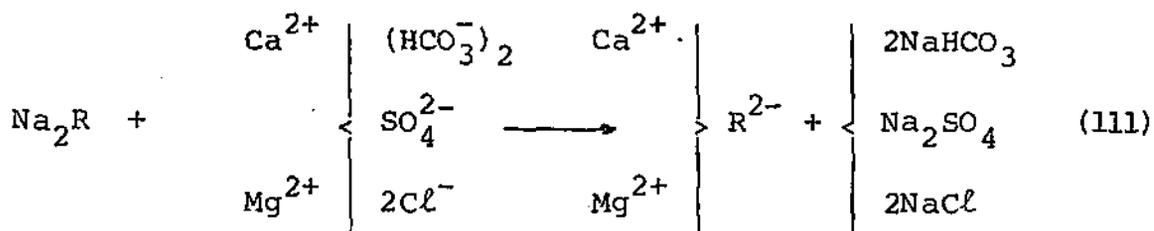
Fig. II - " ABRANDAMENTO PARCIAL EM ETAs CONVENCIONAIS COM COAGULAÇÃO QUÍMICA."

( REF. CLARK, VIESSMAN JR. AND HAMMER, 1971 )

valiosas. Este processo também é empregado para o caso específico de desmineralização de uma água a fim de ser utilizada para propósitos industriais ou em certo tipo de pesquisa em laboratório (por exemplo, águas deionizadas).

No abrandamento por trocadores de cátions, os elementos  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , que causam a dureza quando associados a bicarbonatos, sulfatos e cloretos, são removidos e substituídos por sódio -  $\text{Na}^+$ , pelo uso de uma resina catiônica.

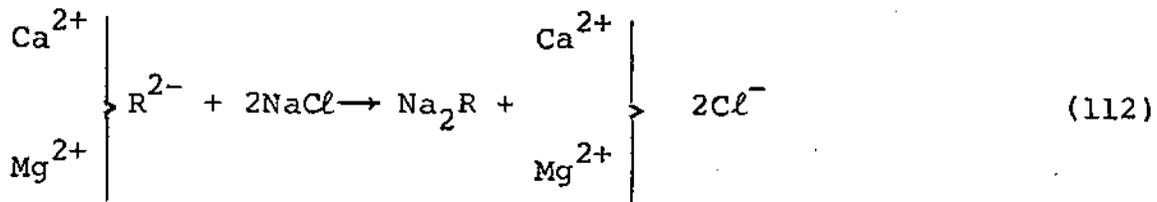
As reações de troca iônica para abrandamento podem ser expressas como se segue (AWWA, 1964):



onde;

"R" indica a resina de troca iônica.

A etapa seguinte deste tratamento é feita quando há diminuição da eficiência da troca iônica pela resina. Neste caso, a unidade é submetida a uma lavagem com uma solução de cloreto de sódio (salmoura) -  $\text{NaCl}$ . Este sal univalente tem a propriedade de remover o resto de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , que se encontra na forma de cloretos solúveis. Ele apresenta ainda a propriedade de restaurar a resina gasta para sua condição original de sódio. Após o devido enxaguamento, a fim de retirar sais indesejáveis, o leito de troca de íons é novamente colocado em operação. A reação específica de regeneração para este caso é dada por (AWWA, 1964):



Os conjuntos para trocadores de íons, podem ser filtros por gravidade ou por pressão. A vazão geralmente empregada e que escoar através do filtro é da ordem de 2500  $\ell/\text{m}^2$ . min.

O processo de troca de íons produz água com dureza zero, levando-se em consideração que, na prática, não se necessita de água com tal característica, é conveniente abrandar apenas uma parte das águas que passam pela ETA. A Fig. 12 mostra um fluxograma de funcionamento de um trocador de íons.

Dentre os processos aqui descritos o que se aplica melhor para a ETA de Gravatã, sob investigação, é o abrandamento pelo processo cal-soda.

A utilização deste processo requer que seja considerada, concomitantemente, a viabilidade de seus aspectos técnicos e econômicos, ou seja, as dosagens químicas a serem aplicadas não devem ser excessivas nem dispendiosas. Para tal finalidade, no item seguinte deste Capítulo são apresentados os procedimentos a serem adotados via a utilização de gráfico, em particular, o Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence.

Estes procedimentos têm por base a teoria da Química de Água para Sistemas Carbonatados de Loewenthal & Marais (1976), apresentada tanto no Capítulo 2 quanto nos itens sub

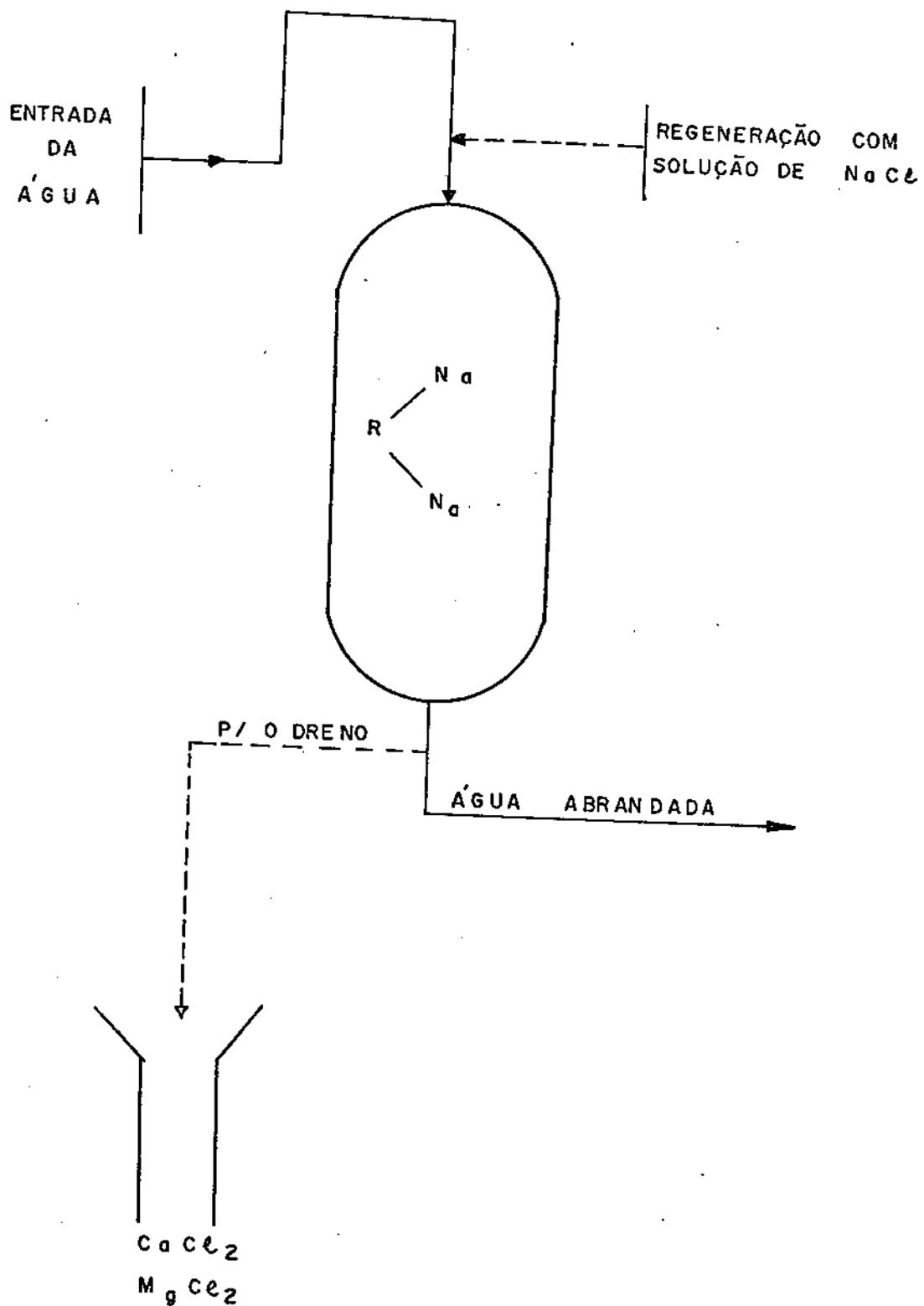


FIG. 12 = " FLUXOGRAMA DE UM TROCADOR DE ÍONS "

( Ref. SANTOS FILHO, D.F. dos, 1985 )

sequentes deste Capítulo.

Com vistas à verificação desta teoria na prática, foi realizada uma simulação de abrandamento no aparelho denominado "Jar Test". (Ensaio de Jarros).

As considerações teóricas e práticas pertinentes a esta aplicação, estão descritas nos Capítulos 2 e 4, respectivamente.

### 3.3 - Aplicação do Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence para Fins de Abrandamento

O Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence foi introduzido no Capítulo 2 onde, foi visto, resumidamente, o seu uso para problemas de estabilização de águas naturais de baixa força iônica e para o equilíbrio entre o  $\text{CO}_2$  do ar e as espécies carbonatadas destas águas.

No caso em particular do uso deste diagrama para cálculos visando o "abrandamento" de uma água, deve-se sempre considerá-la como sendo "saturada", em relação a carbonato de cálcio -  $\text{CaCO}_3$ . Em outras palavras, em todos os cálculos de dosagens para abrandamento da água deve-se considerar como relevante, somente o estado final saturado que a água atinge, depois de algum tempo.

Um diagrama formatado direcional (que é sempre mostrado no rodapé à esquerda do Diagrama MCL), dá a direção que um ponto representativo de uma água saturada no diagrama de condicionamento, ou seja, no Diagrama MCL, ele se mo-

ve como resultado de uma dosagem química específica. O diagrama direcional pode ser visto na Fig. 5 e está melhor ilustrado na Fig. 13. Este diagrama tem a utilidade de ajustar uma água de um estado saturado para um outro, que é denominado de "novo ponto de equilíbrio saturado". Como se pode observar na figura, a posição deste novo ponto de equilíbrio em relação ao ponto inicial de equilíbrio, é descrito por meio de um vetor, cuja magnitude e direção são funções da massa e do tipo de substância adicionada, ou seja, da dosagem química.

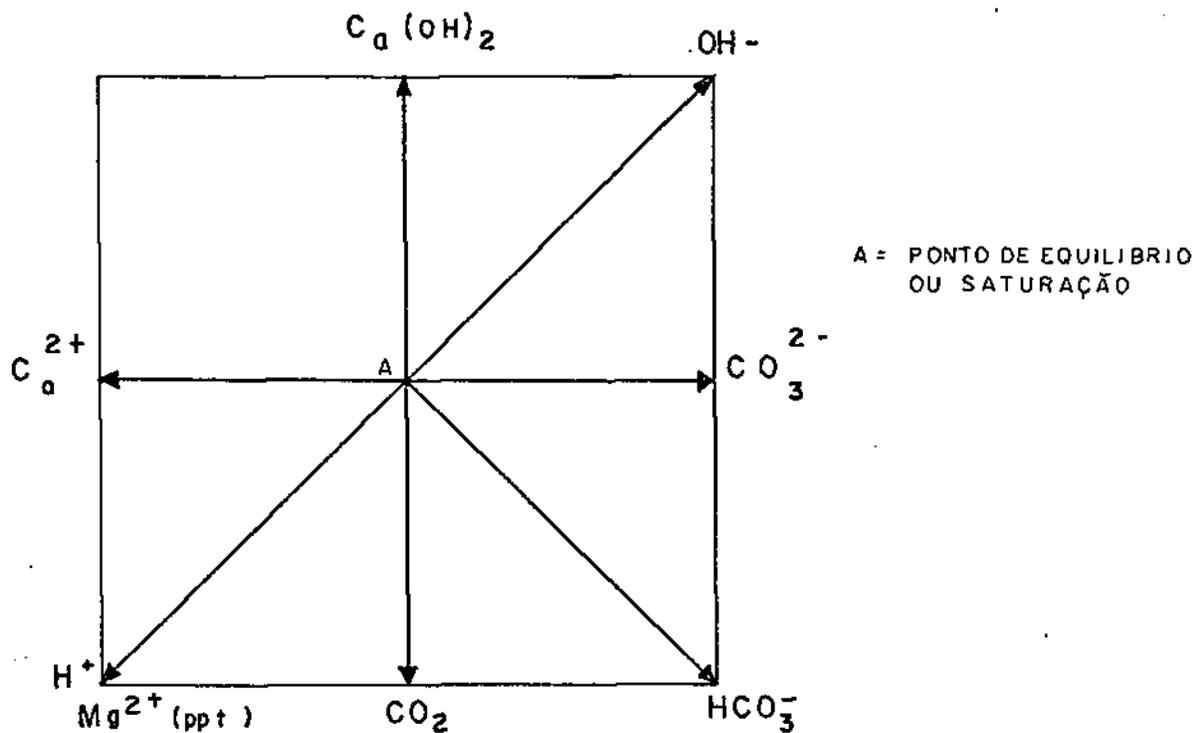


FIG. 13 - " DIAGRAMA FORMATADO DIRECIONAL  
( REF. LOEWENTHAL & MARAIS , 1976 )

Sete casos são considerados para a utilização deste diagrama, a saber (Loewenthal & Marais, 1976):

(1) Adição de  $\text{Ca}^{2+}$  a uma água saturada

Esta adição provoca uma supersaturação com precipitação de  $\text{CaCO}_3$ . Eventualmente a água atinge um novo estado de equilíbrio.

Com a perda de  $\text{CO}_3^{2-}$  quando ocorre a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  a acidez da água não muda. Entretanto, com relação ao eixo de  $C_2 = (\text{Alc} - \text{Ca}^{2+})$ , observa-se que:

$$\text{Ca}_{\text{ad}}^{2+} = \Delta \text{Ca}^{2+} - \Delta \text{Alc} = \Delta (\text{Ca}^{2+} - \text{Alc}) = - \Delta C_2 \quad (113)$$

A Eq. (113) significa que, com a adição de cálcio a uma água, o ponto de saturação desta água no Diagrama MCL, se move horizontalmente para a esquerda à uma distância igual à concentração adicionada de cálcio.

(2) Adição de  $\text{CO}_3^{2-}$

A adição de carbonato -  $\text{CO}_3^{2-}$ , à uma água saturada provoca supersaturação e, conseqüentemente, precipitação de  $\text{CaCO}_3$ .

A acidez não muda, ou seja,  $\Delta \text{Ac} = 0$  e  $- \Delta C_1 = 0$ .

A equação de balanço de massa a partir da adição de  $\text{CO}_3^{2-}$  e em seguida uma precipitação de  $\text{CaCO}_3$  é dada por:

$\text{CO}_{3\text{ad}}^{2-}$  = aumento medido em  $\text{CO}_3^{2-}$  +  $\text{CO}_{3\text{ppt}}^{2-}$  como  $\text{CaCO}_3$ , ou seja:

$$\text{CO}_3^{2-} = \Delta \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_{3\text{ppt}}^{2-} \quad (114)$$

A partir da definição de mudança na alcalinidade da Eq. (42), vem que:

$$\Delta \text{Alc} = \text{CO}_{3\text{ad}}^{2-} \quad (115)$$

ou seja,

$\text{CO}_{3\text{ad}}^{2-}$  = aumento na Alc, assim:

$$\text{CO}_{3\text{ad}}^{2-} = \Delta \text{Alc} + \text{CO}_{3\text{ppt}}^{2-} \quad (116)$$

$$\text{Também, } \text{CO}_{3\text{ppt}}^{2-} = \text{Ca}_{\text{ppt}}^{2+} \quad (117)$$

Portanto,

$$\text{CO}_{3\text{ad}}^{2-} = \Delta \text{Alc} - \text{Ca}_{\text{ppt}}^{2+} = \Delta \text{Alc} - \Delta \text{Ca}^{2+} = \Delta (\text{Alc} - \text{Ca}^{2+}) = \Delta \text{C}_2 \quad (118)$$

O ponto saturado no Diagrama MCL se move para a direita à uma distância igual à concentração de  $\text{CO}_3^{2-}$  adicionada.

### (3) Adição de $\text{CO}_2$

A partir da Eq. (43):

$$\Delta \text{Ac} = \text{CO}_{2\text{ad}} \quad (119)$$

Desta forma, a adição de  $\text{CO}_2$  aumenta a acidez a uma quantidade equivalente, ou seja,

$$\text{CO}_{2\text{ad}} = - \Delta \text{C}_1 \quad (120)$$

Se o  $\text{CO}_2$  é adicionado à uma água, que não está em contato com  $\text{CaCO}_3$ , a alcalinidade não muda, embora o pH diminua provocando a subsaturação. Caso esta água esteja em contato

com  $\text{CaCO}_3$ , este dissolve com o tempo até que a saturação se ja alcançada. Portanto, concentrações iguais de  $\text{Ca}^{2+}$  e de  $\text{CO}_3^{2-}$  dissolvem, ou seja,

$$\Delta \text{Ca}^{2+} = \text{CO}_3^{2-} \text{ dissolvido} = \Delta \text{Alc} \quad (121)$$

isto é,

$$\Delta (\text{Alc} - \text{Ca}^{2+}) = \Delta C_2 = 0 \quad (122)$$

Por conseguinte, o efeito da adição de  $\text{CO}_2$  à uma água saturada em contato com  $\text{CaCO}_3$  sólido, é aquele de mover o ponto que define a água no Diagrama MCL verticalmente para baixo, à uma distância igual à concentração de  $\text{CO}_2$  adicionada.

#### (4) Adição de Cal- $\text{Ca}(\text{OH})_2$

No estudo do abrandamento da água, a adição desta substância tem uma posição relevante. Dois casos são observados, a saber:

(a) Com relação à acidez e de acordo com a Eq. (43):

$$\Delta A_c = -\text{OH}_{\text{ad}}^- \quad (123)$$

ou seja, cada parte de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , diminui a acidez por uma quantidade equivalente. Portanto,

$$\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{ad}} = \text{diminuição equivalente na } A_c = \Delta C_1 \quad (124)$$

(b) Com relação à alcalinidade e a partir da Eq. (42):

$$\Delta \text{Alc} = \text{OH}_{\text{ad}}^- \quad (125)$$

ou seja, concentrações iguais de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$ , são adicionadas. Portanto,

$$\Delta(\text{Alc} - \text{Ca}^{2+}) = \Delta C_2 = 0 \quad (126)$$

Como um resultado da adição de ions oxidrila à água, esta se torna supersaturada e  $\text{CaCO}_3$  precipita com o tempo. Consequentemente,

$$\text{Ca}_{\text{ppt}}^{2+} = \text{CO}_{3\text{ppt}}^{2-} = \text{Alc}_{\text{ppt}} \quad (127)$$

e,

$$\Delta \text{Alc} = \Delta \text{CO}_3^{2-} = \Delta \text{Ca}^{2+} \quad (128)$$

$$\text{ou } \Delta(\text{Alc} - \text{Ca}^{2+}) = \Delta C_2 = 0$$

Assim, esta adição move o ponto que descreve a água saturada no Diagrama MCL verticalmente à uma distância igual à concentração de cal adicionada.

#### (5) Adição de $\text{HCO}_3^-$

Resumidamente, dois casos são observados:

(i) A partir da Eq. (43):

$$\Delta \text{Ac} = \text{HCO}_{3\text{ad}}^- \quad (129)$$

e,

$$\text{HCO}_{3\text{ad}}^- = -\Delta C_1 = \text{aumento na acidez} \quad (130)$$

(ii) A partir da Eq. (42):

$$\Delta \text{Alc} = \text{HCO}_{3\text{ad}}^- \quad (131)$$

e,

$$\text{HCO}_3^-_{\text{ad}} = \Delta(\text{Alc} - \text{Ca}^{2+}) = \Delta C_2 \quad (132)$$

Neste caso, o pH diminui, causando subsaturação e  $\text{CaCO}_3$  dissolve na água até que a saturação seja restabelecida.

No diagrama MCL, esta adição move o ponto A, que descreve o ponto de saturação à  $45^\circ$  para a direita à uma distância equivalente àquela da adição de  $\text{HCO}_3^-$  feita.

#### (6) Adição de Ácido Forte em contato com $\text{CaCO}_3$ sólido

A partir da Eq. (43):

$$\Delta \text{Ac} = \text{H}_{\text{ad}}^+ \quad (133)$$

ou seja,

$$\text{H}_{\text{ad}}^+ = -\Delta C_1 \quad (134)$$

Da Eq. (42) vem que:

$$\Delta \text{Alc} = -\text{H}_{\text{ad}}^+ \quad (135)$$

A alcalinidade diminui, bem como o pH, o que causa uma subsaturação. Assim,  $\text{CaCO}_3$  dissolve na água até que a saturação seja restabelecida, ou seja:

$\text{H}_{\text{ad}}^+$  = diminuição na Alc + aumento na Alc, devido a dissolução de  $\text{CaCO}_3$ ;

isto é,

$$\text{H}_{\text{ad}}^+ = -\Delta \text{Alc} + \text{aumento no } \text{Ca}^{2+} = -\Delta \text{Alc} + \Delta \text{Ca}^{2+} \quad (136)$$

$$\text{H}_{\text{ad}}^+ = \Delta(\text{Ca}^{2+} - \text{Alc}) = -\Delta C_2 \quad (137)$$

No Diagrama MCL, a adição de um ácido forte mineral à uma água saturada move o ponto de equilíbrio à 45° para baixo e a distância equivalente à da concentração de ácido adicionado.

(7) Adição de Base Forte, OH<sup>-</sup>

A partir da Eq. (43):

$$\Delta Ac = -OH_{ad}^- \text{ ou } OH_{ad}^- = \Delta C_1 \quad (138)$$

A partir da Eq. (42):

$$\Delta Alc = OH_{ad}^- \quad (139)$$

A alcalinidade e o pH aumentam, e a água se torna supersaturada e CaCO<sub>3</sub> precipita com o tempo. Portanto:

$$OH_{ad}^- = \Delta Alc - CO_{3ppt}^{2-} \quad (140)$$

Considerando-se também que  $CO_{3ppt}^{2-} = Ca_{ppt}^{2+}$ ,

vem que:

$$OH_{ad}^- = \Delta Alc - Ca_{ppt}^{2+} = \Delta Alc - \Delta Ca^{2+} = \Delta(Alc - Ca^{2+}) = \Delta C_2 \quad (141)$$

A aplicação do diagrama formatado direcional para o cálculo de dosagem química em problemas de abrandamento de água e de pós-estabilização da água abrandada é bastante válida e fornece resultados precisos.

Cabe aqui, apenas considerar os casos onde a água inicial (ou água bruta), não está saturada com relação a carbonato de cálcio.

Dois casos específicos são então considerados, a saber:

- (a) Quando a água é inicialmente supersaturada, estima-se o ponto que representa sua condição de saturação no Diagrama MCL. Isto é feito, ao se considerar e determinar a massa de  $\text{CaCO}_3$  que irá precipitar da água supersaturada sem considerar a adição de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Esta adição só poderá ser feita após o estabelecimento da condição inicial de saturação da água ter sido definida.
- (b) Quando a água é inicialmente subsaturada, a dosagem química para ajustar a água para um estado saturado é calculada, tendo por base o equilíbrio entre as espécies iônicas ou seja, um sistema de fase aquosa única. Após isto, as dosagens são calculadas no Diagrama MCL em se considerando os estados inicial e final da água a ser saturada. A concentração total da substância usada para ajustar a água para sua condição final é dada pela soma de:
- (i) dosagem química necessária, para que a água atinja a saturação levando-se em consideração apenas o equilíbrio da fase iônica única, e
  - (ii) a concentração da substância requerida para ajustar a água a partir da condição saturada conseguida em (i), para certa condição saturada desejada.
- Para tal propósito, usa-se o diagrama formatado direcional apresentado acima.

Antes de se proceder à aplicação do Diagrama MCL, para

abrandamento pelo processo Cal-Soda, a fim de diminuir tanto a dureza de carbonato quanto a permanente é necessário um breve estudo sobre a remoção de íons de magnésio -  $Mg^{2+}$  e sua interpretação neste diagrama, o que é feito no ítem seguinte deste Capítulo.

### 3.4 - Remoção de Magnésio e o Efeito de sua Precipitação no Diagrama MCL

Para fins de abrandamento da água, admite-se que a concentração máxima de Magnésio -  $Mg^{2+}$  é governada pelo produto de solubilidade do hidróxido de magnésio -  $Mg(OH)_2$ . Desta forma, os íons de  $Mg^{2+}$  são removidos pela precipitação de hidróxido de magnésio sólido. Para esta finalidade, deve-se aplicar uma dosagem química de tal ordem que o pH seja elevado para valores de  $pH = 11,0$  ou mais. Geralmente se usa o hidróxido de cálcio -  $Ca(OH)_2$  ou a cal -  $CaO$  (que nas equações químicas aparece na forma de  $Ca(OH)_2$ ), a fim de aumentar a concentração do íon oxidrila -  $OH^-$  e corresponder ao pH requerido para a precipitação de  $Mg(OH)_2$ .

O produto de solubilidade de  $Mg(OH)_2$  em uma água natural de baixa força iônica ( $I \leq 0,1$ ) é definida, à saturação, pela seguinte equação (Loewenthal et alii, 1986):

$$(Mg^{2+})_s (OH^-)^2 = K_{psm} \quad (142)$$

onde;

$K_{psm}$  = constante termodinâmica, que define o produto de solubilidade e que é função da temperatura.

A constante  $K_{psm}$  pode ser determinada, na faixa de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ , pela seguinte equação (Loewenthal & Marais, 1976):

$$pK_{psm} = -\log K_{psm} = 0,0175 T(^{\circ}\text{C}) + 9,97 \quad (143)$$

Aplicando-se a definição de atividade da Eq. (4) na Eq. (143) vem que:

$$\left| \text{Mg}^{2+} \right|_s \left| \text{OH}^{-} \right|^2 = K_{psm}/f_D \cdot f_M^2 = K'_{psm} \quad (144)$$

onde;

$f_M$  e  $f_D$  = coeficientes de atividade de íons monovalente e divalente na escala molar, respectivamente.

$K'_{psm}$  = constante aparente de solubilidade para  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  em se considerando os efeitos de atividade.

Com objetivo de ligar a Eq. (144) com o parâmetro pH, parte-se da equação de dissociação da água, Eq. (3) resolvendo-se para  $\left| \text{H}^{+} \right|$ , ou seja:

$$f_{\text{H}^{+}} \left| \text{H}^{+} \right| = K'_w / \left| \text{OH}^{-} \right| \quad \text{ou} \quad (145)$$

a partir da Eq. (8) vem que:

$$\left| \text{OH}^{-} \right| = K'_w / 10^{-\text{pH}} \quad (146)$$

A substituição da Eq. (146) na Eq. (144) resulta na expressão desejada, ou seja, aquela que relaciona o pH e a concentração saturada de  $\text{Mg}^{2+}$ , a saber:

$$\left| \text{Mg}^{2+} \right|_s = K'_{psm} \cdot 10^{-2\text{pH}} / K_w'^2 \quad (147)$$

ou, para a concentração de  $\text{Mg}^{2+}_s$  na escala de  $\text{CaCO}_3$ :

$$\text{Mg}^{2+}_s = (K'_{psm} \cdot 10^{-2\text{pH}} / K_w'^2) \times 10^5 \quad (148)$$

Assim, para cada valor de pH existe uma concentração máxima limite de  $Mg^{2+}$ , que não pode ser ultrapassada. Em outras palavras, há sempre um valor de pH, que não pode ser ultrapassado sem que ocorra uma precipitação de  $Mg(OH)_2$ .

No Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence existe um "nomograma" obtido por meio de programa computacional. Este programa calcula os valores de pH em se utilizando valores selecionadas de  $Mg^{2+}$  para a solubilidade de  $Mg(OH)_2$ . Isto é feito com base na Eq. (148) e em se considerando a temperatura ( $^{\circ}C$ ) e a força iônica - I da água em particular (Loewenthal & Marais, 1976).

O efeito da precipitação de  $Mg(OH)_2$  de uma água saturada em se aplicando o Diagrama MCL é o seguinte (Loewenthal & Marais, 1976):

Considera-se, inicialmente, que a água saturada está em contato com  $CaCO_3$  e as seguintes mudanças na condição da água são verificadas:

- (a) Cada parte de  $Mg(OH)_2$  precipitado, remove uma certa parte tanto do cátion  $Mg^{2+}$  quanto do ânion  $OH^-$  da solução. Isto pode ser representado pela seguinte expressão:



- (b) A perda de  $OH^-$  da solução na precipitação de  $Mg(OH)_2$ , reduz o pH da água e provoca uma redissolução da concentração de  $CaCO_3$ .

Por conseguinte, há mudança tanto na acidez quanto na alcalinidade da água saturada, a saber:

(b.1) Com relação à acidez e a partir da Eq. (43):

$$\Delta \text{Ac} = - \text{OH}_{\text{ad}}^- = \text{OH}_{\text{ppt}}^- = \text{aumento na acidez} \quad (150)$$

portanto;

$$\text{OH}_{\text{ppt}}^- = - \Delta C_1 \quad (151)$$

(b.2) Com relação à alcalinidade, observa-se que os dois efeitos supra citados, devem ser considerados, ou seja, a precipitação de  $\text{OH}^-$  e a redissolução de  $\text{CaCO}_3$ , respectivamente, a saber:

A partir da Eq. (42):

$$\Delta \text{Alc} = \text{OH}_{\text{ad}}^- \text{ ou } -\text{OH}_{\text{ad}}^- = \text{Alc}_{\text{ppt}} \quad (152)$$

Observa-se também que:

$$\text{Ca}_{\text{d}}^{2+} = \text{CO}_{3\text{d}}^{2-} = \text{Alc}_{\text{d}} \quad (153)$$

onde;

"d" indica concentração dissolvida.

Portanto,

$$\text{Mg}_{\text{ppt}}^{2+} = \text{Alc}_{\text{ppt}} + \{ \text{Ca}_{\text{d}}^{2+} - \text{Alc}_{\text{d}} \} \quad (154)$$

ou seja,

$$\text{Mg}_{\text{ppt}}^{2+} = \Delta \text{Ca}^{2+} - \Delta \text{Alc} = \Delta (\text{Ca}^{2+} - \text{Alc}) = -\Delta C_2 \quad (155)$$

Levando-se em consideração o exposto acima, verifica-se que o efeito da precipitação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  no Diagrama MCL, é similar aquele da adição de  $\text{H}^+$  à uma água em contato com  $\text{CaCO}_3$  sólido. Em outras palavras, o ponto que descreve a sa

turação da água investigada se move para a esquerda e para baixo à 45°.

A precipitação de  $Mg(OH)_2$  continua até que o produto de solubilidade seja novamente satisfeito.

No item seguinte deste Capítulo será descrito, passo à passo, a aplicação no Diagrama MCL do abrandamento pelo processo cal-soda. Nesta aplicação, a teoria acima bem como aquela pertinente ao uso do diagrama formatado direcional se rão de relevante importância à consecução do processo.

### 3.5 - Uso Específico do Diagrama MCL para o Processo Cal-Soda

Anteriormente foi visto a teoria pertinente tanto à remoção de  $Mg^{2+}$  quanto à de  $Ca^{2+}$  (que é feita geralmente pela precipitação de  $CaCO_3$  sólido).

O objetivo deste item, é o de mostrar a interpretação do abrandamento pelo processo cal-soda (ou  $Ca(OH)_2$  e  $Na_2CO_3$ ) a fim de remover, de forma simultânea, os íons de  $Mg^{2+}$  e de  $Ca^{2+}$  de uma água com dureza elevada, por meio do Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence, ou seja, Diagrama MCL.

Os cálculos de dosagem de  $Ca(OH)_2$  e  $Na_2CO_3$  para abrandamento, tornam-se bastante simples em se utilizando o Diagrama MCL. Além do mais, pode-se observar no "diagrama formatado direcional", as mudanças nos estados de equilíbrio com dosagem química. Em outras palavras, este pequeno diagrama fornece uma descrição visual das mudanças químicas que ocorrem tanto no processo de abrandamento de uma água quanto em

sua estabilização (inicial ou final).

Os cálculos de dosagem resultantes da aplicação do Diagrama MCL, são feitos de acordo com as seguintes etapas (Loewenthal et alii, 1986):

- (1) Adota-se, (a) um ajustamento da concentração de  $Mg^{2+}$  para um certo valor final no processo; (b) um valor final da dureza carbonatada (ou seja, um valor final da concentração de  $Ca^{2+}$ ); e (c) um pH de acordo com a concentração final desejada de  $Mg^{2+}$  (após o processo de abrandamento e sedimentação);
- (2) Seleciona-se, inicialmente, para uma determinada força iônica e temperatura ( $^{\circ}C$ ) o Diagrama MCL, mais indicado para o problema em questão;
- (3) Determina-se, os valores iniciais de  $C_2 = (Alc - Ca^{2+})$  e  $Ac = -C_1$  da água bruta. Isto é feito como se segue:

Traça-se no Diagrama MCL, as linhas que representam os valores medidos de pH e alcalinidade. Estas linhas se interceptam em um ponto denominado de "ponto de equilíbrio da fase aquosa única ou equilíbrio iônico", geralmente simbolizado como Ponto-1.

O valor da acidez do Ponto-1 dá a acidez inicial de  $C_2 = (Alc - Ca^{2+})$ ;

- (4) Determina-se, o ponto inicial do estado saturado da água da seguinte forma:

Antes da determinação deste ponto, é conveniente saber qual o estado inicial de saturação da água. No ponto de

equilíbrio iônico ou Ponto-1 o valor de  $\text{Ca}^{2+}$  é dito "saturação", ou  $\text{Ca}_s^{2+}$ . Este valor deve ser comparado com o valor atual (ou inicial ou medido) do  $\text{Ca}^{2+}$  de acordo com o exposto no item 2.6 em (v). Após esta verificação, procede-se a determinação do estado inicial saturado da água que é dado pela interseção das linhas de  $C_2 = (\text{Alc} - \text{Ca}^{2+})$  e  $-C_1 = \text{acidez inicial}$ . Este novo ponto dá, portanto, o estado inicial saturado que a água alcançaria com o tempo. É sempre conveniente listar todos os parâmetros pertinentes a cada ponto determinado;

- (5) Parte-se, agora para a análise da precipitação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  como se segue:

Através da utilização do nomograma  $\text{pH} \times \text{Mg}_s^{2+}$  verifica-se qual o pH que a água apresenta para a concentração inicial de  $\text{Mg}^{2+}$ , ou seja, neste valor em particular de pH, a água está saturada com a quantidade inicial de  $\text{Mg}^{2+}$ . Aumentando-se o pH acima de um certo valor (que, como visto anteriormente, depende do valor final de  $\text{Mg}^{2+}$  a ser obtido), consegue-se a precipitação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Em cada problema em particular, verifica-se a quantidade de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a ser precipitado a partir da seguinte equação:

$$\text{Mg}(\text{OH})_{2\text{ppt}} = \text{Mg}_i^{2+} - \text{Mg}_f^{2+} \quad (156)$$

- (6) Determina-se, o ponto que indica o estado saturado da água após a precipitação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  como se segue:

Verifica-se no Diagrama MCL, a linha que representa o valor de pH no qual a água fica saturada com a concentra

ção final estipulada para o íon  $Mg^{2+}$ .

A precipitação de uma certa quantidade de  $Mg(OH)_2$  provoca uma mudança no valor da ordenada de  $C_2$  da mesma ordem de grandeza (Ver Eq. (155)), ou seja:

$$Mg_{ppt}^{2+} = - \Delta C_2. \text{ Portanto:}$$

$$C_2 = (Alc - Ca^{2+}), \text{ após a precipitação de } Mg(OH)_2$$

e,

$$C_2 = (Alc - Ca^{2+})_i - Mg(OH)_{2ppt} \quad (157)$$

A interseção das linhas do novo valor de  $C_2$  com o pH no qual ocorre a precipitação de  $Mg(OH)_2$  define o ponto do estado saturado após a dosagem de cal e precipitação de  $Mg(OH)_2$ .

É possível também se determinar a condição antes da saturação de  $Mg(OH)_2$  que é dada por uma linha a  $45^\circ$  deste ponto e na linha de  $C_2$  inicial;

- (7) Calcula-se, a dosagem de  $Ca(OH)_2$  para efetuar a precipitação de  $Mg(OH)_2$  da seguinte forma:

Esta dosagem é dada pela soma nas mudanças do parâmetro estequiométrico acidez devido tanto à dosagem quanto à precipitação de  $Mg(OH)_2$ .

Por conseguinte, a mudança na acidez entre o ponto de equilíbrio iônico (Ponto-1) e o ponto de estado saturado, após a dosagem de cal e precipitação de  $Mg(OH)_2$ , resulta em dois efeitos, a saber:

$$\Delta Ac = -Ca(OH)_{2ad} + Mg(OH)_{2ppt} \quad (158)$$

logo,

$$\text{Ca(OH)}_2\text{ad.} = \{ \text{Ac}_i - \text{Ac}_{\text{psf}} \} + \text{Mg(OH)}_2\text{ppt} \quad (159)$$

onde;

"psf" indica ponto saturado final.

Para um melhor entendimento do que acontece (quando da remoção de  $\text{Mg}^{2+}$  da água sob estudo), com a concentração total das espécies, é conveniente determiná-la para as condições saturadas inicial e final. Caso este valor final, seja praticamente desprezível (o que acontece na maioria dos casos), conclui-se, que todo o valor de  $C_T$  foi removido. Por conseguinte, a água pode ser considerada como uma solução de  $\text{Ca(OH)}_2$ , mas com uma concentração elevada de  $\text{Ca}^{2+}$  decorrente da remoção do íon oxidri-la -  $\text{OH}^-$ , durante a precipitação de  $\text{Mg}^{2+}$ .

- (8) Procede-se, finalmente, ao abrandamento da concentração de cálcio pela utilização da soda ou carbonato de sódio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  da seguinte forma:

Levando-se em consideração o valor final estipulado para o  $\text{Ca}^{2+}$  e aquele determinado no estado final saturado após a precipitação de  $\text{Mg}^{2+}$ , determina-se a quantidade de cálcio a ser precipitada via dosagem química, ou seja:

$$\Delta \text{Ca}^{2+} = \text{Ca}_f^{2+} - \text{Ca}_i^{2+} \quad (160)$$

A substância indicada para esta remoção, é a soda -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Esta substância não afeta a acidez. Portanto, a condição final saturada da água, após a precipitação de

$\text{Ca}^{2+}$  é dada pela interseção das linhas de acidez do ponto final saturado e do valor de  $\text{Ca}^{2+}$  final estipulado. Este é o novo ponto de saturação da água.

A dosagem requerida na  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  é, então, dada pela diferença de  $C_2 = (\text{Alc} - \text{Ca}^{2+})$ , entre os dois últimos pontos de estado saturado da água.

O valor correspondente de  $C_T$  permanece virtualmente o mesmo que no ponto anterior, ou seja, no ponto que descreve a precipitação de  $\text{Mg}^{2+}$ .

Geralmente, após o abrandamento da água o pH final é bastante elevado e não é indicado para a distribuição aos consumidores. Portanto, a água deve ser estabilizada. Esta estabilização da água abrandada é apresentada detalhadamente na última seção deste Capítulo.

### 3.6 - Estabilização da Água Abrandada e sua Interpretação no Diagrama MCL

O abrandamento da água conduz a um pH final relativamente alto, ou seja, em torno de 11,0 a 11,6.

Águas com valores elevados de pH, não são adequadas para tratamentos posteriores como, por exemplo, a cloração que requer um pH na faixa de 7,0 a 8,0.

Também tem de ser levado em consideração que o pH da água a ser distribuída, não deve ser elevado. Isto se deve ao fato de que qualquer contato desta água com o ar, resultará em uma absorção de  $\text{CO}_2$  e subsequente precipitação de

$\text{CaCO}_3$ . Esta precipitação produzirá, certamente, incrustações nos sistemas de distribuição da água.

A correção de pH para valores pertinentes às águas naturais ( $6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$ ), deve ser feita em uma ETA antes dos processos de filtração e desinfecção.

Esta correção pode ser conseguida por meio de:

- (i) Processo de recarbonatação da água ou adição de dióxido de carbono -  $\text{CO}_2$ ;
- (ii) Adição de ácido (geralmente se emprega o ácido sulfúrico -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Segundo a teoria de Loewenthal & Marais (1976), a água final, ou seja, a água tratada quimicamente, deve ser ligeiramente supersaturada em relação a  $\text{CaCO}_3$ . Portanto, após o processo de correção do pH da água final, é necessário: (a) adotar um certo grau de supersaturação da água (usualmente, em torno de  $5 \text{ mg}/\ell \text{ CaCO}_3$ ) e (b) verificar qual é o estado final, em termos de equilíbrio saturado, que a água deverá alcançar com o tempo. Esta verificação se reporta à determinação (i) do potencial de dissolução ou de precipitação da massa de  $\text{CaCO}_3$  na água e (ii) do estado final de equilíbrio saturado da água.

Estas determinações podem ser realizadas ao se adotar: (a) um certo valor para o Índice de Saturação de Langlier - IS e (b) um certo potencial de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  (Ver itens 2.4 e 2.5 do Capítulo 2).

Na prática do tratamento da água, o IS foi e ainda é bastante usado embora apresente certas restrições. A mais

importante destas restrições, é aquela referente à magnitude do índice, que não tem nenhum significado. Em outras palavras, a quantidade especificada pelo índice, não indica aquela de  $\text{CaCO}_3$  que poderá precipitar ou dissolver da água tão logo esta atinja a saturação.

Atualmente, é utilizada uma massa de potencial de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  pré-fixada. Este procedimento é bastante conveniente e prático (Ver item 2.5) e também será adotado no estudo de estabilização final da água sob investigação.

A seguir são apresentados e discutidos os dois métodos de correção de pH supra mencionados adotando-se valores pré-fixados tanto no índice de Saturação de Langelier quanto do potencial de precipitação de  $\text{CaCO}_3$ , a saber:

1) Necessidade de  $\text{CO}_2$  para estabilizar a água:

A recarbonatação, deve ser feita geralmente, após a sedimentação. Esta recarbonatação, consiste no  $\text{CO}_2$  gerado na queima de carvão, gás ou óleo e que pode ser lançado na água. Modernamente, existe um produto consistindo em  $\text{CO}_2$  líquido (Liquid Carbonic) com fácil aplicação.

A recarbonatação, deve ser controlada cuidadosamente com relação aos valores dos parâmetros alcalinidade e pH da água, de forma a produzir uma água que nem seja corrosiva nem deposite  $\text{CaCO}_3$ .

Levando-se em consideração, que o estado final da água deve ser ligeiramente supersaturada em relação a  $\text{CaCO}_3$ , é possível adotar (Loewenthal et alii, 1986):

- (a) um Índice de Saturação de Langelier de + 0,2, ou  
 (b) um potencial de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  de X mg/l  $\text{CaCO}_3$  (onde, X adota um valor de 4 a 5 mg/l  $\text{CaCO}_3$ ).

A interpretação de ambos os casos no Diagrama MCL, é mostrada a seguir:

1.a) Estabilização da água abrandada para um IS de + 0,2

A adição de  $\text{CO}_2$ , à uma água não modifica nem a alcalinidade nem o cálcio. Entretanto, ela modifica a acidez, conforme visto no item 3.3 deste Capítulo, ou seja:

$$\Delta \text{Ac} = \text{CO}_{2\text{ad}} \quad (161)$$

ou

$$\text{CO}_{2\text{ad}} = - \Delta \text{C}_1$$

O pH, diminui provocando subsaturação da água, caso esta não esteja em contato com  $\text{CaCO}_3$ . Entretanto, se a água estiver em contato com  $\text{CaCO}_3$ , este irá dissolver com o tempo até que a saturação seja alcançada. Desta forma, a adição de  $\text{CO}_2$ , à uma água em contato com  $\text{CaCO}_3$  sólido causa dissolução de concentrações iguais de cálcio e de carbonato, ou seja, segundo a Eq. (153):

$$\Delta \text{Ca}^{2+} = \text{CO}_{3\text{dissolvido}}^{2-} = \Delta \text{Alc}$$

e

$$\Delta (\text{Alc} - \text{Ca}^{2+}) = \Delta \text{C}_2 = 0 \quad (162)$$

Considerando-se, que foi adotado um IS + 0,2, então o  $\text{CO}_2$  deverá ser adicionado até que a água esteja ligeiramente supersaturada, em relação a  $\text{CaCO}_3$ .

Inicialmente, procede-se à adição de  $\text{CO}_2$ , até a água atingir a saturação, ou seja, obtém-se o valor de pHs. Este valor é dado no Diagrama MCL, pela interseção das linhas de alcalinidade e cálcio que define o ponto de equilíbrio saturado da água. O novo pH da água é calculado a partir dos valores de pHs e do IS, ou seja:

$$\text{pHn} = \text{pHs} + \text{IS} \quad (163)$$

A interseção de pHn com a alcalinidade inicial ou última da água abrandada define o ponto requerido para a destabilização da água. A condição final de saturação da água é obtida a partir do prolongamento da linha de acidez inicial até interceptar a linha de  $\text{C}_2$ .

A quantidade de  $\text{CO}_2$  adicionada para a estabilização final da água é dada a partir da Eq. (161) acima, ou seja:

$$\text{CO}_{2\text{ad}} = \text{Ac}_{(\text{ponto de definição de pHs})} - \text{Ac}_{(\text{após a adição de Na}_2\text{CO}_3)} \quad (164)$$

$$\text{CaCO}_{3\text{ppt}} = \Delta \text{Alc} = \Delta \text{Ca}^{2+} \quad (165)$$

#### 1.b) Estabilização da água com $\text{CO}_2$ para um valor pré-fixado de potencial de precipitação de $\text{CaCO}_3$

Neste caso, será aplicada a recarbonatação da água abrandada adotando-se um potencial de precipitação de  $\text{CaCO}_3$  de, por exemplo, X mg/l  $\text{CaCO}_3$ .

Tendo em vista o exposto na teoria de Loewenthal et alii (1986), brevemente resumida neste trabalho, quando ocorre a precipitação de  $\text{CaCO}_3$  ocorre também a remoção de uma

quantidade equivalente de alcalinidade - Alc e de cálcio- $\text{Ca}^{2+}$ ,  
ou seja:

$$\text{Alc}_s = \text{Alc}_f - X \quad (166)$$

$$\text{Ca}_s^{2+} = \text{Ca}_f^{2+} - X \quad (167)$$

onde;

"s" indica valor saturado;

"X" representa a quantidade de  $\text{CaCO}_3$  que será precipitada.

Conhecendo-se os valores de saturação dos parâmetros alcalinidade e cálcio, é possível determinar o valor da acidez de saturação. Este valor é determinado a partir da ordenada representativa da acidez, que passa pelo ponto de interseção das linhas de  $\text{Alc}_s$  e de  $\text{Ca}_s^{2+}$  no Diagrama MCL.

Sabendo-se que, a dissolução ou precipitação de  $\text{CaCO}_3$  não muda a acidez, então:

$$\text{Ac}_f = \text{Ac}_s \quad (168)$$

portanto, a partir da determinação deste parâmetro, ou seja, acidez final, obtém-se a quantidade de  $\text{CO}_2$ , que deve ser adicionado à água para correção do pH, a saber:

$$\text{CO}_{2\text{ad}} = \text{Ac}_f - \text{Ac}_i \quad (169)$$

O pH final e o estado final de saturação da água, é dado pela interseção das linhas (já definidas) de alcalinidade final e de acidez final.

## (2) Estabilização da água usando Ácido Sulfúrico - $\text{H}_2\text{SO}_4$

Como alternativa para a estabilização final da água

abrandada, pode-se utilizar o ácido sulfúrico -  $H_2SO_4$  de acordo com a teoria exposta abaixo.

De forma similar à recarbonatação também a dosagem com  $H_2SO_4$  (ou outro ácido), à uma água final com pH elevado ( $pH > 10$ ), leva a uma condição final de saturação desta água.

Entretanto, como é conveniente a produção de uma água final ligeiramente supersaturada em relação a  $CaCO_3$ , este procedimento também aqui deve ser utilizado. Isto se faz de forma similar aquele da recarbonatação, ou seja, considerando-se um Índice de Saturação de Langelier positivo ou um certo potencial de precipitação de  $CaCO_3$ . Tendo em vista que os procedimentos para uma leve supersaturação final da água, já foram anteriormente descritos, será aqui apenas mostrada a interpretação da estabilização da água com  $H_2SO_4$  via Diagrama MCL.

Esta aplicação segue a teoria exposta no ítem 3.3 deste Capítulo.

A adição de  $X$  mg/l  $CaCO_3$  de  $H_2SO_4$  à uma água em contato com  $CaCO_3$  sólido, provoca as seguintes mudanças nos parâmetros estequiométricos alcalinidade e acidez:

$$\Delta Ac = H_{ad}^+ = X \text{ mg/l } CaCO_3 \quad (170)$$

$$\Delta Alc = -H_{ad}^+ = -X \text{ mg/l } CaCO_3 \quad (171)$$

portanto, a alcalinidade decresce e o pH decresce causando subsaturação. Assim, o  $CaCO_3$  dissolve na água até que a saturação seja restabelecida, ou seja:

$$H_2SO_{4ad} = H_{ad}^+ = \begin{matrix} \text{diminuição na Alc + aumento na Alc devido a} \\ \text{dissolução de CaCO}_3 \end{matrix} \quad (172)$$

$$H_2SO_{4ad} = \Delta(Ca^{2+} - Alc) = -\Delta Alc + \Delta Ca^{2+} = -\Delta C_2 \quad (173)$$

Como visto no item 3.3, o ponto de equilíbrio inicial da água, com a adição de ácido, é movido à 45° para baixo e à uma distância equivalente à da concentração do ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) adicionado.

A dosagem de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> efetuada é obtida pela diferença entre os valores ou de acidez ou de C<sub>2</sub> = (Alc - Ca<sup>2+</sup>), ou seja:

$$H_2SO_{4d} = -\Delta C_2 = C_{2f} - C_{2i} \quad (174)$$

$$H_2SO_{4d} = \Delta C_1 = Ac_f - Ac_i \quad (175)$$

onde;

"d" indica dosagem,

a partir deste ponto, verifica-se o estado final da água para (i) um Índice de Saturação de Langelier positivo ou (ii) uma massa de potencial de precipitação de CaCO<sub>3</sub>. Como já foi dito, estes procedimentos são similares aqueles expostos anteriormente neste Capítulo.

Toda a teoria da química carbonatada de sistemas aquáticos de Loewenthal & Marais (1976) e outras teorias apresentadas no Capítulo 2 e neste Capítulo, serão utilizadas nas duas etapas desta pesquisa segundo o exposto na Introdução.

A metodologia pertinente as etapas do trabalho está

apresentada no Capítulo que se segue e os resultados teóricos do abrandamento pelo processo cal-soda estão mostrados no Capítulo 5.

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 - Generalidades

O sistema experimental utilizado para a realização do trabalho se constituiu na Estação de Tratamento de Água de Gravatá, no laboratório de análise de água da CAGEPA e no laboratório de análise de água e solos do DNOCS, ambos em Campina Grande-Pb.

O trabalho foi dividido em duas etapas a saber: (a) 1ª Etapa, realizada na Estação de Tratamento de Água de Gravatá e nos laboratórios acima citados e (b) na 2ª Etapa, realizada na Estação de Tratamento de Água de Gravatá e utilizando apenas o laboratório da CAGEPA.

A pesquisa envolveu o funcionamento da Estação de Tratamento de Água de Gravatá (aqui denominada de ETA de Gravatá), responsável pelo abastecimento das cidades de Queimadas e Campina Grande.

Na época de execução da pesquisa, esta ETA apresentava o seguinte sistema de tratamento de água: aeração parcial, sedimentação natural, filtração rápida e desinfecção pelo cloro.

Aeração parcial porque a ETA aerava apenas uma parte

da vazão da água bruta, para em seguida, misturá-la com a outra parte não aerada.

Sedimentação natural porque a ETA funcionava sem aplicação de coagulante, não havendo, portanto, coagulação e floculação.

A água desta ETA era filtrada através de filtros rápidos de areia.

Após a filtração, a água destiná-va-se a um poço de reunião onde era aplicada a desinfecção pelo cloro.

Na 1ª Etapa do trabalho, foram escolhidos sete pontos das unidades da ETA para as coletas dos seguintes tipos de amostras: (a) água bruta (local de chegada de água à ETA, no primeiro aerador); (b) água aerada (no tanque de água aerada); (c) mistura das águas bruta e aerada (na canaleta de reunião das águas após o medidor Parshall); (d) água decantada (no final do primeiro sedimentador); (e) reunião das águas decantadas (na canaleta de reunião das águas dos sedimentadores); (f) água filtrada (na saída de água do sexto filtro para o poço de cloração); (g) água clorada (na saída de água após a cloração para o reservatório da Estação Elevatória - E.E.).

Com a finalidade de se obterem os dados experimentais pertinentes à 1ª Etapa da pesquisa foi adotado o seguinte: (i) em cada ponto selecionado para a amostragem foi coletado um litro de água, em garrafas plásticas, destinadas às análises físico-químicas; (ii) em frascos padronizados para DBO<sub>5</sub>, foram feitas coletas nos três primeiros pontos (a), (b)

e (c), supra mencionados, destinados à determinação do oxigênio dissolvido; e (iii) para as determinações bacteriológicas, em se utilizando frascos de amostragem especialmente preparados, foram coletadas amostras no primeiro e último ponto, (a) e (g), respectivamente. Os dias e horários de coleta foram aleatórios. Tão logo fossem efetuadas as análises de uma sequência de amostras, em seguida, providenciava-se outra coleta.

As análises das águas coletadas foram feitas nos laboratórios da Companhia de Água e Esgotos da Paraíba - CAGEPA e do Departamento Nacional de Obras Contra as Secas - DNOCS.

Para os pontos de amostragem descritos anteriormente, foram efetuadas as seguintes determinações físico-químicas e bacteriológicas:

- (a) Coliformes totais, dióxido de carbono, pH, alcalinidade total (ou alcalinidade), sólidos totais dissolvidos (para o cálculo da força iônica), cor, turbidez, dureza total (ou dureza), cálcio, magnésio, cloreto e sulfato;
- (b) Dióxido de carbono, pH e alcalinidade;
- (c) Dióxido de carbono, pH e alcalinidade;
- (d) pH, alcalinidade, turbidez, dureza, cálcio e magnésio;
- (e) pH, alcalinidade, turbidez, dureza, cálcio e magnésio;
- (f) pH, alcalinidade, cor, turbidez, dureza, cálcio e magnésio;
- (g) Coliformes totais, cloro residual, dióxido de carbono, pH, alcalinidade, sólidos totais dissolvidos, cor, tur-

bidez, dureza, cálcio, magnésio, cloreto e sulfato.

Foi feito o cálculo do coeficiente de atividade do íon hidrogênio a partir da titulação de Gran.

Em todas as análises foi mantida a temperatura de 25°C.

O objetivo principal da realização desta pesquisa, na 1ª Etapa, consistiu em avaliar a eficiência das unidades de tratamento da ETA de Gravatá. Ainda foi feita uma simulação teórica do abrandamento da água, pelo processo cal-soda, em se utilizando o Diagrama MCL, como está descrito adiante, neste Capítulo.

Para a realização da 2ª Etapa do trabalho foi estabelecido apenas um ponto de unidade da ETA de Gravatá. Este ponto, destinado à coleta das amostras, foi o (c), ou seja, a mistura das águas bruta e aerada (na canaleta de reunião das águas após o medidor Parshall).

Neste ponto selecionado para a amostragem, foram coletados cinquenta litros de água, em recipiente plástico, destinados às análises físico-químicas.

O procedimento adotado foi idêntico à da 1ª Etapa, quanto à frequência de coleta, ou seja, após efetuadas as análises de uma sequência de amostra, em seguida, providenciava-se outra coleta.

As análises da água das amostras da 2ª Etapa foram feitas no laboratório da Companhia de Água e Esgotos da Paraíba - CAGEPA.

Para o ponto estabelecido para a amostragem, foram efetuadas as seguintes determinações físico-químicas na água:

- (a) Sólidos totais dissolvidos (para o cálculo da força iônica), dióxido de carbono, cor, turbidez, pH, alcalinidade, dureza, cálcio e magnésio e, foi efetuado o cálculo do coeficiente de atividade do íon hidrogênio;
- (b) Para a água simulada em Jar Test, com uso de produtos químicos, foram efetuadas as seguintes determinações físico-químicas: sólidos totais dissolvidos, pH, alcalinidade, dureza, cálcio e magnésio e, foram efetuados os cálculos da força iônica e do coeficiente de atividade do íon hidrogênio.

Em todas as análises foi mantida a temperatura de 25°C.

O objetivo principal da realização desta pesquisa, na 2ª Etapa, consistiu em efetuar o abrandamento da água pelo processo cal-soda.

O número total de determinações experimentais, para a ETA investigada, foi de 600, ou seja, 305 determinações na 1ª Etapa e 295 determinações na 2ª Etapa.

A duração da pesquisa foi de 6 meses, ou seja, 3 meses na 1ª Etapa durante o período chuvoso e 3 meses na 2ª Etapa no período de estiagem.

#### 4.2 - Metodologia Experimental e Equipamentos Utilizados na 1ª Etapa da Pesquisa.

As determinações analíticas das amostras de água em

laboratório foram feitas de acordo com as recomendações do STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (14<sup>a</sup> Edição, 1975).

#### Coliformes Totais - CT

Nesta determinação foi usada a técnica da fermentação da lactose com a formação de gás dentro de 48 horas a 35°C em tubos múltiplos. Para esta determinação foram utilizados 15 tubos, ou seja, 3 séries de 5 tubos. Cada série continha 10 ml, 1 ml e 0,1 ml da amostra semeada, respectivamente.

#### pH

Para esta determinação foi usado um medidor de pH (pH metro) da marca METROHM HERISAU, modelo E512, com precisão de  $\pm 0,1$  unidades de pH. Este medidor continha um eletrodo combinado de vidro acoplado a um de referência tipo Ag-AgCl e com ponte salina, ou seja, uma solução saturada de cloreto de potássio (KCl) a 3 M.

#### Cor

A cor foi determinada pelo método comparativo Platina-Cobalto, utilizando-se o aparelho de cor Água Tester, marca Hellige, modelo No.661-A.

#### Turbidez

Este parâmetro foi determinado pela Unidade Nefelométrica de Turbidez (NTU), utilizando-se o turbidímetro da marca HACH modelo 2100A.

Dureza Total - DT

A dureza total foi determinada a partir do método titrimétrico EDTA, usando-se bureta automática da marca PYREX, com precisão de 0,1 ml.

Cálcio - Ca<sup>2+</sup>

Nesta determinação foi adotado o método titrimétrico EDTA, utilizando-se bureta automática da marca PYREX, com precisão de 0,1 ml.

Magnésio - Mg<sup>2+</sup>

Esta determinação foi feita através de cálculo utiizando-se a diferença entre o resultado da dureza total e do íon cálcio obtidos pelo método titrimétrico EDTA.

Cloreto - Cl<sup>-</sup>

Para esta determinação foi adotado o método argento-métrico, usando-se para efetuar a titulação, bureta automática da marca PYREX, com precisão de 0,1 ml.

Sulfato - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

O íon sulfato foi determinado através do método turbidimétrico, usando-se espectrofotômetro da COLEMAN INSTRUMENTS, JUNIOR II-A Linear Absorbance, modelo G/A<sup>20</sup>.

Dióxido de Carbono - CO<sub>2</sub>

O CO<sub>2</sub> foi determinado pelo método titrimétrico, sendo a titulação feita em bureta automática da marca PYREX, com

precisão de 0,1 ml.

#### Cloro residual - Cl.Res.

O cloro residual foi determinado pelo método colorimétrico da ortotolidina, usando-se comparador colorimétrico para cloro residual, disco e cubas de vidro de 13 mm da marca HACH.

#### Oxigênio dissolvido - OD

A determinação do oxigênio dissolvido foi feita pelo método da modificação da azida, usando-se para efetuar a titulação, bureta automática da marca PYREX, com precisão de 0,1 ml.

#### Sólidos totais dissolvidos - STD

Os sólidos totais dissolvidos foram determinados após a filtração da água à vácuo, seguida da evaporação a 180°C em estufa da marca FANEM, com controle da temperatura por termostato. Foram utilizados uma cápsula de porcelana (para reter o resíduo) um dessecador da marca PYREX (para eliminar a umidade na cápsula) e uma balança analítica da marca FISHERbrand, com precisão até a quarta decimal (para a determinação do peso do resíduo).

Os sólidos totais dissolvidos foram determinados a fim de se calcular a força iônica das amostras de água bruta e da água após dosagem química (no caso em particular, a desinfecção pelo cloro). Este cálculo foi feito em se utilizando a fórmula de Langelier (1936), ou seja:

$$I = 2,5 \times 10^{-5} \times \text{STD} \quad (176)$$

onde;

I = força iônica

STD = concentração de sólidos totais inorgânicos dissolvidos, mg/l.

A fórmula acima, é válida apenas para águas naturais, cujo valor de STD seja menor ou igual a 1000 mg/l.

#### Temperatura - T (°C)

A temperatura foi obtida com a utilização de um termômetro simples, com filamento de mercúrio e graduado pela escala celsius.

#### Alcalinidade total - Alc.

A alcalinidade total ou simplesmente alcalinidade, foi determinada pelo método denominado Titulação de Gran, a partir do estabelecimento da Primeira Função de Gran -  $F_1$ . Esta função para águas naturais governadas pelo sistema carbônico é dada por:

$$F_1 = \left| V_0 + V_x \right| 10^{-\text{pH}_{\text{Op}}} = \left| V_x - V_1 \right| \text{Ca.fH}_{\text{Op}}^+ \quad (177)$$

onde;

$V_0$  = volume inicial da solução sob investigação, ml.

$V_x$  = volume incremental do ácido forte mineral, HCl, adicionado à solução, ml.

$\text{pH}_{\text{Op}}$  = pH medido ou observado, que no caso de águas naturais de baixa força iônica ( $I \leq 0,1$ ), é equivalente ao pH

real da solução (Ver Capítulo 2).

$V_1$  = volume do ácido forte mineral requerido até o ponto de equivalência do  $H_2CO_3^*$  (pHe), mL (Ver Capítulo 2).

Ca = concentração molar padronizada de ácido forte mineral adicionado à solução, moles. $\ell^{-1}$ .

A teoria pertinente ao desenvolvimento desta Função de Gran está descrita na literatura (Cavalcanti, 1981).

Os materiais utilizados nesta determinação (Ver Fig. 14) foram os seguintes:

- 1 - um medidor de pH da marca METROHM HERISAU, modelo E512, com precisão de  $\pm 0,1$  unidades de pH, contendo um eletrodo combinado de vidro acoplado a um de referência tipo prata-cloreto de prata (Ag - AgCl) e com ponte salina, ou seja, uma solução saturada de cloreto de potássio (KCl a 3M);
- 2 - uma bureta automática, marca PYREX, com precisão de 0,1 mL, para adicionar o ácido à amostra da água sob investigação;
- 3 - uma cuba de acrílico, contendo um certo volume de água, que serve para manter o meio à temperatura de 25°C, com o auxílio de um termostato acoplado à mesma;
- 4 - um agitador magnético, marca Riihra, para acionar uma barra de magneto revestido de teflon, localizado dentro do reator, com a finalidade de homogeneizar a solução;
- 5 - um reator cilíndrico, de acrílico, de 1000 mL de capacidade, com tampa contendo orifícios de diâmetros varia-

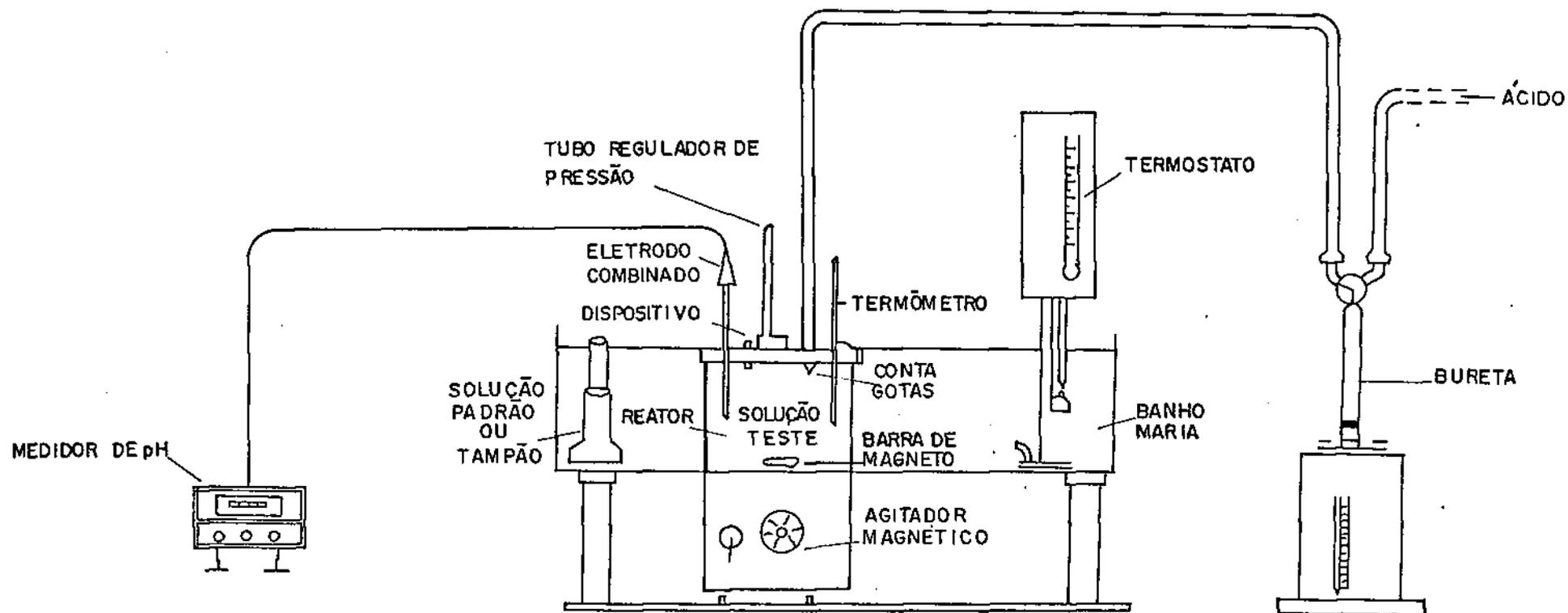


Fig. 14 = "EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO DO METODO DE GRAN"  
 ( REF. CAVALCANTI, B.v.H., 1981 )

dos, onde foram introduzidos os seguintes instrumentos:

- (a) o capilar do dosador automático;
- (b) um termômetro;
- (c) um eletrodo de vidro acoplado a um de referência;
- (d) um dispositivo para manter o nível líquido constante no tubo regulador de pressão, ou seja, o tubo descrito a seguir em (e);
- (e) um tubo longo e fino inserido no orifício central da tampa e que tem as seguintes funções:
  - ( i ) manter constante a pressão dentro do reator;
  - ( ii ) possibilitar a remoção das bolhas de ar presentes no reator antes da titulação; e
  - (iii) diminuir a possibilidade de intercâmbio de  $\text{CO}_2$  entre o ar atmosférico e a solução contida no reator.

A metodologia segue o roteiro descrito por Cavalcanti & Loewenthal (1981), ou seja: Um volume inicial da amostra de água sob investigação foi introduzido lentamente no reator. Para evitar a formação de bolhas de ar na água contida no reator, essas eram forçadas para o tubo regulador de pressão, ao se girar o dispositivo da tampa do reator. Este era então colocado em seguida no banho-maria, onde a temperatura era mantida constante a  $25^\circ\text{C}$  por meio de um termotato.

Em todas as soluções testes foi utilizada, na titulação, uma concentração conhecida de ácido clorídrico ( $0,0995$  moles  $\cdot \text{l}^{-1}$ ) e padronizada devidamente com tetraborato de sódio -  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

O sistema de eletrodos foi calibrado com soluções tam-pão de pH = 7,00 (onde, a ampola da solução estoque era diluída para 500 ml de água destilada fervida e resfriada) e pH = 4,00 ± 0,02 (já preparada), fornecidas pela Qeel.

Após a calibração do sistema de eletrodos, este era introduzido no reator e iniciava-se a titulação em se utilizando a bureta automática.

Para cada volume incremental do ácido clorídrico adicionado, foi anotado o valor do pH correspondente, o qual era denominado de pH operacional. Foi estabelecido, pela experiência prática, que cada incremento de volume do ácido deveria ser adicionado à solução sob investigação, em intervalos de 3 minutos, tempo suficiente para que a solução se tornasse homogeneizada pelo agitador magnético. Desta forma, permitiu-se que os valores de pH operacional obtidos fossem dignos de confiabilidade. Esta adição se processava até que o pH operacional da solução baixasse para um valor em torno de 3,00, isto é, na região de pH de interesse para o desenvolvimento da Primeira Função de Gran ( $3,00 \leq \text{pH} \leq 4,00$ ).

A alcalinidade foi determinada a partir da seguinte equação:

$$|\text{Alc}|_{\text{exp,G}} = V_1 \cdot Ca/V_0 \quad (178)$$

onde;

$$|\text{Alc}|_{\text{exp,G}} = \text{alcalinidade determinada experimentalmente via titulação de Gran.}$$

$V_1$  = volume determinado experimentalmente na titulação de Gran.

Os demais parâmetros da Eq. (178) foram definidos anteriormente.

A titulação de Gran possibilitou a determinação do coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio -  $fH_{op}^+$ , de acordo com a seguinte expressão:

$$fH_{op}^+ = D_1/C_a \quad (179)$$

onde;

$D_1$  = declividade da reta obtida a partir do lado esquerdo da Eq. (177), ou seja, ao se traçar o gráfico de  $F_1$  versus  $V_x$  (Ver Fig. 15).

É conveniente salientar que a extrapolação desta reta para  $F_1 = 0$  dá o valor experimental de  $V_1$ , ou seja, a partir do lado direito da Eq. (177) para  $F_1 = 0$ :

$$V_x = V_1 \quad (180)$$

Para a determinação destes parâmetros, ou seja,  $fH_{op}^+$  e  $V_1$  via traçado da reta segundo a Fig. 15, foram utilizadas as Tabelas (III-1 a III-35) do Anexo III.

#### 4.3 - Aplicação dos Resultados Experimentais no Diagrama MCL para o cálculo do Abrandamento e Pós-Estabilização da Água.

Na 1ª Etapa do trabalho, com os dados experimentais obtidos de alcalinidade - Alc, cálcio -  $Ca^{2+}$ , magnésio -  $Mg^{2+}$  e pH operacional -  $pH_{op}$ , da água da ETA de Gravatã, obteve-se as médias (Ver Tabela 6 do Capítulo 5), destes parâmetros

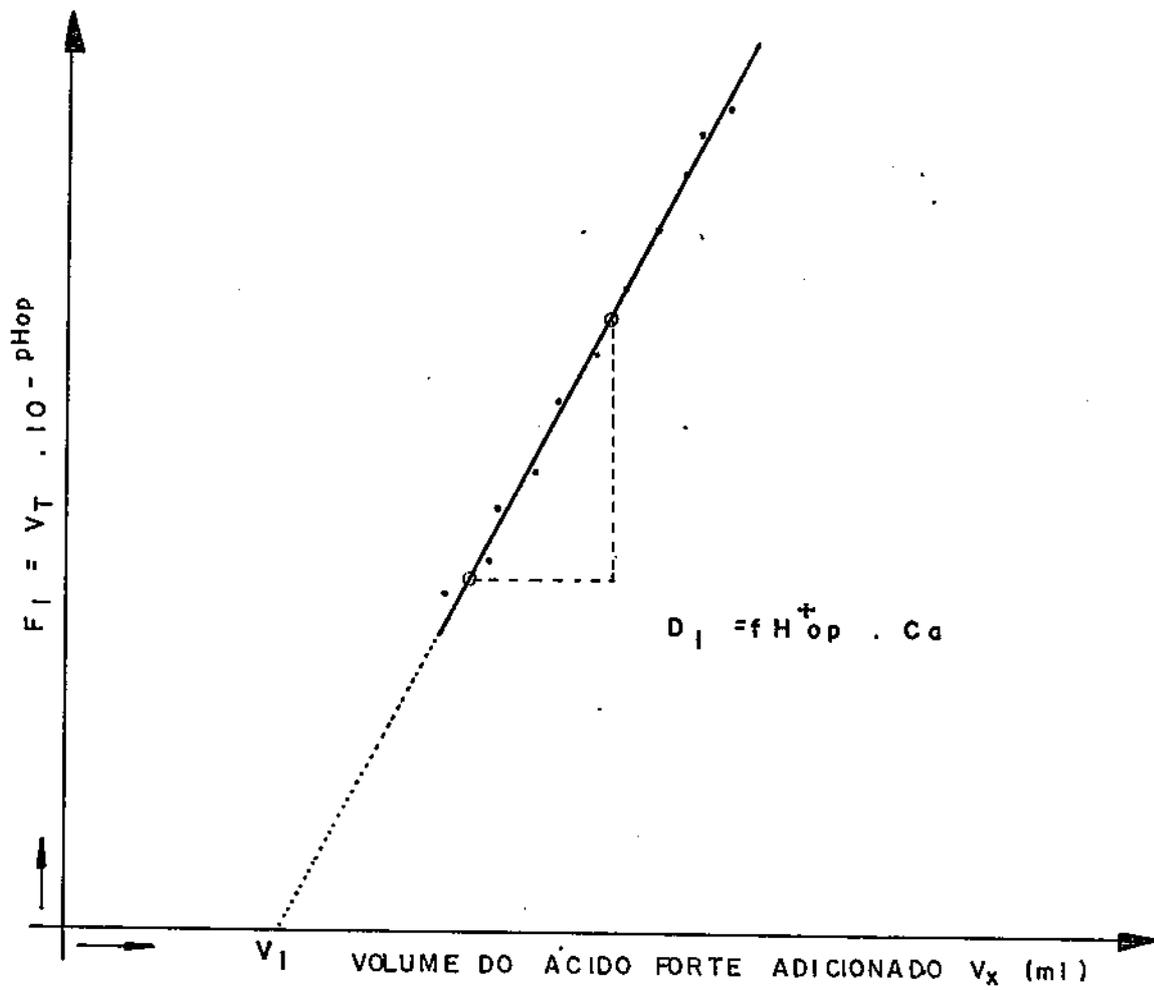


FIG. 15= " PRIMEIRA FUNÇÃO DE GRAN VERSUS  $V_x$  "  
 ( REF. STUMM & MORGAN , 1970 )

a fim de serem utilizados no Diagrama MCL para o cálculo e desenvolvimento do abrandamento proposto.

O tipo de abrandamento escolhido foi o processo cal-soda, através de sua aplicação no Diagrama MCL, ou seja, foram determinadas, teoricamente, as dosagens de hidróxido de cálcio -  $\text{Ca(OH)}_2$  e carbonato de sódio -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , necessárias para reduzir os teores de magnésio e cálcio à teores finais pré-estabelecidos.

A escolha do diagrama foi feita em função do valor determinado da força iônica da água da ETA de Gravatá à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

Após esta aplicação, verificou-se que o pH final da água era bastante elevado e fora dos padrões de potabilidade. Por conseguinte, foi proposto a estabilização da água abrandada através da aplicação de dois métodos: (i) adição de  $\text{CO}_2$  ou recarbonatação; e (ii) adição de ácido sulfúrico -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Tendo em vista que a água final deve ser ligeiramente supersaturada, os cálculos no Diagrama MCL foram feitos considerando: (a) um Índice de Saturação de Langelier de + 0,2; e (b) um potencial de precipitação de  $5 \text{ mg/lCaCO}_3$ .

Na 2ª Etapa do trabalho, com os dados experimentais obtidos, ou seja, alcalinidade - Alc, Cálcio -  $\text{Ca}^{2+}$ , magnésio -  $\text{Mg}^{2+}$  e pH operacional -  $\text{pH}_{\text{op}}$  efetuou-se as médias destes experimentos (Ver Tabela 8 do Capítulo 5) para usá-las no Diagrama MCL para o cálculo do abrandamento proposto.

Com os dados médios da água da ETA de Gravatá, mencio

nados acima, determinou-se, teoricamente, através do Diagrama MCL, a quantidade de cal e soda, ou seja, de hidróxido de cálcio -  $\text{Ca(OH)}_2$  e carbonato de sódio -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , respectivamente, necessária para o abrandamento da mesma. A partir destes dados foi efetuada uma simulação do processo de abrandamento proposto utilizando o aparelho Jar Test.

Como a água da ETA de Gravatã, na época da realização dos experimentos, não estava sendo coagulada pelo sulfato de alumínio -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , efetuou-se também uma outra simulação no aparelho Jar Test utilizando este coagulante juntamente com os produtos químicos supra citados. Isto foi feito para comparar os resultados obtidos, deste, com aqueles sem a utilização do mencionado coagulante.

Semelhantemente à 1ª Etapa, foi feita na 2ª Etapa, a determinação da quantidade de ácido sulfúrico -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , necessária para baixar o pH final da água investigada, o valor pré-estabelecido, bem como, para um Índice de Saturação de Langelier - IS, de + 0,2 e para um potencial de precipitação de 5 mg/l  $\text{CaCO}_3$ . Essa determinação foi feita utilizando-se o Diagrama MCL.

De posse da quantidade de ácido sulfúrico -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , determinada no Diagrama MCL, efetuou-se uma simulação em Jar Test, juntamente com a água sob investigação após abrandamento, a fim de comparar os resultados obtidos com aqueles teóricos apresentados pelo Diagrama MCL, de pH, cálcio -  $\text{Ca}^{2+}$ , magnésio -  $\text{Mg}^{2+}$ , alcalinidade - Alc e acidez - Ac.

Os resultados das determinações da 1ª e 2ª Etapa, es

tão apresentados no Capítulo 5 desta monografia.

#### 4.4 - Metodologia Experimental e Equipamentos Utilizados na 2ª Etapa da Pesquisa.

As determinações analíticas das amostras de água em laboratório foram feitas de acordo com as recomendações do STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (14ª Edição, 1975).

As determinações de pH, cor, turbidez, dureza total, cálcio, magnésio, dióxido de carbono, sólidos totais dissolvidos, temperatura e alcalinidade total, foram obtidas conforme o procedimento e materiais utilizados na 1ª Etapa, já descritos anteriormente.

Os ensaios de simulação do abrandamento foram realizados no aparelho Jar Test da marca TURB-FLOC/JR da Polilab. Como reatores, foram utilizados três recipientes de formato quadrado, com dois litros de capacidade e construídos em acrílico (Ver Fig. 16).

Os produtos químicos usados na água para estes ensaios, foram os seguintes:

- a) Hidróxido de cálcio -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , p.a., P.M. = 74,09g da E. MERK;
- b) Carbonato de sódio -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , p.a. (pureza = 99,9%), P.M. = 105,993g, da J.T. BAKER;
- c) Sulfato de alumínio -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , p.a. (pureza = 99,9%), P.M. = 666,446g, da J.T. BAKER;

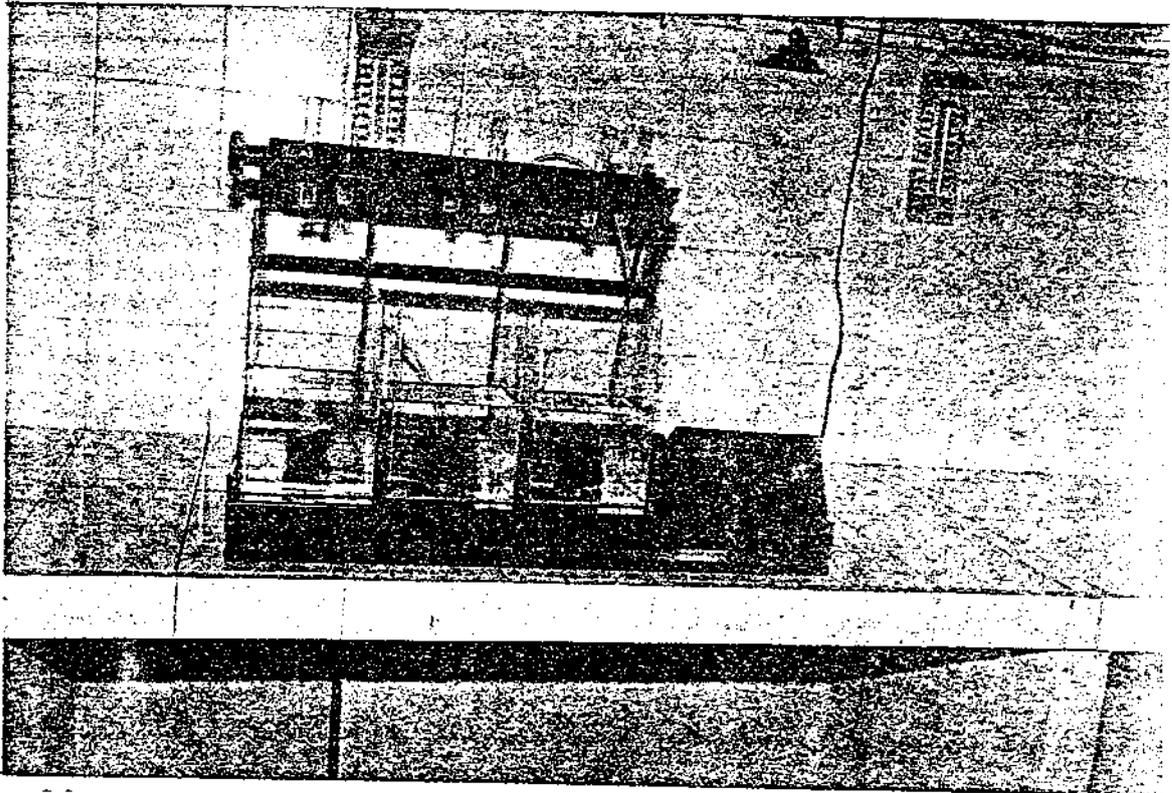


Fig. 16 - Jar Test (TURB-FLOC/JR da Polilab)

d) Ácido sulfúrico -  $H_2SO_4$ , p.a. (pureza = 95,97%), P.M. = 98,08g, 36N, densidade = 1,84, do grupo Química Industrial Ltda.

A operação com o aparelho supra citado, foi feita do seguinte modo:

(1) Ensaio simulado de abrandamento da água usando-se a dosagem de 314 mg/ℓ  $CaCO_3$  de hidróxido de cálcio -  $Ca(OH)_2$ , correspondente a 232,64 mg/ℓ  $Ca(OH)_2$ , para um residual final de magnésio de 5 mg/ℓ  $CaCO_3$ . Para o ensaio foram usados dois litros da amostra de água, que correspondeu a uma dosagem de 465,28 mg de  $Ca(OH)_2$ .

Inicialmente, foi preparada uma solução de hidróxido de cálcio de 5.000 mg/ℓ  $Ca(OH)_2$ . Foi então utilizado um volume de 93 ml desta solução, que correspondeu a 465 mg de  $Ca(OH)_2$ .

Esta solução era adicionada à água, à velocidade de 110 rpm, durante um minuto. Após este intervalo de tempo, a velocidade era diminuída lenta e gradativamente, até atingir 20 rpm; permanecendo nesta rotação durante 10 minutos. Em seguida, a velocidade era reduzida para um valor próximo a zero. Neste ponto, desligava-se o aparelho que permanecia em repouso por 3 horas. Após este espaço de tempo, sifonava-se o líquido e desprezava-se o material sedimentado.

A partir do líquido sifonado, eram determinados os seguintes parâmetros: sólidos totais dissolvidos (para efetuar o cálculo da força iônica), pH, alcalinidade total, dureza total, cálcio e magnésio. Efetuava-se, também, o cálculo

-lo do coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio.

Após estas determinações, medía-se um litro deste líquido e adicionava-se uma solução de carbonato de sódio -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  preparada a 10.000 mg/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Segundo os cálculos obtidos no Diagrama MCL, para precipitar o cálcio da água da ETA de Gravatá, de modo que apenas um residual deste elemento, ou seja, 55 mg/l  $\text{CaCO}_3$  permaneça, seria necessário uma adição de 102 mg/l  $\text{CaCO}_3$  de carbonato de sódio. Esta quantidade, equivalente a 108,11 mg/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , por sua vez, correspondia ao volume de 10,81 ml da solução preparada supra mencionada.

Procedia-se a medição da solução, conforme aquela de hidróxido de cálcio, ou seja, através de uma pipeta graduada da marca PYREX, com precisão de 0,1 ml.

A adição desta solução e o procedimento de mistura, no aparelho, até o desligamento do mesmo, foi feito segundo a metodologia anteriormente descrita, ou seja, quando da aplicação do hidróxido de cálcio.

Após o desligamento do aparelho, deixava-se em repouso, por cerca de 3 horas, a água submetida ao abrandamento simulado.

Em seguida, eram feitas com o líquido sifonado (desprezando-se a parte sedimentada), as mesmas determinações analíticas dos parâmetros supra citados, bem como, o cálculo da força iônica e do coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio.

(2) O ensaio simulado da água usando-se a dosagem de hidróxido de cálcio, simultaneamente com a dosagem de sulfato de alumínio, foi feito como se segue:

O procedimento da adição destes produtos químicos foi similar ao descrito no item (1), bem como, a operação com o aparelho Jar Test.

A quantidade de solução de hidróxido de cálcio adicionada, foi a mesma adotada no item (1).

A quantidade de solução de sulfato de alumínio aplicada variou em 400, 300, 200, 100, 50 e 10 mg/ $\ell$   $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. Em termos de carbonato de cálcio, a variação foi de 180,1 - 135 - 90 - 45 - 22,5 e 4,5 mg/ $\ell$   $\text{CaCO}_3$ , respectivamente (Ver Tabelas 10 a 14 do Capítulo 5).

A solução de sulfato de alumínio foi preparada a 10.000 mg/ $\ell$   $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , ou seja, um volume de 1 ml da solução, correspondeu, em peso, a 10 mg do coagulante.

Para adicionar à água as dosagens supra mencionadas, utilizou-se pipetas graduadas da marca PYREX, com precisão de 0,1 ml, para a medição do volume correspondente, ou seja, 40, 30, 20, 10, 5 e 1 ml, respectivamente.

Após a operação devida do aparelho, conforme já exposta no item anterior, efetuava-se o desligamento do mesmo, para deixar em repouso a água simulada, por 3 horas, a fim de sedimentar as partículas em suspensão (período aproximado ao tempo de detenção dos decantadores da ETA de Gravatã que é de 2 horas e 42 minutos).

Findo o intervalo de tempo estipulado, sifonava-se o líquido, para outro recipiente, desprezando-se a parte decantada.

Com a água sifonada, procedia-se as determinações analíticas dos parâmetros apresentados nas Tabelas 10 a 14, ou seja, pH, dureza total, cálcio e magnésio. Além destes parâmetros, foram feitas as determinações de alcalinidade total e sólidos totais dissolvidos, bem como, os cálculos da força iônica e coeficiente de atividade do íon hidrogênio para a água abrandada, conforme estão apresentadas na Tabela 8.

Desta água, mediu-se um litro, através de uma proveta graduada da marca PYREX e conduziu-se a outra cuba de acrílico apropriada à mistura no aparelho Jar Test. Em seguida, efetuou-se a adição do carbonato de sódio, em quantidade e condições apresentadas no item (1).

Após 3 horas de repouso para a sedimentação das partículas em suspensão, foram determinadas os parâmetros físico-químicos, já mencionados anteriormente e apresentados na Tabela 8.

(3) A simulação em Jar Test da pós-estabilização da água abrandada, também foi realizada nesta 2<sup>a</sup> Etapa da pesquisa. Isto foi feito a fim de deixar o pH da água abrandada dentro da faixa de pH de águas naturais, ou seja,  $6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$ . A simulação foi feita com a adição de ácido sulfúrico- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , conforme o seguinte procedimento:

Após a simulação com a cal, coletou-se um litro do líquido sifonado, de acordo com a descrição feita no item (1). Em

seguida, efetuou-se a adição de carbonato de sódio, segundo a descrição anteriormente citada, juntamente com  $93 \text{ mg}/\ell \text{CaCO}_3$  de ácido sulfúrico.

Após 3 horas de repouso da massa líquida e usando-se apenas a parte sifonada, foram determinados os parâmetros: sólidos totais dissolvidos, pH, alcalinidade total, dureza total, cálcio, magnésio e calculados a força iônica e coeficiente de atividade do íon hidrogênio.

O ácido sulfúrico foi adicionado em sua forma concentrada, ou seja, sob a forma descrita no item (d) deste Capítulo.

Para uma dosagem de  $93 \text{ mg}/\ell \text{CaCO}_3$  de ácido sulfúrico, correspondente a  $91,21 \text{ mg}/\ell \text{H}_2\text{SO}_4$ , era necessário adicionar, no litro de água simulada, o volume de  $49,57 \text{ ml}$  do ácido (densidade 1,84). Para a pureza de 95,97% deste ácido, era necessário, então, adicionar na água investigada,  $51,65 \text{ ml}$  do ácido.

Para esta simulação, foi empregada a adição de  $51,70 \text{ ml}$  do ácido supra citado.

## CAPÍTULO 5

### APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

#### 5.1 - Resultados Experimentais da 1ª Etapa da Pesquisa.

Os parâmetros físico-químicos e bacteriológicos obtidos experimentalmente na 1ª Etapa da pesquisa, à temperatura de 25°C, foram os seguintes: sólidos totais dissolvidos - STD, oxigênio dissolvido - OD, dióxido de carbono - CO<sub>2</sub>, cor, turbidez, pH operacional - pH<sub>Op</sub>, alcalinidade total - Alc, dureza total - DT, cálcio - Ca<sup>2+</sup>, magnésio - Mg<sup>2+</sup>, cloreto - Cl<sup>-</sup>, sulfato - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, coliformes totais - CT e cloro residual - Cl.Res.

Os parâmetros força iônica - I e coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio - fH<sup>+</sup><sub>Op</sub>, foram calculados a partir da fórmula de Langelier e da titulação de Gran, respectivamente (Ver Capítulo 4).

A determinação da alcalinidade total via titulação de Gran implicou o uso das Tabelas III-1 a III-35, que estão listadas no Anexo III.

Conforme descrito anteriormente (Ver Capítulo 4), foram coletadas amostras em vários pontos da ETA de Gravatá e que estão listadas nas Tabelas 1 a 5 com a seguinte simbologia:

Ponto de coleta (a): água bruta ou água proveniente do manancial "Açude Epitácio Pessoa" ou "Barragem de Boqueirão".

Ponto de coleta (b): água aerada

Ponto de coleta (c): mistura das águas bruta e aerada.

Ponto de coleta (d): água decantada.

Ponto de coleta (e): reunião das águas decantadas.

Ponto de coleta (f): água filtrada.

Ponto de coleta (g): água clorada.

A Tabela 6 mostra os resultados médios dos experimentos realizados na 1ª Etapa e serve de base para a análise da eficiência dos processos de tratamento aplicados na ETA de Gravatá.

## 5.2 - Resultados Teóricos da 1ª Etapa da Pesquisa

Com vistas ao estudo do processo de aeração foram obtidos os valores médios dos parâmetros físico-químicos das amostras de água bruta. A Tabela 6 mostra esses resultados que foram utilizados na simulação teórica aplicando a teoria de Loewenthal et alii (1986) e Diagrama de condicionamento a 25°C.

O estudo do processo de aeração para a 1ª Etapa da pesquisa, a partir dos dados da tabela supra citada, foi feito da seguinte forma:

(1) Inicialmente, foi escolhido o Diagrama Modificado de Caldwell-Lawrence, ou MCL, em função das condições iniciais

TABELA 1 - Resultados experimentais obtidos na 1<sup>a</sup> Etapa da pesquisa a 25°C  
EXPERIÊNCIA: 1

AMOSTRAS TIPO	a	b	c	d	e	f	g
PARÂMETROS							
Sólidos totais dissolvidos - STD (mg/l)	590	-	595	-	-	-	605
Força iônica - I	0,015	-	0,015	-	-	-	0,015
Oxigênio dissolvido - OD (mg/l)	6,20	6,80	6,40	-	-	-	-
Dióxido de carbono - CO <sub>2</sub> (mg/l)	3,52	2,64	3,52	-	-	-	4,40
Cor (Pt - Co) (mg/l)	2,50	-	2,50	-	-	<2,50	<2,50
Turbidez (NTU) (mg/l)	1,20	-	1,20	1,20	1,40	1,10	1,20
pH operacional - pH <sub>op</sub>	7,90	8,00	7,90	7,90	7,90	7,90	7,45
Coefficiente de atividade operacional do íon hidrogênio - fH <sup>+</sup> <sub>op</sub>	0,910	0,910	0,910	0,910	0,910	0,910	0,889
Alcalinidade - Alc (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	109,50	109,50	109,50	109,50	109,50	109,50	107,50
Dureza total - DT (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	240	-	240	240	240	240	240

Continua.

TABELA 1 - (Continuação)

AMOSTRAS TIPO	a	b	c	d	e	f	g
PARÂMETROS							
Cálcio - $\text{Ca}^{2+}$ (mg/l $\text{CaCO}_3$ )	110	-	110	110	110	110	110
Magnésio - $\text{Mg}^{2+}$ (mg/l $\text{CaCO}_3$ )	130	-	130	130	130	130	130
Cloreto - $\text{Cl}^-$ (mg/l)	268,85	-	268,85	-	-	-	268,85
Sulfato - $\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	25,46	-	25,46	-	-	-	25,46
Coliformes totais - CT (NMP/100 mL)	2	-	-	-	-	-	0
Cloro residual - Cl.Res. (mg/l)	-	-	-	-	-	-	0,80
OBSERVAÇÃO	Água bruta	Água aerada	Mistura das águas bruta e aerada	Água decan- tada	Reunião das águas decan- tadas	Água filtra- da	Água clora- da

TABELA 2 - Resultados experimentais obtidos na 1ª Etapa da pesquisa a 25°C

EXPERIÊNCIA: 2

AMOSTRAS TIPO	a	b	c	d	e	f	g
PARÂMETROS							
Sólidos totais dissolvidos - STD (mg/l)	602	-	597	-	-	-	609
Força iônica - I	0,015	-	0,015	-	-	-	0,015
Oxigênio dissolvido - OD (mg/l)	6,80	7,80	7,60	-	-	-	-
Dióxido de carbono - CO <sub>2</sub> (mg/l)	3,52	2,64	3,52	-	-	-	5,28
Cor (Pt - Co) (mg/l)	2,50	-	2,50	-	-	<2,50	0
Turbidez (NTU) (mg/l)	0,70	-	0,70	0,90	1,00	0,60	0,60
pH operacional - pH <sub>op</sub>	7,80	7,85	7,80	7,80	7,80	7,80	7,40
Coefficiente de atividade operacio- nal do íon hidrogênio - fH <sup>+</sup> <sub>op</sub>	0,855	0,855	0,855	0,855	0,855	0,855	0,873
Alcalinidade - Alc (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	111	111	111	111	111	111	107,50
Dureza total - DT (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	230	-	230	230	230	230	230

Continua

TABELA 2 - (Continuação)

PARÂMETROS \ AMOSTRAS TIPO	a	b	c	d	e	f	g
Cálcio - $\text{Ca}^{2+}$ (mg/l $\text{CaCO}_3$ )	100	-	100	100	100	100	100
Magnésio - $\text{Mg}^{2+}$ (mg/l $\text{CaCO}_3$ )	130	-	130	130	130	130	130
Cloreto - $\text{Cl}^-$ (mg/l)	265,50	-	265,50	-	-	-	265,50
Sulfato - $\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	28,34	-	28,34	-	-	-	28,34
Coliformes totais - CT (NMP/100 ml)	8	-	-	-	-	-	10
Cloro residual - Cl.Res. (mg/l)	-	-	-	-	-	-	1,50
OBSERVAÇÃO	Água bruta	Água aerada	Mistura das águas bruta e aerada	Água decan- tada	Reunião das águas decan- tadas	Água filtra- da	Água clora- da

TABELA 3 - Resultados experimentais obtidos na 1<sup>a</sup> Etapa da pesquisa a 25°C  
EXPERIÊNCIA: 3

PARÂMETROS \ AMOSTRAS TIPO	a	b	c	d	e	f	g
Sólidos totais dissolvidos - STD (mg/l)	588	-	598	-	-	-	593
Força iônica - I	0,015	-	0,015	-	-	-	0,015
Oxigênio dissolvido - OD (mg/l)	6,60	7,40	7,00	-	-	-	-
Dióxido de carbono - CO <sub>2</sub> (mg/l)	4,40	3,52	4,40	-	-	-	5,28
Cor (Pt - Co) (mg/l)	2,50	-	2,50	-	-	<2,50	0
Turbidez (NTU) (mg/l)	0,90	-	0,90	0,90	0,80	0,80	0,50
pH operacional - pH <sub>op</sub>	7,85	7,90	7,85	7,85	7,85	7,85	7,35
Coefficiente de atividade operacional do íon hidrogênio - fH <sup>+</sup> <sub>op</sub>	0,868	0,868	0,868	0,868	0,868	0,868	0,910
Alcalinidade - Alc (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	111	111	111	111	111	111	104,50
Dureza total - DT (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	235	-	235	235	235	235	235

Continua.

TABELA 3 - (Continuação)

PARÂMETROS \ AMOSTRAS TIPO	a	b	c	d	e	f	g
Cálcio - $\text{Ca}^{2+}$ (mg/l $\text{CaCO}_3$ )	110	-	110	110	110	110	110
Magnésio - $\text{Mg}^{2+}$ (mg/l $\text{CaCO}_3$ )	125	-	125	125	125	125	125
Cloreto - $\text{Cl}^-$ (mg/l)	268,85	-	268,85	-	-	-	268,85
Sulfato - $\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	26,91	-	26,91	-	-	-	26,91
Coliformes totais - CT (NMP/100 ml)	2	-	-	-	-	-	0
Cloro residual - Cl.Res. (mg/l)	-	-	-	-	-	-	1,70
OBSERVAÇÃO	Água bruta	Água aerada	Mistura das águas bruta e aerada	Água decan- tada	Reunião das águas decan- tadas	Água filtra- da	Água clora- da

TABELA 4 - Resultados experimentais obtidos na 1<sup>a</sup> Etapa da pesquisa a 25°C.

EXPERIÊNCIA: 4

PARÂMETROS \ AMOSTRAS TIPO	a	b	c	d	e	f	g
Sólidos totais dissolvidos - STD (mg/l)	598	-	602	-	-	-	603
Força iônica - I	0,015	-	0,015	-	-	-	0,015
Oxigênio dissolvido - OD (mg/l)	5,60	7,00	6,80	-	-	-	-
Dióxido de carbono - CO <sub>2</sub> (mg/l)	4,40	3,52	4,40	-	-	-	5,28
Cor (Pt - Co) (mg/l)	2,50	-	2,50	-	-	<2,50	0
Turbidez (NTU) (mg/l)	0,70	-	0,70	0,70	0,75	0,60	0,50
pH operacional - pH <sub>op</sub>	7,85	7,90	7,85	7,85	7,85	7,85	7,40
Coefficiente de atividade operacional do íon hidrogênio - fH <sup>+</sup> <sub>op</sub>	0,823	0,823	0,823	0,823	0,823	0,823	0,863
Alcalinidade - Alc (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	109,50	109,50	109,50	109,50	109,50	109,50	107
Dureza total - DT (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	225	-	225	225	225	225	225

Continua.

TABELA 4 - (Continuação)

PARÂMETROS \ AMOSTRAS TIPO	a	b	c	d	e	f	g
Cálcio - $\text{Ca}^{2+}$ (mg/l $\text{CaCO}_3$ )	100	-	100	100	100	100	100
Magnésio - $\text{Mg}^{2+}$ (mg/l $\text{CaCO}_3$ )	125	-	125	125	125	125	125
Cloreto - $\text{Cl}^-$ (mg/l)	262,05	-	262,05	-	-	-	262,05
Sulfato - $\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	26,91	-	26,91	-	-	-	26,91
Coliformes totais - CT (NMP/100 ml)	13	-	-	-	-	-	0
Cloro residual - Cl.Res. (mg/l)	-	-	-	-	-	-	1,60
OBSERVAÇÃO	Água bruta	Água aerada	Mistura das águas bruta e aerada	Água decan- tada	Reunião das águas decan- tadas	Água filtra- da	Água clora- da

TABELA 5 - Resultados experimentais obtidos na 1<sup>a</sup> Etapa da pesquisa a 25°C.  
EXPERIÊNCIA: 5

PARÂMETROS \ AMOSTRAS TIPO	a	b	c	d	e	f	g
Sólidos totais dissolvidos - STD (mg/l)	607	-	601	-	-	-	609
Força iônica - I	0,015	-	0,015	-	-	-	0,015
Oxigênio dissolvido - OD (mg/l)	6,80	7,60	7,20	-	-	-	-
Dióxido de carbono - CO <sub>2</sub> (mg/l)	3,52	2,64	3,52	-	-	-	5,28
Cor (Pt - Co) (mg/l)	2,50	-	2,50	-	-	<2,50	0
Turbidez (NTU) (mg/l)	1,50	-	1,40	1,00	1,00	0,70	0,60
pH operacional - pH <sub>op</sub>	7,85	7,90	7,85	7,85	7,85	7,85	7,30
Coefficiente de atividade operacional do íon hidrogênio - fH <sup>+</sup> <sub>op</sub>	0,868	0,868	0,868	0,868	0,868	0,868	0,882
Alcalinidade - Alc (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	111	111	111	111	111	111	102,5
Dureza total - DT (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	235	-	235	235	235	235	235

Continua.

TABELA 5 - (Continuação)

PARÂMETROS \ AMOSTRAS TIPO	a	b	c	d	e	f	g
Cálcio - Ca <sup>2+</sup> (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	110	-	110	110	110	110	110
Magnésio - Mg <sup>2+</sup> (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	125	-	125	125	125	125	125
Cloreto - Cl <sup>-</sup> (mg/l)	268,85	-	268,85	-	-	-	268,85
Sulfato - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	26,91	-	26,91	-	-	-	26,91
Coliformes totais - CT (NMP/100 ml)	2	-	-	-	-	-	0
Cloro residual - Cl.Res. (mg/l)	-	-	-	-	-	-	3,0
OBSERVAÇÃO	Água bruta	Água aerada	Mistura das águas bruta e aerada	Água decan- tada	Reunião das águas decan- tadas	Água filtra- da	Água clora- da

TABELA 6 - Resultados dos valores médios dos parâmetros físico-químicos e bacteriológicos obtidos na 1ª Etapa da pesquisa a 25°C.

AMOSTRAS TIPO PARÂMETROS	a	b	c	d	e	f	g
Sólidos totais dissolvidos - STD (mg/l)	597	-	598,6	-	-	-	603,80
Força iônica - I	0,015	-	0,015	-	-	-	0,015
Oxigênio dissolvido - OD (mg/l)	6,40	7,32	7,00	-	-	-	-
Dióxido de carbono - CO <sub>2</sub> (mg/l)	3,87	2,99	3,87	-	-	-	5,10
Cor (Pt - Co) (mg/l)	2,50	-	2,50	-	-	< 2,50	< 2,50
Turbidez (NTU) (mg/l)	1,00	-	0,98	0,94	0,99	0,76	0,68
pH operacional - pH <sub>op</sub>	7,85	7,91	7,85	7,85	7,85	7,85	7,38
Coefficiente de atividade operacional do íon hidrogênio - fh <sup>+</sup> <sub>op</sub>	0,865	0,865	0,865	0,865	0,865	0,865	0,883

Continua.

TABELA 6 - (Continuação)

AMOSTRAS TIPO PARÂMETROS	a	b	c	d	e	f	g
Alcalinidade - Alc (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	110,40	110,40	110,40	110,40	110,40	110,40	105,80
Dureza total - DT (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	233	-	233	233	233	233	233
Cálcio - Ca <sup>2+</sup> (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	106	-	106	106	106	106	106
Magnésio - Mg <sup>2+</sup> (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	127	-	127	127	127	127	127
Cloreto - Cl <sup>-</sup> (mg/l)	266,82	-	266,82	-	-	-	266,82
Sulfato - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	26,91	-	26,91	-	-	-	26,91
Coliformes totais - CT (NMP/100 ml)	5,4	-	-	-	-	-	0
Cloro residual - Cl.Res. (mg/l)	-	-	-	-	-	-	1,72
OBSERVAÇÃO	Água bruta	Água aerada	Mistu- ra das águas bruta e aerada	Água decan- tada	Reunião das águas decan- tadas	Água filtra- da	Água clora- da

da água, ou seja, para uma força iônica de 0,015 e à temperatura de 25°C. A metodologia de cálculo segue o exposto no Capítulo 3, ou seja:

(2) O ponto de equilíbrio iônico da água ou da fase aquosa (Ponto-1) foi estabelecido no Diagrama MCL pela interseção das linhas de pH e alcalinidade e resultou nos seguintes dados (Ver Fig. 17):

Ponto - 1

pH = 7,85

Alc = 110 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>

Ac = 115 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>

Ca<sub>s</sub><sup>2+</sup> = 125 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>

C<sub>2</sub> = -15 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>

Sendo o cálcio de saturação (Ca<sub>s</sub><sup>2+</sup> = 125 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>) maior que o cálcio atual ou cálcio obtido da amostra (Ca<sub>at</sub><sup>2+</sup> = 106 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>), a água é inicialmente subsaturada com relação a CaCO<sub>3</sub>. Portanto, com o tempo haverá dissolução de CaCO<sub>3</sub>.

(3) A seguir, foi obtido o ponto de equilíbrio entre o CO<sub>2</sub> no ar e as espécies carbônicas em solução, ou seja, o Ponto-2 (novo ponto de equilíbrio iônico). Este ponto foi determinado pela interseção da linha de alcalinidade do Ponto-1 com a linha A (linha de equilíbrio das fases aquosa e gasosa) com as seguintes características:

Ponto - 2

Alc = 110 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>

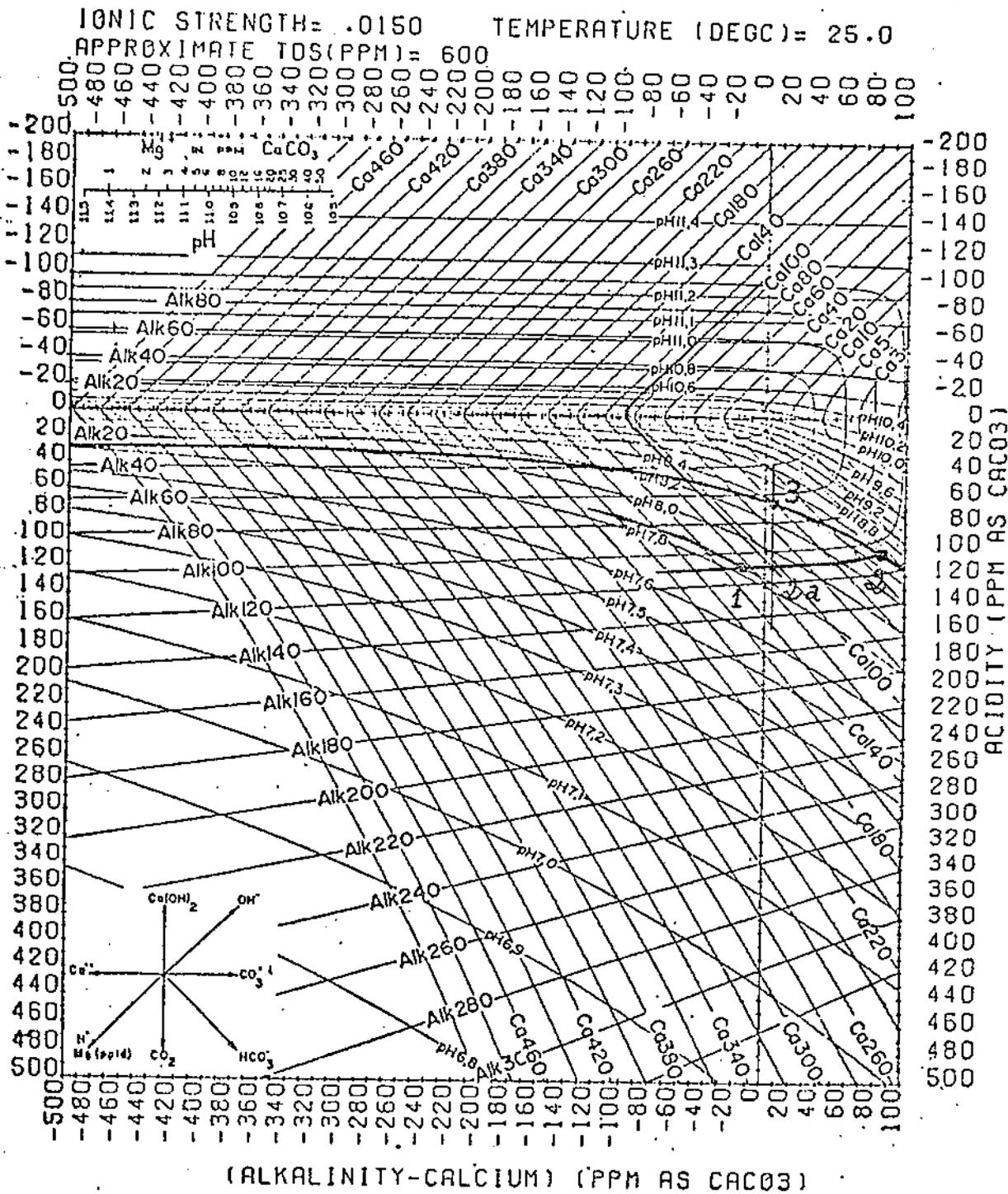


Fig. 17 - Diagrama MCL: sistema de aeração: equilíbrio entre o CO<sub>2</sub> no ar e as espécies carbônicas em solução.

$$C_2 = 85 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} = 8,60$$

$$Ca_S^{2+} = 25 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$Ac = 105 \text{ mg/lCaCO}_3$$

Sendo o cálcio de saturação ( $Ca_S^{2+} = 25 \text{ mg/lCaCO}_3$ ) menor que o cálcio atual ( $Ca_{at}^{2+} = 106 \text{ mg/lCaCO}_3$ ), a água é, após a aeração, supersaturada com relação a  $CaCO_3$ . Portanto, com o tempo haverá precipitação de  $CaCO_3$ .

(4) Para determinar o valor de  $C_2$  do Ponto - 3 (estado final da água aerada), efetuou-se a interseção das linhas de cálcio e alcalinidade da água bruta e, obteve-se o Ponto - 2a com os seguintes dados:

Ponto - 2a

$$Ca^{2+} = 106 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$Alc = 110 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$C_2 = 4 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$Ac = 113 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} = 7,90$$

(5) Finalmente, o estado final da água aerada (Ponto - 3) ficou estabelecido pela interseção da linha de  $C_2$  do Ponto-2a e a linha A, ou seja:

Ponto - 3

$$C_2 = 4 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$Alc = 64 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$Ca^{2+} = 60 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$Ac = 73 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} = 8,40$$

A quantidade de dióxido de carbono -  $\text{CO}_2$  expelido da água para o ar é dado pela diferença de acidez entre os pontos 1 e 3, ou seja, Eq. (63):

$$\text{CO}_2 \text{ exp} = \Delta A_c = A_c(1) - A_c(3) = 115 - 73 = 42 \text{ mg/lCaCO}_3$$

ou seja, 18,48 mg/l $\text{CO}_2$ .

Após a mistura das águas bruta e aerada, o seu estado inicial apresentou os mesmos valores médios dos parâmetros de pH, Alc,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e força iônica da água bruta (Ver Tabela 6). Portanto, o ponto de equilíbrio iônico ou Ponto-1 é o mesmo apresentado acima. Então, a água tipo "c" (mistura das águas bruta e aerada) é inicialmente subsaturada com relação a  $\text{CaCO}_3$  (cálcio de saturação maior que o cálcio atual).

A ordenada  $C_2$  do Ponto-4 (ponto de equilíbrio da fase sólida e aquosa ou ponto de saturação da água) é dada pela interseção das linhas de cálcio e alcalinidade da água tipo "c", ou seja, a mesma do Ponto-2a apresentado acima. Com este valor de  $C_2$ , foi feita a interseção com a acidez do Ponto-1 para determinar o Ponto-4 que tem as seguintes características (Ver Fig. 18):

#### Ponto - 4

$$C_2 = 4 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$A_c = 115 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 108 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Alc} = 112 \text{ mg/lCaCO}_3$$

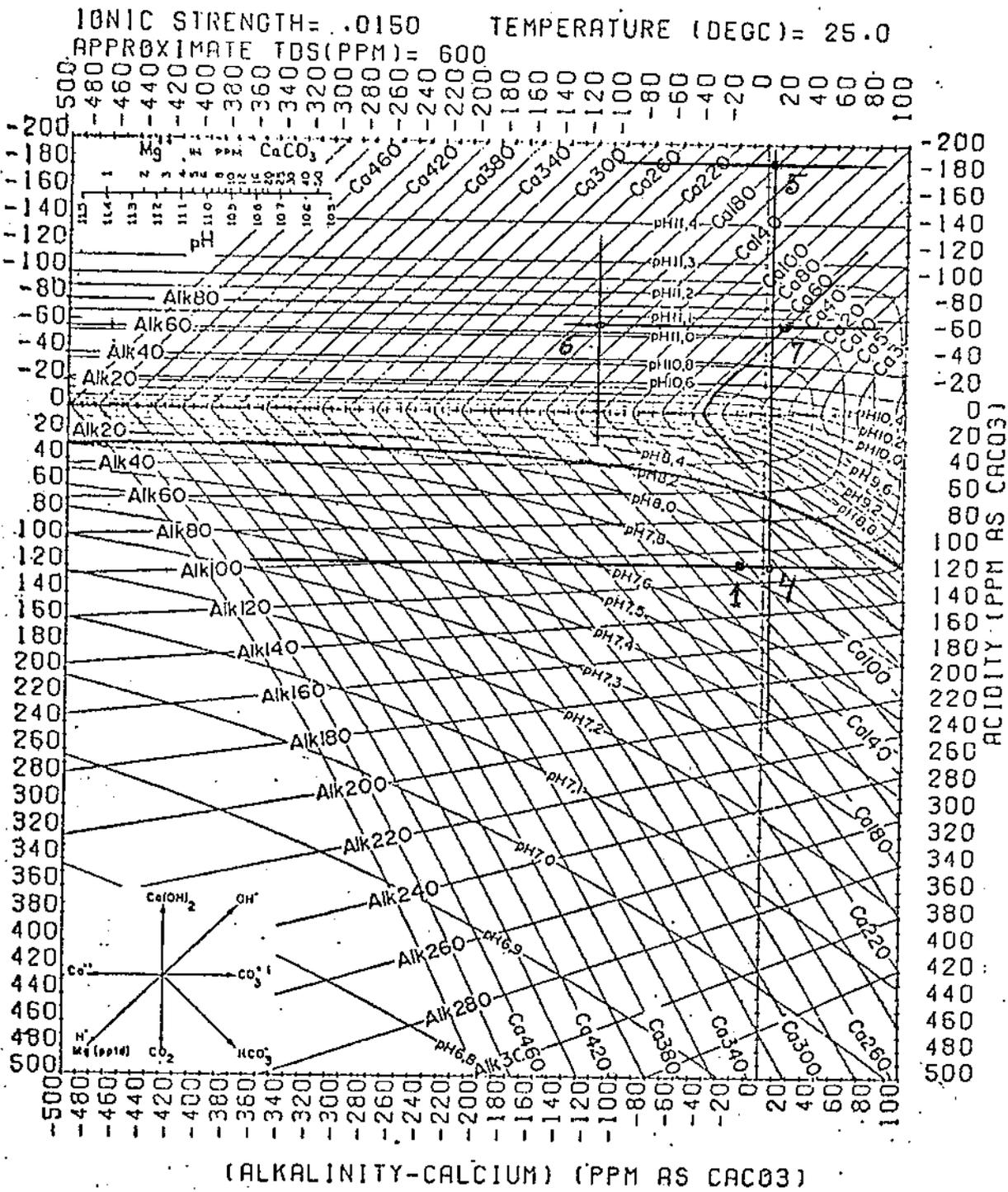


Fig. 18 - Diagrama MCL: determinação da dosagem de Ca(OH)<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para precipitar magnésio e cálcio.

$$\text{pH} = 7,85$$

O estudo do processo de abrandamento por Cal-soda para a 1ª Etapa da pesquisa, a partir dos dados da tabela supra citada, foi feito da seguinte forma:

(i) Inicialmente, estabeleceu-se que as concentrações finais de magnésio e cálcio fossem de 5 mg/lCaCO<sub>3</sub> e 55 mg/lCaCO<sub>3</sub>, respectivamente. Estes geralmente são valores aceitáveis pelo consumidor. A metodologia de cálculo segue o exposto no Capítulo 3, ou seja:

(ii) Para um ajustamento da concentração inicial de magnésio de 127 mg/lCaCO<sub>3</sub> para uma concentração final de 5 mg/lCaCO<sub>3</sub>, o pH é de 11,05 (Ver nomograma pH x Mg<sup>2+</sup> no Diagrama MCL adotado ou Fig. 18). A interseção do valor de pH 11,05 com o novo valor de C<sub>2</sub> define o Ponto - 6 (ponto do estado saturado após a dosagem com Ca(OH)<sub>2</sub> e precipitação de Mg(OH)<sub>2</sub>).

O novo valor de C<sub>2</sub> devido a precipitação do Mg(OH)<sub>2</sub> é obtido a partir da Eq. (155), ou seja:

$$\Delta C_2 = - \text{Mg(OH)}_2 \text{ ppt}$$

$$\Delta C_2 = - (127 - 5) = - 122 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$C_2(6) = C_2(4) + \Delta C_2$$

$$C_2(6) = 4 + (-122) = - 118 \text{ mg/lCaCO}_3$$

Portanto, o Ponto - 6 tem as seguintes características:

Ponto - 6

$$\text{pH} = 11,05$$

$$C_2 = -118 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Mg}^{2+} = 5 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 182 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Alc} = 64 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ac} = -64 \text{ mg/lCaCO}_3$$

(iii) A quantidade de cal necessária para realizar a precipitação de  $\text{Mg(OH)}_2$  é determinada pelo ponto imediatamente anterior, ou seja, o Ponto - 5, a partir do novo valor da acidez dado pela Eq. (150):

$$\Delta\text{Ac} = - \text{Mg(OH)}_2\text{ppt}$$

$$\text{Ac}(5) - \text{Ac}(6) = - \text{Mg(OH)}_2\text{ppt}$$

$$\text{Ac}(5) = \text{Ac}(6) - \text{Mg(OH)}_2\text{ppt}$$

$$\text{Ac}(5) = -64 - 122 = -186 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A interseção deste valor de acidez com o valor de  $\text{C}_2$  do Ponto - 4 define o Ponto - 5 cujas características são:

#### Ponto - 5

$$\text{Ac} = -186 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = 4 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 182 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Alc} = 186 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} > 11,40$$

$$\text{Mg}^{2+} < 1 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A dosagem de hidróxido de cálcio -  $\text{Ca(OH)}_2$  para efetuar a precipitação do hidróxido de magnésio -  $\text{Mg(OH)}_2$  é determinada (a) pela diferença algébrica entre a acidez dos pontos 4 e 5, a saber:

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ requerido} = \text{Ac}(4) - \text{Ac}(5) = 115 - (-186) = 301 \text{ mg/lCaCO}_3$$

ou (b) através da Eq. (160):

$$\text{Ca(OH)}_2\text{ad} = \{A_c(4) - A_c(6)\} + \text{Mg(OH)}_2 \text{ ppt}$$

$$\text{Ca(OH)}_2\text{ad} = \{115 - (-64)\} + 122 = 301 \text{ mg/lCaCO}_3$$

(iv) O ajustamento da concentração do cálcio de 106 mg/lCaCO<sub>3</sub> inicial à uma concentração final de 55 mg/lCaCO<sub>3</sub> via dosagem química com carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, não afeta a acidez. Portanto, a condição final saturada da água, após a precipitação do cálcio, é dada pela interseção das linhas de acidez do Ponto - 6 e do novo valor ajustado de cálcio (55 mg/lCaCO<sub>3</sub>) definindo o Ponto - 7, ou seja:

Ponto - 7

$$A_c = -64 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 55 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} = 11,05$$

$$A_{lc} = 66 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$C_2 = 11 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Mg}^{2+} = 5 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A dosagem de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> requerida para precipitar o cálcio - Ca<sup>2+</sup> é determinada pela diferença dos valores de C<sub>2</sub> entre os pontos 7 e 6, a saber:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{ad} = C_2(7) - C_2(6) = 11 - (-118) = 129 \text{ mg/lCaCO}_3$$

(v) Observa-se dos parâmetros obtidos do Ponto - 7 que o valor de pH é bastante elevado. Para a correção de pH a valores pertinentes às águas naturais (6,5 ≤ pH ≤ 9,5), é possível aplicar a recarbonatação da água até que seja atingida a saturação com relação a CaCO<sub>3</sub>. A interpretação dessa adi-

ção no Diagrama MCL é a de prolongar uma reta para baixo e perpendicular ao Ponto - 7, até interceptar as linhas de alcalinidade ( $66 \text{ mg/lCaCO}_3$ ) e cálcio ( $55 \text{ mg/lCaCO}_3$ ). Dessa forma, obtém-se o Ponto - 8 (Ver Fig. 19):

Ponto - 8

$$\text{Alc} = 66 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 55 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = 11 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} = 8,45$$

$$\text{Ac} = 64 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A quantidade de  $\text{CO}_2$  requerida para a água atingir a saturação com relação a  $\text{CaCO}_3$  é dada pela diferença entre a acidez dos pontos 8 e 7, ou seja:

$$\text{CO}_{2\text{ad}} = \text{Ac}(8) - \text{Ac}(7) = 64 - (-64) = 128 \text{ mg/lCaCO}_3.$$

(vi) Considerando que a água final deve ser ligeiramente supersaturada com relação a  $\text{CaCO}_3$ , adotou-se um potencial de precipitação de  $5 \text{ mg/lCaCO}_3$ . A partir das Eqs. (166) e (167), obtém-se os valores de saturação de alcalinidade e cálcio:

$$\text{Alc}_s = \text{Alc}_f - x = 66 - 5 = 61 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}_s^{2+} = \text{Ca}_f^{2+} - x = 55 - 5 = 50 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A interseção dos novos valores de alcalinidade e cálcio, determina a acidez à saturação ou final da água, dada pelo Ponto - 9 com as seguintes características:

Ponto - 9

$$\text{Alc} = 61 \text{ mg/lCaCO}_3$$

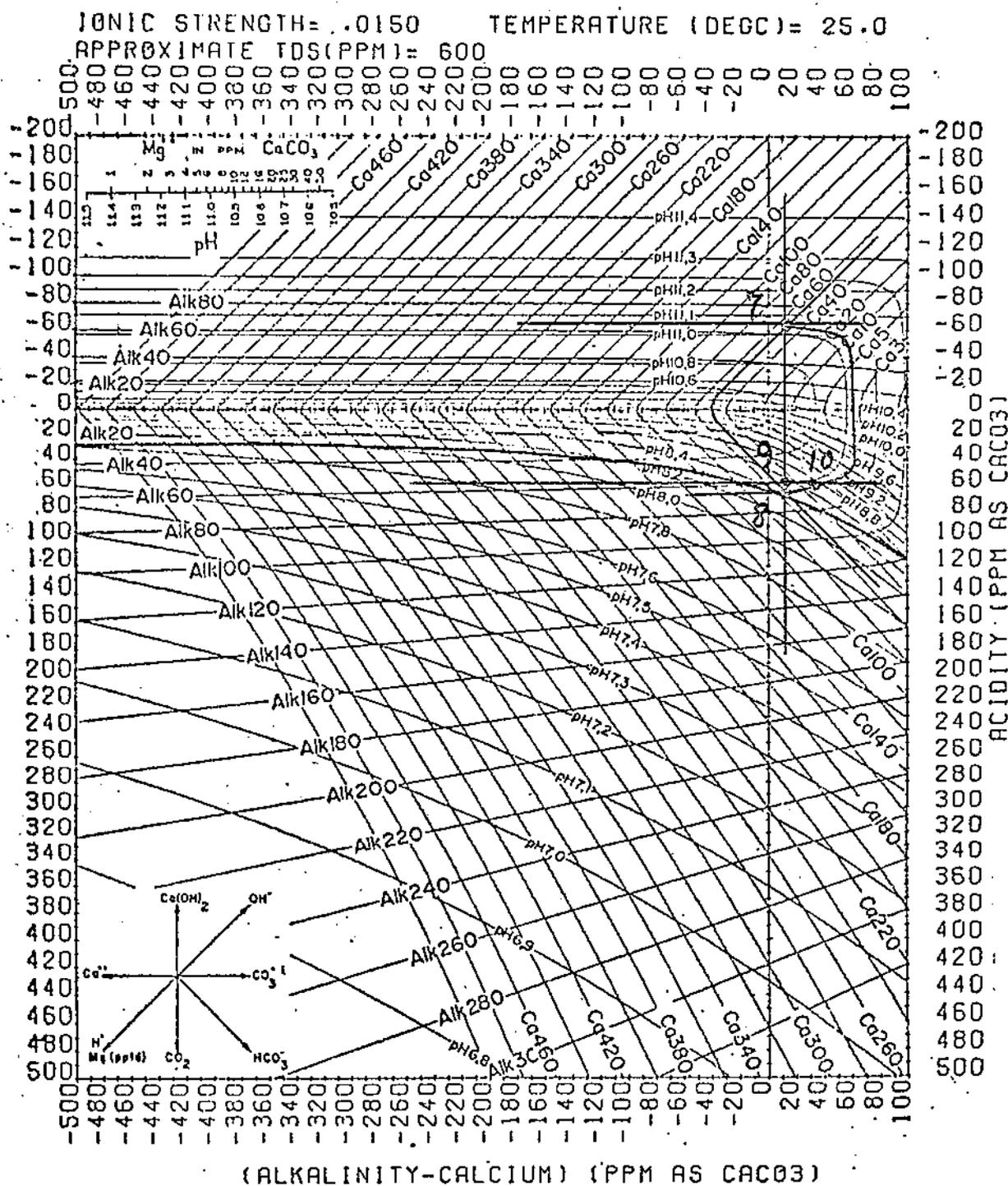


Fig. 19 - Diagrama MCL: determinação de CO<sub>2</sub> para a água atingir a saturação com relação a CaCO<sub>3</sub> e para um potencial de precipitação de 5 mg/lCaCO<sub>3</sub>

$$\text{Ca}^{2+} = 50 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{pH} = 8,55$$

$$\text{Ac} = 60 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = 11 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

A quantidade de  $\text{CO}_2$  requerida para este potencial de precipitação é dada pela diferença da acidez entre os pontos 9 e 7, ou seja:

$$\text{CO}_2^{\text{ad}} = \text{Ac}(9) - \text{Ac}(7) = 60 - (-64) = 124 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

(vii) A condição final da água (Ponto - 10) ao atingir a estabilização com relação a  $\text{CaCO}_3$  é determinada pela interseção das linhas de alcalinidade final e acidez final, ou seja, alcalinidade do Ponto - 8 e a acidez do Ponto - 9:

Ponto - 10

$$\text{Alc} = 66 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{Ac} = 60 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 27 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{pH} = 8,75$$

$$\text{C}_2 = 39 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

O Índice de Saturação de Langelier - IS, correspondente ao potencial de precipitação de  $5 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$  com adição de  $124 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$  de  $\text{CO}_2$  é o seguinte (Ver Eq. (163)):

$$\text{pH}_s = \text{pH} + \text{IS}$$

$$\text{IS} = 8,55 - 8,45 = 0,1$$

ou seja, um IS de + 0,1

(viii) Outra maneira de se estabelecer um pequeno excesso de recarbonatação com relação a  $\text{CaCO}_3$  ou leve supersaturação, consiste na adoção de um Índice de Saturação de Langelier - IS, como, por exemplo, IS de + 0,2. A partir do valor de pH do Ponto - 8 é determinado o seu novo valor à saturação de acordo com a Eq. (163), ou seja:

$$\text{pH}_s = 8,45 + 0,2 = 8,65$$

A interseção da linha do novo valor de pH com a linha de alalinidade do Ponto - 8, determina o Ponto - 11 com as seguintes características (Ver Fig. 20):

Ponto - 11

$$\text{pH} = 8,65$$

$$\text{Alc} = 66 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 29 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = 37 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ac} = 62 \text{ mg/lCaCO}_3$$

(ix) A condição final da água quando atinge a estabilização com relação a  $\text{CaCO}_3$  é obtida pela interseção da linha de acidez com a linha de  $\text{C}_2$  do Ponto - 8, ou seja:

Ponto - 12

$$\text{Ac} = 62 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = 11 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} = 8,50$$

$$\text{Alc} = 63 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 52 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A dosagem de dióxido de carbono -  $\text{CO}_2$  requerida para

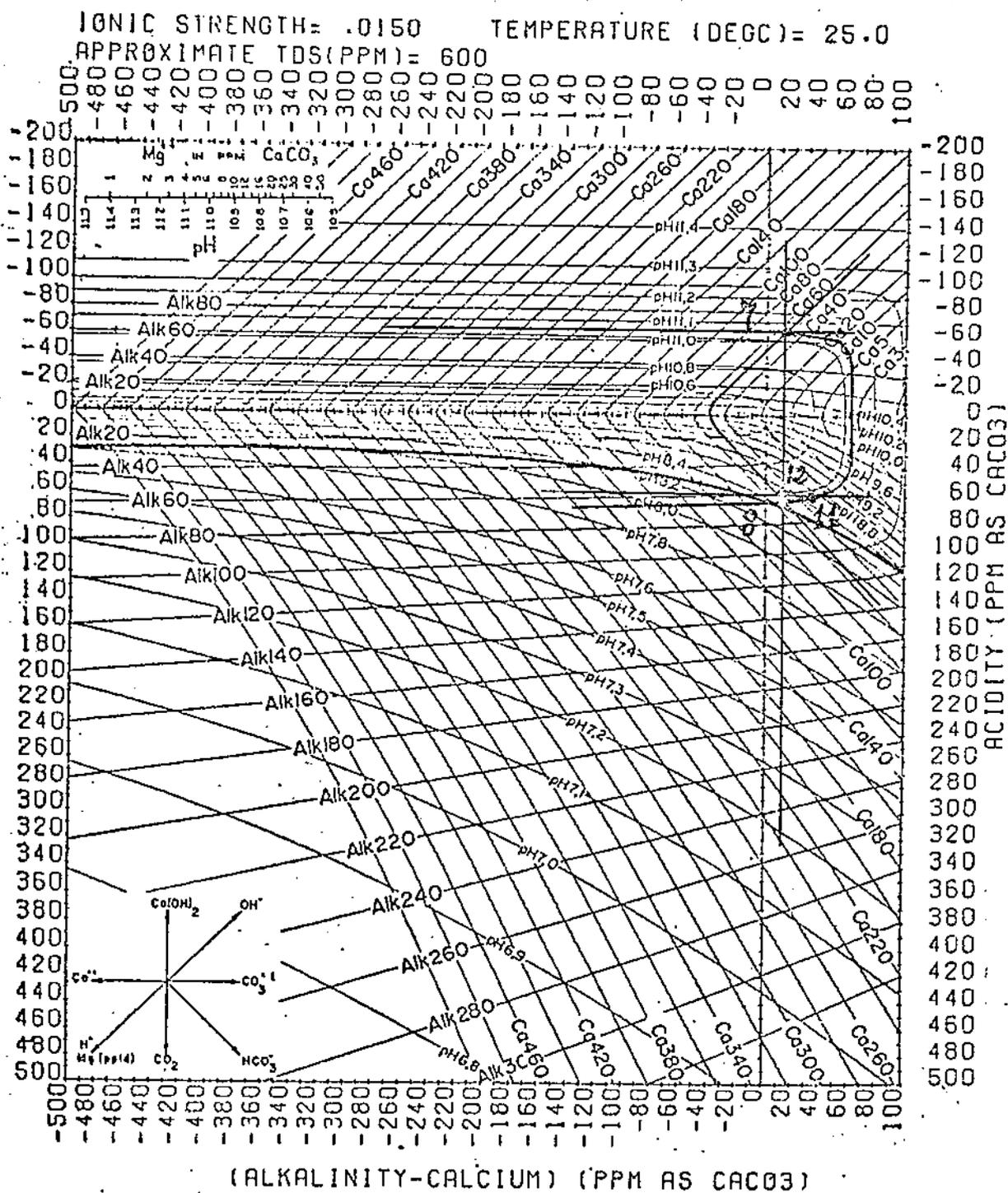


Fig. 20 - Diagrama MCL: determinação da dosagem de CO<sub>2</sub> para um IS de + 0,2.

um IS de + 0,2 é determinada pela Eq. (161):

$$\text{CO}_2\text{ad} = \text{Ac}(12) - \text{Ac}(7) = 62 - (-64) = 126 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A quantidade de  $\text{CaCO}_3$  precipitado é determinada pela Eq. (165):

$$\text{CaCO}_3\text{ppt} = \Delta\text{Ca}^{2+} = \Delta\text{Alc}$$

$$\text{CaCO}_3\text{ppt} = \text{Ca}_{(7)}^{2+} - \text{Ca}_{(12)}^{2+} = 55 - 52 = 3 \text{ mg/lCaCO}_3$$

ou,

$$\text{CaCO}_3\text{ppt} = \text{Alc}(7) - \text{Alc}(12) = 66 - 63 = 3 \text{ mg/lCaCO}_3$$

(x) O pH elevado da água abrandada também pode ser corrigido mediante o uso de um ácido, como por exemplo, o ácido sulfúrico. A saturação com relação a  $\text{CaCO}_3$  é atingida ao se prolongar uma reta para baixo, à  $45^\circ$ , a partir do Ponto - 7, até interceptar a linha do valor de pH pré-estabelecido. Neste caso, foi adotado uma correção do pH para o valor de 8,40. Portanto esta interseção, define o Ponto - 13 com os dados seguintes (Ver Fig. 21):

#### Ponto - 13

$$\text{pH} = 8,40$$

$$\text{Ca}^{2+} = 117 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Alc} = 33 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = -84 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ac} = 31 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A quantidade de ácido requerida para a água atingir a saturação com  $\text{CaCO}_3$  para o pH de 8,40 é dada pela diferença de acidez entre os pontos 13 e 7, ou seja:

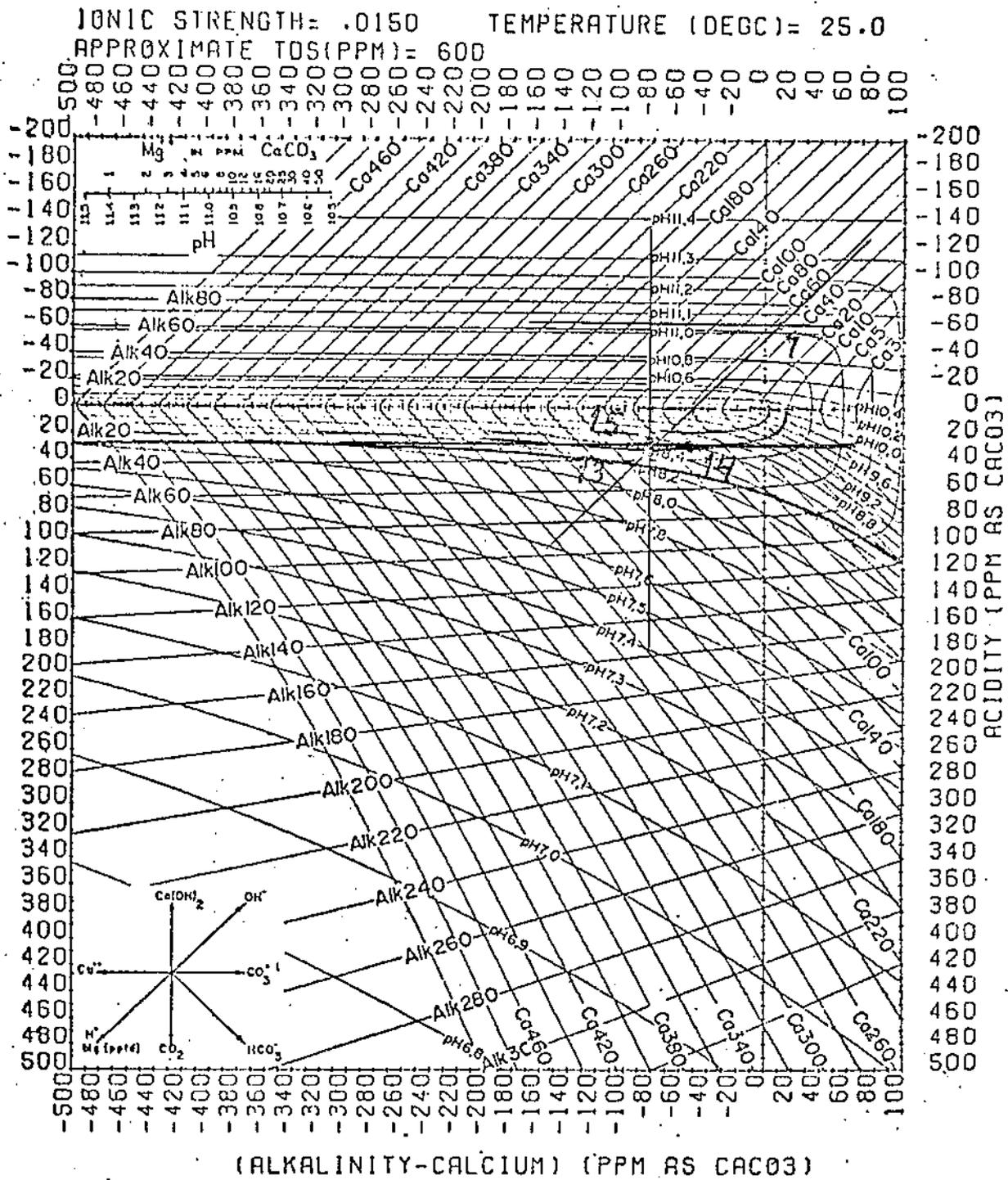


Fig. 21 - Diagrama MCL: pós-estabilização da água usando  $H_2SO_4$  para obtenção de um pH de 8,40 e para um IS de + 0,2.

$$\text{H}_2\text{SO}_4^{\text{ad}} = \text{Ac}(13) - \text{Ac}(7) = 31 - (-64) = 95 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

(xi) Para uma ligeira supersaturação foi adotado um IS de + 0,2. Pela Eq. (163) é determinado o novo valor de pH, ou seja:

$$\text{pH}_s = \text{pH}(13) + 0,2$$

$$\text{pH}_s = 8,40 + 0,2 = 8,60$$

A interseção da linha do novo valor de pH com a linha de alcalinidade do Ponto - 13, determina o Ponto - 14, a saber:

Ponto - 14

$$\text{pH} = 8,60$$

$$\text{Alc} = 33 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 82 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = -49 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{Ac} = 27 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

(xii) A condição final da água ou estabilização final quando atinge a saturação com relação a  $\text{CaCO}_3$  é obtida pela interseção da linha de acidez com a linha de  $\text{C}_2$  do Ponto - 13, ou seja:

Ponto - 15

$$\text{Ac} = 27 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = -84 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{pH} = 8,50$$

$$\text{Ca}^{2+} = 110 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{Alc} = 26 \text{ mg}/\ell\text{CaCO}_3$$

A dosagem de ácido sulfúrico -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  requerida para

um IS de + 0,2 é determinada pela Eq. (174), a saber:

$$H_2SO_4^{ad} = -\Delta C_1 = - \{A_C(7) - A_C(15)\} = - \{-64-27\} = 91 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A quantidade de  $CaCO_3$  precipitado com a supersaturação da água com a adoção de um IS de + 0,2 é a seguinte:

$$CaCO_3 \text{ ppt} = Alc(13) - Alc(15) = 33 - 26 = 7 \text{ mg/lCaCO}_3$$

ou,

$$CaCO_3 \text{ ppt} = Ca^{2+}_{(13)} - Ca^{2+}_{(15)} = 117 - 110 = 7 \text{ mg/lCaCO}_3$$

(xiii) Para um potencial de precipitação de  $5 \text{ mg/lCaCO}_3$  e uma leve supersaturação da água com o uso de ácido sulfúrico (Ver Fig. 22), obtém-se o seguinte:

$$Alc_{(16)} = Alc_{(13)} - 5 = 33 - 5 = 28 \text{ mg/lCaCO}_3$$

e,

$$Ca^{2+}_{(16)} = Ca^{2+}_{(13)} - 5 = 117 - 5 = 112 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A interseção das linhas dos novos valores de alcalinidade e cálcio ( $28 \text{ mg/lCaCO}_3$  e  $112 \text{ mg/lCaCO}_3$ , respectivamente), determina o Ponto - 16 com as seguintes características:

Ponto - 16

$$Alc = 28 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$Ca^{2+} = 112 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$C_2 = -84 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$Ac = 28 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$pH = 8,45$$

O estado final da água quando atinge a saturação com relação a  $CaCO_3$  é obtido pela interseção das linhas de aci-

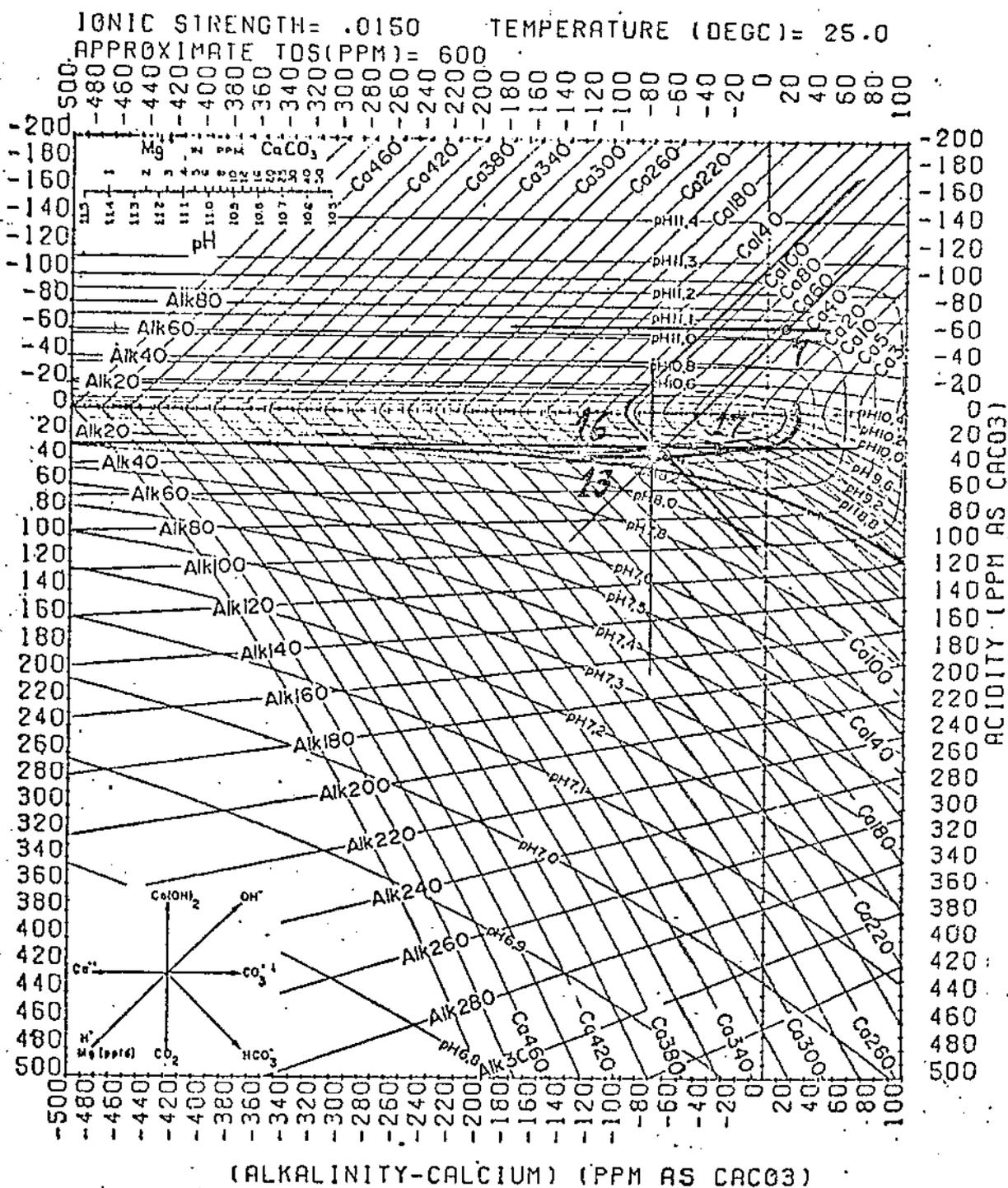


Fig. 22 - Diagrama MCL: determinação da dosagem de  $H_2SO_4$  para um potencial de precipitação de  $5 \text{ mg/lCaCO}_3$ .

dez e alcalinidade dos pontos 16 e 13, respectivamente, ou seja:

Ponto - 17

$$Ac = 28 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$Alc = 33 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$Ca^{2+} = 60 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$pH = 8,70$$

$$C_2 = -27 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A dosagem de  $H_2SO_4$  requerida para se obter um potencial de precipitação de  $5 \text{ mg/lCaCO}_3$  é determinada pela diferença de acidez entre os pontos 7 e 17, ou seja;

$$H_2SO_{4ad} = -\Delta Ac = - | Ac(7) - Ac(17) | = - | -64 - 28 | = 92 \text{ mg/lCaCO}_3$$

O Índice de Saturação de Langelier - IS, correspondente ao potencial de precipitação de  $5 \text{ mg/lCaCO}_3$  com adição de  $92 \text{ mg/lCaCO}_3$  de  $H_2SO_4$  é o seguinte (Ver Eq. (163)):

$$pH_s = pH + IS$$

$$IS = 8,45 - 8,40 = 0,05$$

ou seja, um IS de + 0,05

A Tabela 7 mostra os resultados teóricos da 1ª Etapa da pesquisa via Diagrama MCL.

### 5.3 - Resultados Experimentais da 2ª Etapa da Pesquisa

Na 2ª Etapa da pesquisa foram levantados parâmetros físico-químicos da água coletada no ponto "c", ou seja, no

TABELA 7 - Resultados teóricos da 1ª Etapa obtidos através da utilização do Diagrama MCL, para  $T = 25^{\circ}\text{C}$  e  $I = 0,015$ .

PROCESSO DE TRATAMENTO	Nº DO PONTO DO DIA GRAMA MCL	Alc	Ac	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	C <sub>2</sub>	pH UNIDADES DE pH	OBSERVAÇÃO X = mg/lCaCO <sub>3</sub>
		mg/lCaCO <sub>3</sub>						
Água inicial	1	110	115	106	127	- 15	7,85	Água subsaturada com CaCO <sub>3</sub> : Ca <sub>s</sub> <sup>2+</sup> = 25 X > Ca <sub>at</sub> <sup>2+</sup> = 106 X
Aeração								
Água após a aeração (desestabilizada)	2	110	105	106	125	85	8,60	Água supersaturada com CaCO <sub>3</sub> : Ca <sub>s</sub> <sup>2+</sup> = 25 X < Ca <sub>at</sub> <sup>2+</sup> = 106 X
Determinação de C <sub>2</sub> do ponto 3	2a	110	113	106	-	4	7,90	
Estado final da água aerada	3	64	73	60	125	4	8,40	Condição de saturação da água
Estado saturado da mistura das águas bruta e aerada	4	112	115	108	125	4	7,85	Condição de saturação da água
Abrandamento por Cal-Soda								

Continua.

TABELA 7 - (Continuação)

PROCESSO DE TRATAMENTO	Nº DO PONTO NO DIAGRAMA MCL	Alc	Ac	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	C <sub>2</sub>	pH UNIDADES DE pH	OBSERVAÇÃO X = mg/lCaCO <sub>3</sub>
		mg/lCaCO <sub>3</sub>						
Dosagem de 301 X de Cal, Ca(OH) <sub>2</sub>	5	186	-186	182	< 1	4	> 11,40	Elevação do pH e precipitação de 122 X de Mg(OH) <sub>2</sub> .
	6	64	- 64	182	5	-118	11,05	- Água desestabilizada - Água estabilizada (estado saturado da água)
Dosagem de 129 X de soda, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7	66	- 64	55	5	11	11,05	Ajustamento da concentração final de cálcio
Pós-estabilização								
Recarbonatação:								
a) Adição de 128 X de CO <sub>2</sub> para a água atingir a saturação com CaCO <sub>3</sub>	8	66	64	55	5	11	8,45	Água saturada com CaCO <sub>3</sub>
b) Adição de 124 X de CO <sub>2</sub> para um potencial de precipitação de 5 X	9	61	60	50	5	11	8,55	Água desestabilizada (Água que sai da ETA) (com IS de + 0,1)
c) Condição final da água (condição de saturação)	10	66	60	27	5	39	8,75	Condição final no sistema de transmissão

Continua.

TABELA 7 - (Continuação)

PROCESSO DE TRATAMENTO	Nº DO PONTO NO DIA GRAMA MCL	Alc	Ac	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	C <sub>2</sub>	pH UNIDADES DE pH	OBSERVAÇÃO X = mg/lCaCO <sub>3</sub>
		mg/lCaCO <sub>3</sub>						
d) Adição de 126 X de CO <sub>2</sub> para um IS de + 0,2	11	66	62	29	5	37	8,65	Água desestabilizada (Água que sai da ETA)
e) Condição final da água. (condição de saturação)	12	63	62	52	5	11	8,50	Condição final no sistema de transmissão (com potencial de precipitação de 3 X)
Dosagem com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :								
a) Adição de 95 X de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para pH = 8,40	13	33	31	117	5	-84	8,40	Ajustamento do pH (água saturada com CaCO <sub>3</sub> )
b) Adição de 91 X de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para IS de + 0,2	14	33	27	82	5	-49	8,60	Água desestabilizada (Água que sai da ETA)
c) Condição final da água (condição de saturação)	15	26	27	110	5	-84	8,50	Condição final no sistema de transmissão (com potencial de precipitação de 7 X)
d) Adição de 92 X de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para um potencial de precipitação de 5 X	16	28	28	112	5	-84	8,45	Água desestabilizada (Água que sai da ETA) (com IS de + 0,05)
e) Condição final da água. (condição de saturação)	17	33	28	60	5	-27	8,70	Condição final no sistema de transmissão.

local onde há mistura das águas bruta e aerada. Nesta etapa, a ETA de Gravatã funcionava de modo idêntico ao da 1ª Etapa, conforme descrito anteriormente.

Os parâmetros físico-químicos obtidos experimentalmente na 2ª Etapa, à temperatura de 25°C, foram as seguintes: sólidos totais dissolvidos - STD, dióxido de carbono - CO<sub>2</sub>, cor, turbidez, pH operacional - pH<sub>op</sub>, alcalinidade total - Alc, dureza total - DT, cálcio - Ca<sup>2+</sup> e magnésio - Mg<sup>2+</sup>.

Os parâmetros força iônica - I e coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio - fH<sup>+</sup><sub>op</sub> foram calculados a partir da fórmula de Langelier e da titulação de Gran, respectivamente (Ver Capítulo 4).

A determinação da alcalinidade total via titulação de Gran implicou o uso das Tabelas IV-1 a IV-30, que estão listadas no Anexo IV.

A coluna 6 da Tabela 8 mostra os resultados médios dos experimentos realizados na 2ª Etapa e serve de base para o estudo teórico do processo de abrandamento proposto (processo cal-soda) em se utilizando o Diagrama MCL e a teoria de Loewenthal et alii, (1986).

#### 5.4 - Resultados Teóricos para a 2ª Etapa da Pesquisa

O estudo teórico do processo de abrandamento por cal-soda para a 2ª Etapa da pesquisa a partir dos dados da coluna 6 da Tabela 8 foi feita do seguinte modo:

1) Inicialmente, foi escolhido o Diagrama MCL em função das

TABELA 8 - Resultados experimentais e seus valores médios obtidos na 2ª Etapa da pesquisa a 25°C.

PARÂMETROS	AMOSTRA TIPO "c"					
	(mistura das águas bruta e aerada)					
Sólidos totais dissolvidos - STD (mg/l)	617	625	620	623	616	620,20
Força iônica - I	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Dióxido de Carbono - CO <sub>2</sub> (mg/l)	0	0	0	0	0	0
Cor (Pt - Co) (mg/l)	<2,50	<2,50	<2,50	<2,50	<2,50	<2,50
Turbidez (NTU) (mg/l)	0,63	0,70	0,75	0,78	0,60	0,69
pH operacional - pH <sub>op</sub>	8,60	8,55	8,60	8,60	8,55	8,58
Coefficiente de atividade operacional do íon hidrogênio - fh <sup>+</sup> <sub>op</sub>	0,874	0,865	0,878	0,862	0,865	0,869
Alcalinidade - Alc (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	141	141	142	140,50	140,50	141
Dureza total - DT (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	235	235	240	235	230	235
Cálcio - Ca <sup>2+</sup> (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	115	110	115	115	110	113
Magnésio - Mg <sup>2+</sup> (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	120	125	125	120	120	122
Nº DA EXPERIÊNCIA	1	2	3	4	5	Valores Médios

condições iniciais da água tipo "c" (mistura das águas bruta e aerada), ou seja, para uma força iônica de 0,015 e a temperatura de 25°C.

2) O ponto de equilíbrio iônico da água ou fase aquosa (Ponto-1) é determinado no Diagrama MCL pela interseção das linhas de pH e alcalinidade. Como o ponto plota fora do diagrama (Ver Fig. 23), foi utilizado o Diagrama tipo Deffeye (Ver Fig. 24) para determinar a acidez inicial da água desse ponto. A acidez, com valor de 135 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>, é dada pela interseção das linhas de alcalinidade e pH neste diagrama. Portanto, o Ponto - 1 tem as seguintes características (Ver Fig. 23):

Ponto - 1

pH = 8,58

Alc = 141 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>

Ca<sub>s</sub><sup>2+</sup> = 20 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>

Ac = 135 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>

C<sub>2</sub> = 121 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>

Sendo o cálcio de saturação (Ca<sub>s</sub><sup>2+</sup> = 20 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>) menor que o cálcio atual (Ca<sub>at</sub><sup>2+</sup> = 113 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>), a água é inicialmente supersaturada com relação a CaCO<sub>3</sub>. Portanto, com o tempo haverá precipitação de CaCO<sub>3</sub>.

3) Para determinar o valor de C<sub>2</sub> do Ponto - 2 (estado saturado da água) foi feita a interseção das linhas de cálcio e alcalinidade da água e, obteve-se o Ponto - 2 com as seguintes características:

IONIC STRENGTH = .0150      TEMPERATURE (DEGC) = 25.0  
APPROXIMATE TDS (PPM) = 600

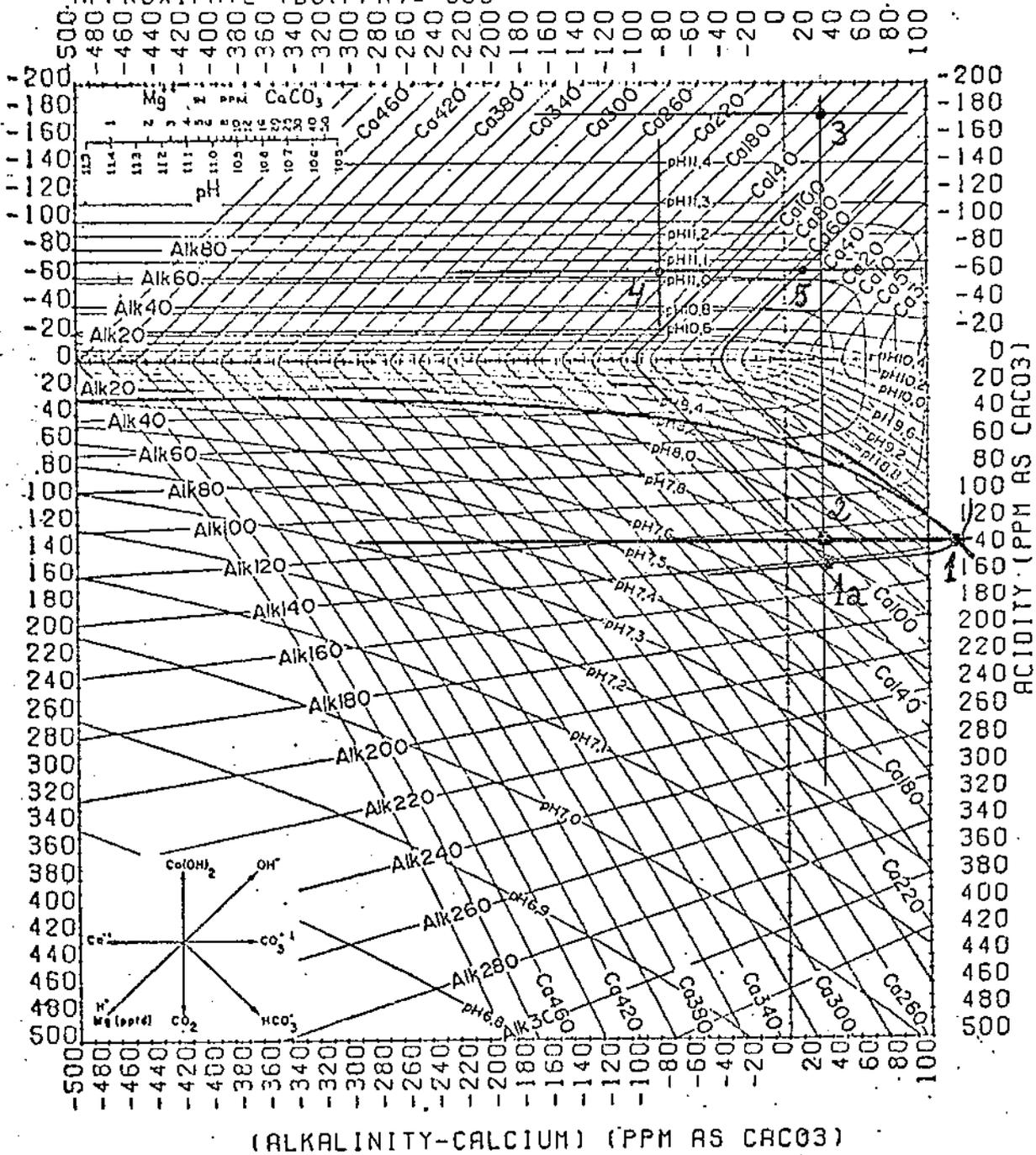


Fig. 23 - Diagrama MCL: determinação das dosagens de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para precipitar magnésio e cálcio.



Ponto - 1a

$$\text{Alc} = 141 \text{ mg/}\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 113 \text{ mg/}\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = 28 \text{ mg/}\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{A}_c = 145 \text{ mg/}\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{pH} = 7,75$$

4) O estado saturado da água ficou estabelecido pela interseção da linha de  $\text{C}_2$  do Ponto - 1a e a acidez determinada pelo Diagrama tipo Deffeye, ou seja:

Ponto - 2

$$\text{C}_2 = 28 \text{ mg/}\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{Ac} = 135 \text{ mg/}\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{pH} = 7,90$$

$$\text{Ca}^{2+} = 100 \text{ mg/}\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{Alc} = 128 \text{ mg/}\ell\text{CaCO}_3$$

Para o ajustamento da concentração do magnésio de 122 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> inicial, à uma concentração final de 5 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>, resulta em um pH de 11,05 de acordo com o nomograma pH x Mg<sup>2+</sup> no Diagrama MCL. A interseção do valor de pH 11,05 com o novo valor de C<sub>2</sub> define o Ponto - 4 (ponto do estado saturado após a dosagem com Ca(OH)<sub>2</sub> e precipitação de Mg(OH)<sub>2</sub>).

O novo valor de C<sub>2</sub> devido a precipitação do Mg(OH)<sub>2</sub> é obtido a partir da Eq. (155), ou seja:

$$\Delta\text{C}_2 = - \text{Mg(OH)}_2\text{ppt}$$

$$\Delta\text{C}_2 = - (122-5) = - 117 \text{ mg/}\ell\text{CaCO}_3$$

$$\text{C}_2(4) = \text{C}_2(2) + \Delta\text{C}_2$$

$$C_2(4) = 28 + (-117) = -89 \text{ mg/lCaCO}_3.$$

Portanto, o Ponto - 4 tem as seguintes características:

Ponto - 4

$$C_2 = -89 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} = 11,05$$

$$\text{Ca}^{2+} = 152 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Alc} = 63 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ac} = -62 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Mg}^{2+} = 5 \text{ mg/lCaCO}_3$$

5) A dosagem de cal necessária para realizar a precipitação de  $\text{Mg(OH)}_2$  é determinada através do Ponto - 3, que é obtido a partir do novo valor da acidez, dado pela Eq. (150):

$$\Delta A_c = - \text{Mg(OH)}_2 \text{ ppt}$$

$$A_c(3) - A_c(4) = - \text{Mg(OH)}_2 \text{ ppt}$$

$$A_c(3) = A_c(4) - \text{Mg(OH)}_2 \text{ ppt}$$

$$A_c(3) = -62 - 117 = -179 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A interseção deste valor de acidez com o valor de  $C_2$  do Ponto - 4 define o Ponto - 3 com as seguintes características:

Ponto - 3

$$C_2 = 28 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$A_c = -179 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Alc} = 180 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 152 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} > 11,40$$

$$\text{Mg}^{2+} < 1 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A dosagem de hidróxido de cálcio -  $\text{Ca(OH)}_2$  para efetuar a precipitação do hidróxido de magnésio -  $\text{Mg(OH)}_2$  é dada (a) pela diferença de acidez dos pontos 2 e 3, a saber:

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ requerido} = A_c(2) - A_c(3) = 135 - (-179) = 314 \text{ mg/lCaCO}_3$$

ou (b) através da Eq. (160):

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ ad} = \{A_c(2) - A_c(4)\} + \text{Mg(OH)}_2 \text{ ppt}$$

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ ad} = 135 - (-62) + 117 = 314 \text{ mg/lCaCO}_3$$

6) O ajustamento da concentração do cálcio de 113 mg/lCaCO<sub>3</sub> inicial à uma concentração final de 55 mg/lCaCO<sub>3</sub> via dosagem com carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, não afeta a acidez. Portanto, a condição final saturada da água, após a precipitação do cálcio, é dada pela interseção das linhas de acidez do Ponto - 4 e do novo valor ajustado de cálcio (55 mg/lCaCO<sub>3</sub>), definindo o Ponto - 5, ou seja:

#### Ponto - 5

$$A_c = -62 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 55 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Mg}^{2+} = 5 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} = 11,05$$

$$A_{lc} = 68 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$C_2 = 13 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A dosagem de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> requerida para precipitar o cálcio -  $\text{Ca}^{2+}$  é determinada pela diferença dos valores de C<sub>2</sub> entre os pontos 4 e 5, ou seja:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ ad} = C_2(5) - C_2(4) = 13 - (-89) = 102 \text{ mg/lCaCO}_3$$

7) A aplicação da dosagem de carbonato de sódio para precipitar o cálcio resulta em um pH elevado, ou seja, 11,05. Para reduzir o pH a um valor pertinente a águas naturais ( $6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$ ), foi aplicada a recarbonatação da água até atingir a saturação com relação a  $\text{CaCO}_3$ . A interpretação dessa adição no Diagrama MCL é a de prolongar uma reta para baixo e perpendicular ao Ponto - 5, até interceptar as linhas de alcalinidade ( $68 \text{ mg/lCaCO}_3$ ) e cálcio ( $55 \text{ mg/lCaCO}_3$ ). Desta forma se determina o Ponto - 6 (Ver Fig. 25):

Ponto - 6

$$\text{Alc} = 68 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 55 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = 13 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} = 8,45$$

$$\text{Ac} = 62 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A quantidade de  $\text{CO}_2$  requerida para a água atingir a saturação com relação a  $\text{CaCO}_3$  é dada pela diferença entre os valores de acidez dos pontos 5 e 6, ou seja:

$$\text{CO}_{2\text{ad}} = \text{Ac}(6) - \text{Ac}(5) = 62 - (-62) = 124 \text{ mg/lCaCO}_3$$

8) Adotando-se um potencial de precipitação de  $5 \text{ mg/l CaCO}_3$  para uma leve supersaturação da água com relação a  $\text{CaCO}_3$ , obtém-se os valores de saturação de alcalinidade e cálcio, a partir das Eqs. (166) e (167):

$$\text{Alc}_s = \text{Alc}_f - X = 68 - 5 = 63 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}_s^{2+} = \text{Ca}_f^{2+} - X = 55 - 5 = 50 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A interseção dos novos valores de alcalinidade e cálcio

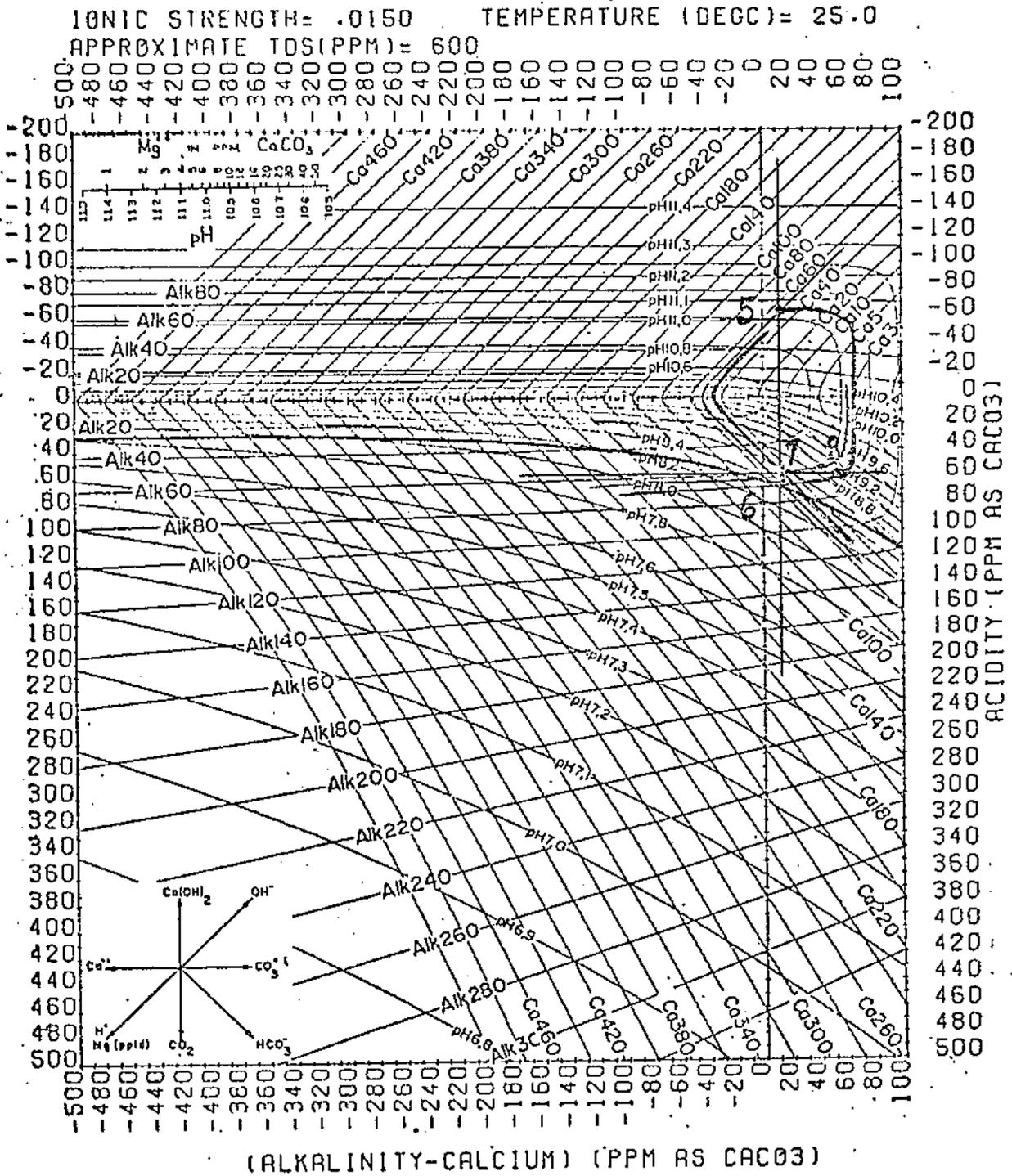


Fig. 25 - Diagrama MCL: determinação da dosagem de CO<sub>2</sub> para atingir a saturação com relação a CaCO<sub>3</sub> e para um potencial de precipitação de 5 mg/lCaCO<sub>3</sub>

cio, determina a acidez à saturação ou final da água, dada pelo Ponto - 7, com as seguintes características:

Ponto - 7

$$\text{Alc} = 63 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 50 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = 13 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} = 8,55$$

$$\text{Ac} = 58 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A quantidade de  $\text{CO}_2$  requerida para este potencial de precipitação é dada pela diferença de acidez entre os pontos 7 e 5, ou seja:

$$\text{CO}_{2\text{ad}} = \text{Ac}(7) - \text{Ac}(5) = 58 - (-62) = 120 \text{ mg/lCaCO}_3$$

9) A condição final da água (Ponto - 8) ao atingir a estabilização com relação a  $\text{CaCO}_3$  é determinada pela interseção das linhas de alcalinidade final e acidez final, ou seja, alcalinidade do Ponto - 6 e a acidez do Ponto - 7:

Ponto - 8

$$\text{Alc} = 68 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ac} = 58 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = 50 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 18 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} = 9,10$$

O Índice de Saturação de Langelier - IS, correspondente ao potencial de precipitação de  $5 \text{ mg/lCaCO}_3$  com adição de  $120 \text{ mg/lCaCO}_3$  de  $\text{CO}_2$  é o seguinte (Ver Eq. (163)):

$$\text{pH}_s = \text{pH} + \text{IS}$$

$$IS = 8,55 - 8,45 = 0,1$$

ou seja; um IS de + 0,1

10) Outro meio de se obter um pequeno excesso de recarbonatação com relação a  $\text{CaCO}_3$ , consiste na adoção de um IS de + 0,2. A partir do valor de pH do Ponto - 6 é determinado o seu novo valor à saturação de acordo com a Eq. (163), ou seja:

$$\text{pH}(9) = \text{pH}(6) + 0,2$$

$$\text{pH}(9) = 8,45 + 0,2 = 8,65$$

A interseção da linha do novo valor de pH com a linha de alcalinidade do Ponto - 6, determina o Ponto - 9 com as seguintes características (Ver Fig. 26).

#### Ponto - 9

$$\text{pH} = 8,65$$

$$\text{Alc} = 68 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 35 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = 33 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ac} = 60 \text{ mg/lCaCO}_3$$

11) A condição final da água quando atinge a estabilização com relação a  $\text{CaCO}_3$  é obtida pela interseção da linha de acidez com a linha de  $\text{C}_2$  do Ponto - 9, ou seja:

#### Ponto - 10

$$\text{C}_2 = 13 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ac} = 60 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 49 \text{ mg/lCaCO}_3$$

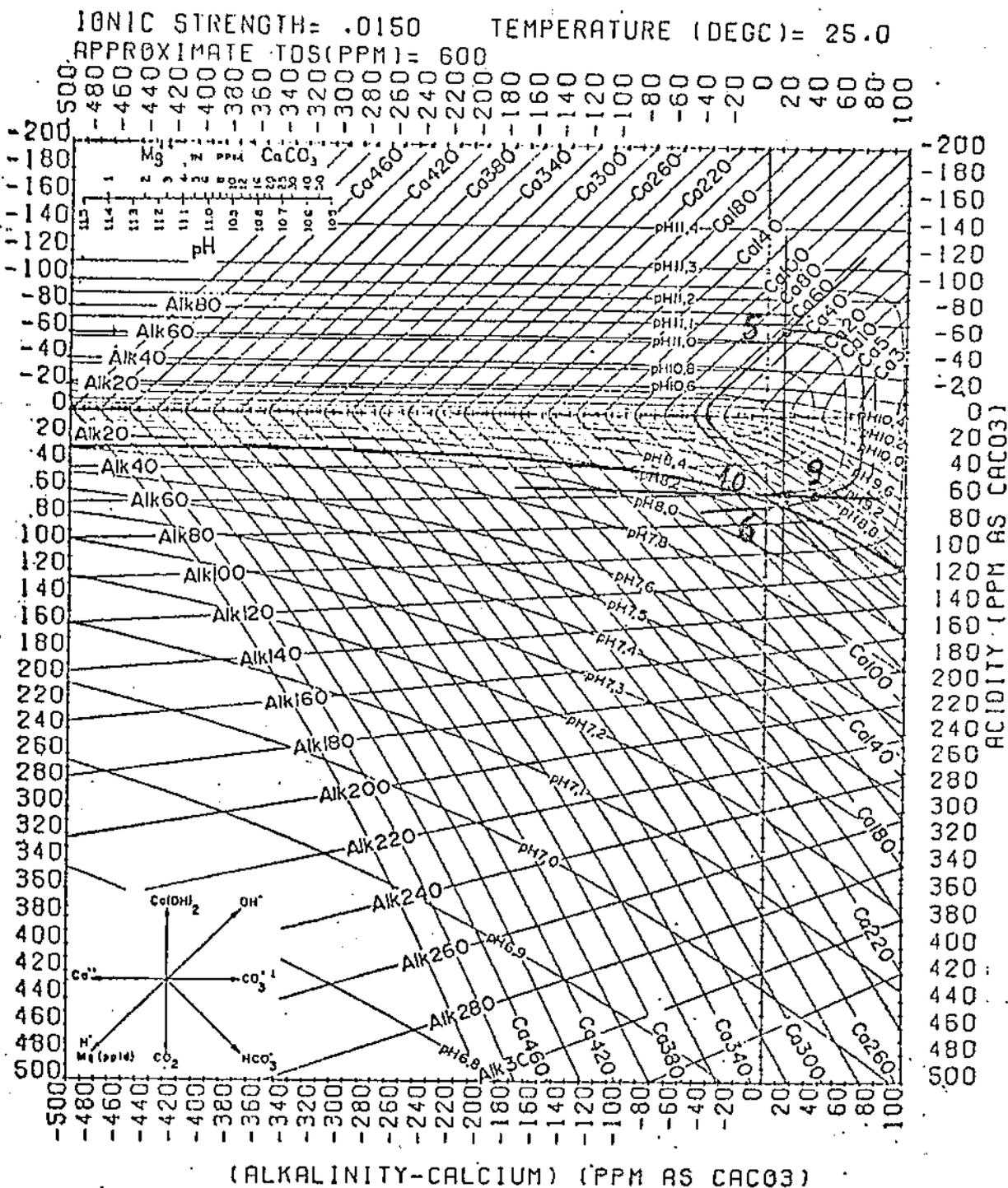


Fig. 26 - Diagrama MCL: determinação da dosagem de CO<sub>2</sub> para um IS de + 0,2.

$$\text{Alc} = 62 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} = 8,50$$

A dosagem de dióxido de carbono -  $\text{CO}_2$  requerida para um IS de + 0,2 é determinada pela Eq. (161):

$$\text{CO}_{2\text{ad}} = \text{Ac}(10) - \text{Ac}(5) = 60 - (-62) = 122 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A quantidade de  $\text{CaCO}_3$  precipitado é determinada pela Eq. (165):

$$\text{CaCO}_{3\text{ppt}} = \text{Ca}_{(6)}^{2+} - \text{Ca}_{(10)}^{2+} = 55 - 49 = 6 \text{ mg/lCaCO}_3$$

ou,

$$\text{CaCO}_{3\text{ppt}} = \text{Alc}(6) - \text{Alc}(10) = 68 - 62 = 6 \text{ mg/lCaCO}_3$$

12) O pH elevado da água abrandada é também corrigido mediante o uso de ácido sulfúrico. A saturação com relação a  $\text{CaCO}_3$  é atingido ao se prolongar uma reta para baixo, à  $45^\circ$ , a partir do Ponto-5, até interceptar a linha do valor de pH pré-estabelecido. Foi adotado a correção do pH para o valor de 8,40. Portanto, esta interseção define o Ponto-11 com as seguintes características (Ver Fig. 27):

#### Ponto - 11

$$\text{pH} = 8,40$$

$$\text{Ca}^{2+} = 117 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Alc} = 33 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ac} = 31 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = -84 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A quantidade do ácido requerida para a água atingir a saturação com  $\text{CaCO}_3$  para o pH de 8,40 é dada pela diferença de acidez entre os pontos 5 e 11, ou seja:

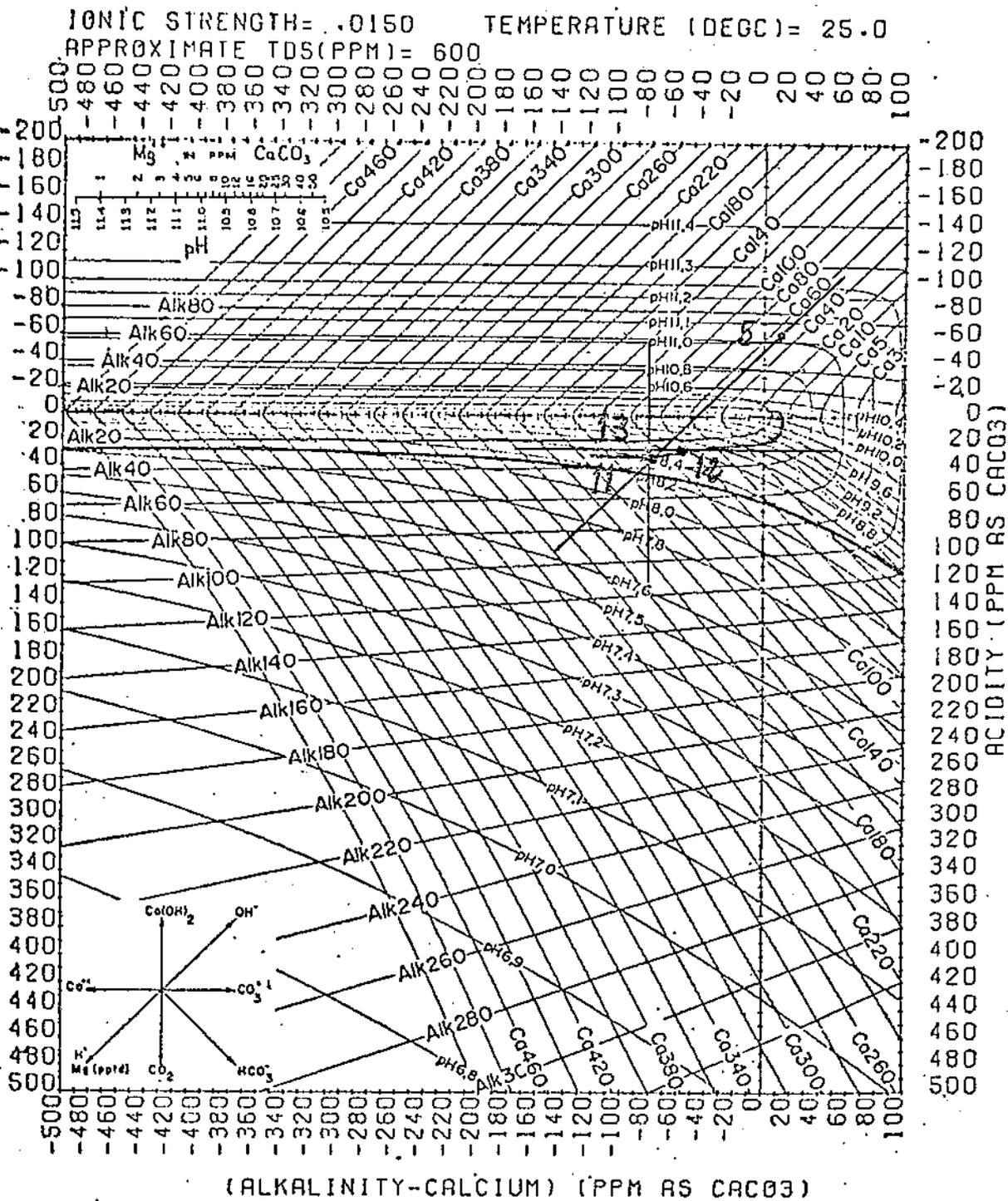


Fig. 27 - Diagrama MCL: pós-estabilização da água usando  $H_2SO_4$  para obtenção de um pH de 8,40 e para um IS de + 0,2.

$$\text{H}_2\text{SO}_4\text{ad} = \text{Ac}(11) - \text{Ac}(5) = 31 - (-62) = 93 \text{ mg/lCaCO}_3$$

13) Para uma leve supersaturação da água com relação a  $\text{CaCO}_3$  foi adotado um IS de + 0,2. O novo valor de pH é determinado pela Eq. (163), ou seja:

$$\text{pH}_s = \text{pH}(13) + 0,2$$

$$\text{pH}_s = 8,40 + 0,2 = 8,60$$

A interseção da linha do novo valor de pH com a linha de alcalinidade do Ponto - 11, determina o Ponto - 12, a saber:

Ponto - 12

$$\text{pH} = 8,60$$

$$\text{Alc} = 33 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 82 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ac} = 27 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{C}_2 = -49 \text{ mg/lCaCO}_3$$

14) A condição final da água ou estabilização final quando atinge a saturação com relação a  $\text{CaCO}_3$  é obtida pela interseção da linha de acidez com a linha de  $\text{C}_2$  do Ponto - 11, ou seja:

Ponto - 13

$$\text{C}_2 = -84 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ac} = 27 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Alc} = 26 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 110 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} = 8,50$$

A dosagem de ácido sulfúrico -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  requerida para um IS de + 0,2 é determinada pela Eq. (174), a saber:

$$H_2SO_{4ad} = - | Ac(5) - Ac(13) | = -(-62-27) = 89 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A quantidade de  $CaCO_3$  precipitado com a supersaturação da água com a adição de um IS de + 0,2 é a seguinte:

$$CaCO_{3ppt} = Alc(11) - Alc(13) = 33 - 26 = 7 \text{ mg/lCaCO}_3$$

ou,

$$CaCO_{3ppt} = Ca^{2+}_{(11)} - Ca^{2+}_{(13)} = 117 - 110 = 7 \text{ mg/lCaCO}_3$$

15) Adotando-se um potencial de precipitação de 5 mg/lCaCO<sub>3</sub> para uma leve supersaturação da água com o uso de ácido sulfúrico (Ver Fig. 28):

$$Alc(14) = Alc(11) - 5 = 33 - 5 = 28 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$Ca^{2+}_{(14)} = Ca^{2+}_{(11)} - 5 = 117 - 5 = 112 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A interseção das linhas dos novos valores de alcalinidade e cálcio, ou seja, 28 mg/lCaCO<sub>3</sub> e 112 mg/lCaCO<sub>3</sub>, respectivamente, determina o Ponto - 14 com as seguintes características:

#### Ponto - 14

$$Alc = 28 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$Ca^{2+} = 112 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$C_2 = -84 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$Ac = 28 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$pH = 8,45$$

O estado final da água quando atinge a saturação com relação a  $CaCO_3$  é obtida pela interseção das linhas de acidez e alcalinidade dos pontos 14 e 11, respectivamente, ou seja:

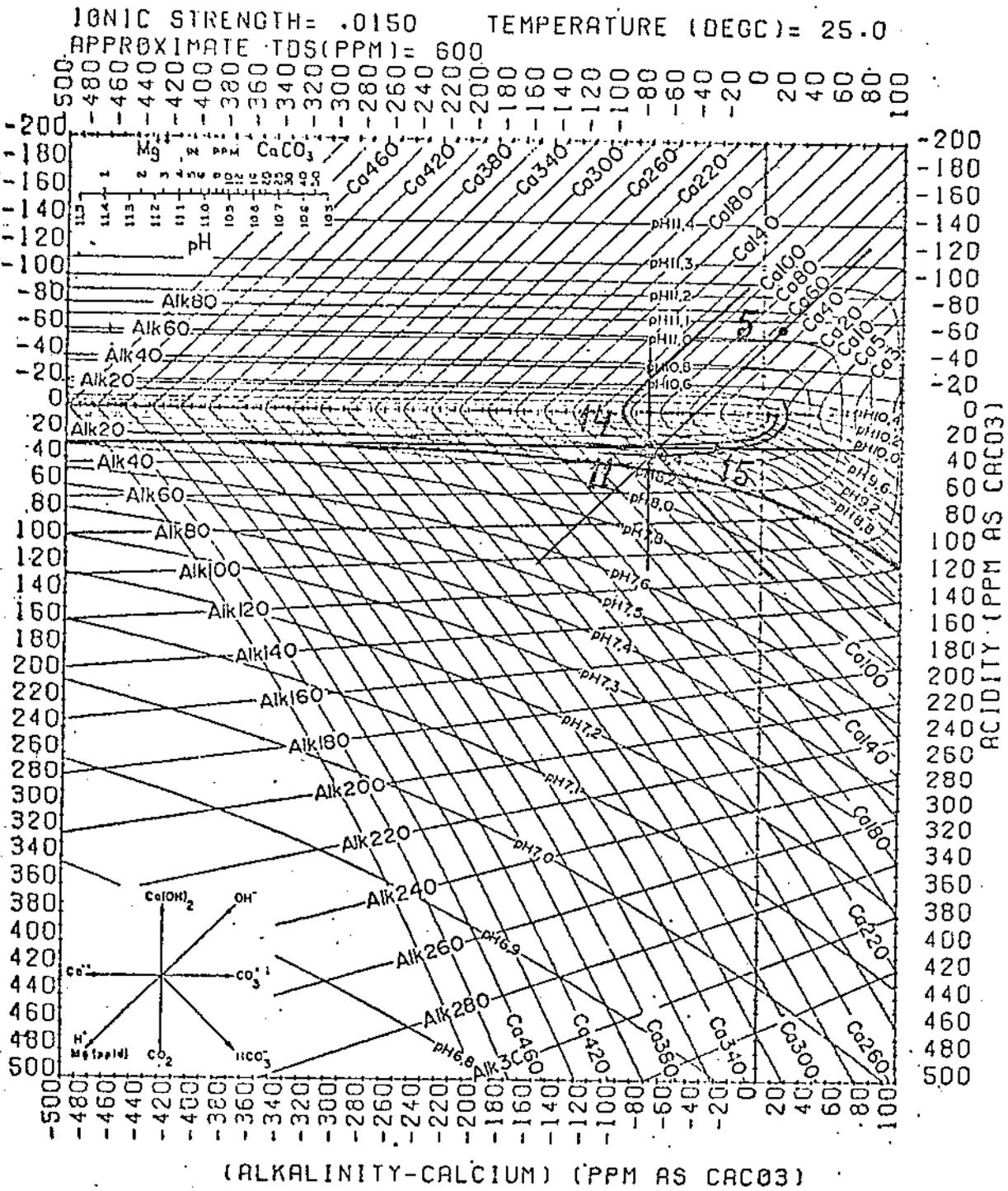


Fig. 28 - Diagrama MCL: determinação da dosagem de  $H_2SO_4$  para um potencial de precipitação de  $5 \text{ mg/l CaCO}_3$ .

Ponto - 15

$$\text{Alc} = 33 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ac} = 28 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{Ca}^{2+} = 60 \text{ mg/lCaCO}_3$$

$$\text{pH} = 8,70$$

$$\text{C}_2 = -27 \text{ mg/lCaCO}_3$$

A dosagem de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  requerida para se obter um potencial de precipitação de  $5 \text{ mg/lCaCO}_3$  é determinada pela diferença de acidez entre os pontos 5 e 15, ou seja:

$$\text{H}_2\text{SO}_4\text{ad} = - \left| \text{Ac}(5) - \text{Ac}(15) \right| = -(-62 - 28) = 90 \text{ mg/lCaCO}_3$$

O Índice de Saturação de Langelier - IS, corresponde ao potencial de precipitação de  $5 \text{ mg/lCaCO}_3$  com adição de  $90 \text{ mg/lCaCO}_3$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é o seguinte (Ver Eq. (163)):

$$\text{pH}_s = \text{pH} + \text{IS}$$

$$\text{IS} = 8,45 - 8,40 = 0,05$$

ou seja, um IS de + 0,05

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos para o processo de abrandamento e pós-estabilização com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectivamente.

### 5.5 - Resultados Experimentais da Água Simulada em Jar Test

Na 2<sup>a</sup> Etapa da pesquisa, foi feita uma simulação com a água tipo "c" com dosagem química e utilizando o aparelho Jar Test. A finalidade dessa simulação foi a de comparar os resultados teóricos apresentados pelo Diagrama MCL (Ver Ta-

TABELA 9 - Resultados teóricos de 2ª Etapa obtidos através da utilização do Diagrama MCL, para T = 25°C e I = 0,015.

PROCESSO DE TRATAMENTO	Nº DO PONTO NO DIAGRAMA MCL	Alc	Ac	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	C <sub>2</sub>	pH UNIDADES DE pH	OBSERVAÇÃO X = mg/lCaCO <sub>3</sub>
		mg/lCaCO <sub>3</sub>						
Água inicial	1	141	135	113	122	121	8,58	Água supersaturada com CaCO <sub>3</sub> : Ca <sup>2+</sup> <sub>s</sub> = 20 X < Ca <sup>2+</sup> <sub>at</sub> = 113 X
Determinação de C <sub>2</sub> do Ponto 2	1a	141	145	113	-	28	7,75	pH = pH <sub>s</sub> e IS + 0,83
Água inicial saturada	2	128	135	100	122	28	7,90	Condição de saturação da água
Abrandamento por cal - soda								
Dosagem de 314 X de cal, Ca(OH) <sub>2</sub>	3	180	-179	152	< 1	28	> 11,40	Elevação de pH e precipitação de 117 X de Mg(OH) <sub>2</sub> . - Água desestabilizada
	4	63	-62	152	5	-89	11,05	- Água estabilizada (estado saturado da água)
Dosagem de 102 X de soda, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	68	-62	55	5	13	11,05	Ajustamento da concentração final de cálcio

Continua.

TABELA 9 - (Continuação)

PROCESSO DE TRATAMENTO	Nº DO PONTO NO DIAGRAMA MCL	Alc	Ac	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	C <sub>2</sub>	pH UNIDADES DE pH	OBSERVAÇÃO X = mg/lCaCO <sub>3</sub>
		mg/lCaCO <sub>3</sub>						
Pós-Estabilização								
Recarbonatação:								
a) Adição de 124 X de CO <sub>2</sub> para a água atingir a saturação com CaCO <sub>2</sub>	6	68	62	55	5	13	8,45	pH = pH <sub>S</sub>
b) Adição de 120 X de CO <sub>2</sub> para um potencial de precipitação de 5 X	7	63	58	50	5	13	8,55	Água desestabilizada (Água que sai da ETA) (com IS de + 0,1)
c) Condição final da água. (condição de saturação)	8	68	58	18	5	50	9,10	Condição final no sistema de transmissão
d) Adição de 122 X de CO <sub>2</sub> para um IS de + 0,2	9	68	60	35	5	33	8,65	Água desestabilizada (Água que sai da ETA).
e) Condição final da água. (condição de saturação)	10	62	60	49	5	13	8,50	Condição final no sistema de transmissão. (com potencial de precipitação de 6 X.

Continua.

TABELA 9 - (Continuação)

PROCESSO DE TRATAMENTO	Nº DO PONTO NO DIAGRAMA MCL	Alc	Ac	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	C <sub>2</sub>	pH UNIDADES DE pH	OBSERVAÇÃO X = mg/lCaCO <sub>3</sub>
		mg/lCaCO <sub>3</sub>						
Dosagem com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :								
a) Adição de 93 X de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para pH= 8,40	11	33	31	117	5	-84	8,40	Ajustamento do pH (água saturada com CaCO <sub>3</sub> ).
b) Adição de 89 X de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para IS de + 0,2	12	33	27	82	5	-49	8,60	
c) Condição final da água. (Condição de saturação)	13	26	27	110	5	-84	8,50	Condição final no sistema de transmissão. (Com potencial de precipitação de 7 X)
d) Adição de 90 X de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para um potencial de precipitação de 5 X	14	28	28	112	5	-84	8,45	Água desestabilizada (Água que sai da ETA com IS de + 0,05)
e) Condição final da água. (condição de saturação)	15	33	28	60	5	-27	8,70	Condição final no sistema de transmissão.

bela 9) com aqueles determinados através de experimentos realizados pelo aparelho em questão.

Apesar de que, na época da pesquisa, não estava sendo aplicado coagulante na ETA, foi feita uma outra simulação utilizando como coagulante o sulfato de alumínio para verificação do seu comportamento no abrandamento da água investigada.

Nessa simulação experimental foi aplicada a dosagem de hidróxido de cálcio e de carbonato de sódio determinada via simulação teórica usando o Diagrama MCL, ou seja, 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> e 102 mg/lCaCO<sub>3</sub>, respectivamente. A quantidade de sulfato de alumínio aplicada na simulação variou conforme mostra a Tabela 15.

Os resultados da água abrandada através da simulação, pelo processo cal-soda, bem como, com a adição do coagulante (sulfato de alumínio) estão apresentadas nas Tabelas 10 a 14. Os valores médios dos parâmetros apresentados nestas tabelas, ou seja, pH, dureza total, cálcio e magnésio estão apresentados na Tabela 15.

Após o abrandamento da água simulada, foi feita a correção do pH em se utilizando ácido sulfúrico - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A concentração deste ácido aplicada na água abrandada foi aquela determinada teoricamente via Diagrama MCL, ou seja, 93 mg/l CaCO<sub>3</sub>. Os resultados dos parâmetros obtidos após a aplicação deste ácido estão apresentados nas Tabelas 10 a 14 e os valores médios, na Tabela 15.

Após a aplicação de produtos químicos na simulação

TABELA 10 - Resultados da simulação em Jar Test para o abrandamento com Cal-Soda e adição de coagulante, a 25°C.

EXPERIÊNCIA: 1

TRATAMENTO	DOSAGEM QUÍMICA (mg/lCaCO <sub>3</sub> )				PARÂMETROS			
	Hidróxido de cálcio Ca (OH) <sub>2</sub>	Sulfato de alumínio Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Carbonato de sódio Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ácido sulfúrico H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH	Dureza total (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	Cálcio - Ca <sup>2+</sup> (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	Magnésio - Mg <sup>2+</sup> (mg/lCaCO <sub>3</sub> )
Mistura das águas bruta e aerada	-	-	-	-	8,60	235	115	120
Precipitação do hidróxido de magnésio (para reduzir o magnésio)	314	180,1	-	-	8,55	340	240	100
	314	135	-	-	8,70	295	220	75
	314	90	-	-	10,20	250	200	50
	314	45	-	-	10,65	205	180	25
	314	22,5	-	-	10,75	180	170	10
	314	4,5	-	-	10,95	165	160	5
	314	-	-	-	11,10	160	155	5
Correção da dureza de cálcio	314	4,5	102	-	11,05	65	60	5
	314	-	102	-	11,10	60	55	5
Estabilização final	314	-	102	93	8,35	120	115	5

TABELA 11 - Resultados da simulação em Jar Test para o abrandamento com Cal-Soda e adição de coagulante, a 25°C.

EXPERIÊNCIA: 2

TRATAMENTO	DOSAGEM QUÍMICA (mg/lCaCO <sub>3</sub> )				PARÂMETROS			
	Hidróxido de cálcio Ca(OH) <sub>2</sub>	Sulfato de alumínio Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Carbonato de sódio Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ácido sulfúrico H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH	Dureza total (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	Cálcio - Ca <sup>2+</sup> (mg/lCaCO <sub>3</sub> )	Magnésio - Mg <sup>2+</sup> (mg/lCaCO <sub>3</sub> )
Mistura das águas bruta e aerada	-	-	-	-	8,55	235	110	125
Precipitação do hidróxido de magnésio (para reduzir o magnésio)	314	180,1	-	-	8,60	345	240	105
	314	135	-	-	8,70	300	220	80
	314	90	-	-	10,25	250	195	55
	314	45	-	-	10,60	210	185	25
	314	22,5	-	-	10,75	185	170	15
	314	4,5	-	-	10,95	165	160	5
	314	-	-	-	11,10	160	155	5
Correção da dureza de cálcio	314	4,5	102	-	11,05	65	60	5
	314	-	102	-	11,10	60	55	5
Estabilização final	314	-	102	93	8,40	120	115	5

TABELA 12 - Resultados da simulação em Jar Test para o abrandamento com Cal-Soda e adição de de coagulante, a 25°C.

EXPERIÊNCIA: 3

TRATAMENTO	DOSAGEM QUÍMICA (mg/ℓCaCO <sub>3</sub> )				PARÂMETROS			
	Hidróxido de cálcio Ca(OH) <sub>2</sub>	Sulfato de alumínio Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Carbonato de sódio Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ácido sulfúrico H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH	Dureza total (mg/ℓCaCO <sub>3</sub> )	Cálcio - Ca <sup>2+</sup> (mg/ℓCaCO <sub>3</sub> )	Magnésio - Mg <sup>2+</sup> (mg/ℓCaCO <sub>3</sub> )
Mistura das águas bruta e aerada	-	-	-	-	8,60	240	115	125
Precipitação do hidróxido de magnésio (para reduzir o magnésio)	314	180,1	-	-	8,60	345	245	100
	314	135	-	-	8,75	300	225	75
	314	90	-	-	10,20	255	200	55
	314	45	-	-	10,65	210	185	25
	314	22,5	-	-	10,80	185	175	10
	314	4,5	-	-	11,00	170	165	5
	314	-	-	-	11,05	160	155	5
Correção da dureza de cálcio	314	4,5	102	-	11,00	65	60	5
	314	-	102	-	11,05	60	55	5
Estabilização final	314	-	102	93	8,35	115	110	5

TABELA III-21

AMOSTRA TIPO: "e"

EXPERIÊNCIA: 1

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $C_a = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{Op}}$	$F_1$
-	500	7,90	-
12	512	3,85	0,072
12,5	512,5	3,60	0,129
13	513	3,45	0,182
13,5	513,5	3,35	0,229
14	514	3,25	0,289
14,5	514,5	3,20	0,325
15	515	3,15	0,365
15,5	515,5	3,10	0,409
16	516	3,05	0,460
16,5	516,5	3,00	0,517
17	517	3,00	0,517

$$f_{\text{H}^+_{\text{Op}}} = 0,910$$

$$V_1 = 11,00 \text{ ml}$$

$$A_{\text{lc}} = 2,19 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 109,50 \text{ mg/lCaCO}_3\text{)}$$

TABELA III-22

AMOSTRA TIPO: "e"

EXPERIÊNCIA: 2

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $C_a = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	pH <sub>op</sub>	$F_1$
-	500	7,80	-
12	512	3,95	0,057
12,5	512,5	3,65	0,115
13	513	3,50	0,162
13,5	513,5	3,40	0,204
14	514	3,30	0,258
14,5	514,5	3,25	0,289
15	515	3,20	0,325
15,5	515,5	3,15	0,365
16	516	3,10	0,410
16,5	516,5	3,05	0,460
17	517	3,00	0,517
17,5	517,5	3,00	0,518

$$fH^+_{op} = 0,855$$

$$V_1 = 11,17 \text{ ml}$$

$$Alc = 2,22 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 111 \text{ mg/lCaCO}_3\text{)}$$

TABELA III-23

AMOSTRA TIPO: "e"

EXPERIÊNCIA: 3

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $C_a = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	7,85	-
12	512	3,90	0,064
12,5	512,5	3,60	0,129
13	513	3,50	0,162
13,5	513,5	3,40	0,204
14	514	3,30	0,258
14,5	514,5	3,25	0,289
15	515	3,20	0,325
15,5	515,5	3,15	0,365
16	516	3,10	0,410
16,5	516,5	3,05	0,460
17	517	3,00	0,517
17,5	517,5	3,00	0,518

$$f\text{H}^+_{\text{op}} = 0,868$$

$$V_1 = 11,15 \text{ ml}$$

$$\text{Alc} = 2,22 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 111 \text{ mg/lCaCO}_3\text{)}$$

TABELA III-24

AMOSTRA TIPO: "e"

EXPERIÊNCIA: 4

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $Ca = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	7,85	-
12	512	3,85	0,072
12,5	512,5	3,65	0,115
13	513	3,50	0,162
13,5	513,5	3,40	0,204
14	514	3,30	0,258
14,5	514,5	3,25	0,289
15	515	3,20	0,325
15,5	515,5	3,15	0,365
16	516	3,10	0,410
16,5	516,5	3,05	0,460
17	517	3,00	0,517
17,5	517,5	3,00	0,518

$$fH^+_{\text{op}} = 0,823$$

$$V_1 = 10,99 \text{ ml}$$

$$Alc = 2,19 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 109,50 \text{ mg/lCaCO}_3)$$

TABELA III-25

AMOSTRA TIPO: "e"

EXPERIÊNCIA: 5

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ mL}$  $Ca = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	pH <sub>op</sub>	$F_1$
-	500	7,85	-
12	512	3,85	0,072
12,5	512,5	3,60	0,129
13	513	3,50	0,162
13,5	513,5	3,40	0,204
14	514	3,30	0,258
14,5	514,5	3,25	0,289
15	515	3,20	0,325
15,5	515,5	3,15	0,365
16	516	3,10	0,410
16,5	516,5	3,05	0,460
17	517	3,00	0,517
17,5	517,5	3,00	0,518

$$fH^+_{op} = 0,868$$

$$V_1 = 11,17 \text{ mL}$$

$$Alc = 2,22 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 111 \text{ mg/LCaCO}_3)$$

TABELA III-26

AMOSTRA TIPO: "f"

EXPERIÊNCIA: 1

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ mL}$  $Ca = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	7,90	-
12	512	3,85	0,072
12,5	512,5	3,60	0,129
13	513	3,45	0,182
13,5	513,5	3,35	0,229
14	514	3,25	0,289
14,5	514,5	3,20	0,325
15	515	3,15	0,365
15,5	515,5	3,10	0,409
16	516	3,05	0,460
16,5	516,5	3,00	0,517
17	517	3,00	0,517

$$f\text{H}^+_{\text{op}} = 0,910$$

$$V_1 = 11,00 \text{ mL}$$

$$\text{Alc} = 2,19 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 109,50 \text{ mg/L CaCO}_3\text{)}$$

TABELA III-27

AMOSTRA TIPO: "f"

EXPERIÊNCIA: 2

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ mL}$  $C_a = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	7,80	-
12	512	3,95	0,057
12,5	512,5	3,65	0,115
13	513	3,50	0,162
13,5	513,5	3,40	0,204
14	514	3,30	0,258
14,5	514,5	3,25	0,289
15	515	3,20	0,325
15,5	515,5	3,15	0,365
16	516	3,10	0,410
16,5	516,5	3,05	0,460
17	517	3,00	0,517
17,5	517,5	3,00	0,518

$$f_{\text{H}^+}_{\text{op}} = 0,855$$

$$V_1 = 11,17 \text{ mL}$$

$$\text{Alc} = 2,22 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 111 \text{ mg/L CaCO}_3\text{)}$$

TABELA III-28

AMOSTRA TIPO: "f"

EXPERIÊNCIA: 3

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $C_a = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	7,85	-
12	512	3,90	0,064
12,5	512,5	3,60	0,129
13	513	3,50	0,162
13,5	513,5	3,40	0,204
14	514	3,30	0,258
14,5	514,5	3,25	0,289
15	515	3,20	0,325
15,5	515,5	3,15	0,365
16	516	3,10	0,410
16,5	516,5	3,05	0,460
17	517	3,00	0,517
17,5	517,5	3,00	0,518

$$f\text{H}^+_{\text{op}} = 0,868$$

$$V_1 = 11,15 \text{ ml}$$

$$\text{Alc} = 2,22 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 111 \text{ mg/lCaCO}_3\text{)}$$

TABELA III-29

AMOSTRA TIPO: "f"

EXPERIÊNCIA: 4

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ mL}$  $C_a = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	7,85	-
12	512	3,85	0,072
12,5	512,5	3,65	0,115
13	513	3,50	0,162
13,5	513,5	3,40	0,204
14	514	3,30	0,258
14,5	514,5	3,25	0,289
15	515	3,20	0,325
15,5	515,5	3,15	0,365
16	516	3,10	0,410
16,5	516,5	3,05	0,460
17	517	3,00	0,517
17,5	517,5	3,00	0,518

$$f\text{H}^+_{\text{op}} = 0,823$$

$$V_1 = 10,99 \text{ mL}$$

$$\text{Alc} = 2,19 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 109,50 \text{ mg/lCaCO}_3\text{)}$$

TABELA III-30

AMOSTRA TIPO: "f"

EXPERIÊNCIA: 5

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ mL}$  $Ca = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	$pH_{op}$	$F_1$
-	500	7,85	-
12	512	3,85	0,072
12,5	512,5	3,60	0,129
13	513	3,50	0,162
13,5	513,5	3,40	0,204
14	514	3,30	0,258
14,5	514,5	3,25	0,289
15	515	3,20	0,325
15,5	515,5	3,15	0,365
16	516	3,10	0,410
16,5	516,5	3,05	0,460
17	517	3,00	0,517
17,5	517,5	3,00	0,518

$$fH^+_{op} = 0,868$$

$$V_1 = 11,17 \text{ mL}$$

$$Alc = 2,22 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 111 \text{ mg/L CaCO}_3\text{)}$$

TABELA III-31

AMOSTRA TIPO: "g"

EXPERIÊNCIA: 1

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ mL}$  $\text{Ca} = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	7,45	-
11,5	511,5	3,95	0,057
12	512	3,75	0,091
12,5	512,5	3,60	0,129
13	513	3,45	0,182
13,5	513,5	3,30	0,257
14	514	3,25	0,289
14,5	514,5	3,20	0,325
15	515	3,15	0,365
15,5	515,5	3,10	0,409
16	516	3,05	0,460
16,5	516,5	3,00	0,517
17	517	3,00	0,517

$$f\text{H}^+_{\text{op}} = 0,889$$

$$V_1 = 10,81 \text{ mL}$$

$$\text{Alc} = 2,15 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 107,50 \text{ mg/lCaCO}_3\text{)}$$

TABELA III-32

AMOSTRA TIPO: "g"

EXPERIÊNCIA: 2

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $\text{Ca} = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	pHop	$F_1$
-	500	7,40	-
11,5	511,5	3,95	0,057
12	512	3,70	0,102
12,5	512,5	3,60	0,129
13	513	3,45	0,182
13,5	513,5	3,30	0,257
14	514	3,25	0,289
14,5	514,5	3,20	0,325
15	515	3,15	0,365
15,5	515,5	3,10	0,409
16	516	3,05	0,460
16,5	516,5	3,00	0,517
17	517	3,00	0,517

$$fH^+_{op} = 0,873$$

$$V_1 = 10,78 \text{ ml}$$

$$Alc = 2,15 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 107,50 \text{ mg/lCaCO}_3)$$

TABELA III-33

AMOSTRA TIPO: "g"

EXPERIÊNCIA: 3

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $C_a = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	7,35	-
11,5	511,5	3,80	0,081
12	512	3,60	0,129
12,5	512,5	3,45	0,182
13	513	3,35	0,229
13,5	512,5	3,25	0,289
14	514	3,20	0,324
14,5	514,5	3,15	0,364
15	515	3,10	0,409
15,5	515,5	3,05	0,459
16	516	3,00	0,516
16,5	516,5	3,00	0,517

$$f\text{H}^+_{\text{op}} = 0,910$$

$$V_1 = 10,49 \text{ ml}$$

$$\text{Alc} = 2,09 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 104,50 \text{ mg/lCaCO}_3\text{)}$$

TABELA III-34

AMOSTRA TIPO: "g"

EXPERIÊNCIA: 4

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ ml}$  $\text{Ca} = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	7,40	-
11,5	511,5	3,90	0,064
12	512	3,70	0,102
12,5	512,5	3,60	0,129
13	513	3,45	0,182
13,5	513,5	3,30	0,257
14	514	3,25	0,289
14,5	514,5	3,20	0,325
15	515	3,15	0,365
15,5	515,5	3,10	0,409
16	516	3,05	0,460
16,5	516,5	3,00	0,517
17	517	3,00	0,518

$$f\text{H}^+_{\text{op}} = 0,863$$

$$V_1 = 10,73 \text{ ml}$$

$$\text{Alc} = 2,14 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 107 \text{ mg/lCaCO}_3\text{)}$$

TABELA III-35

AMOSTRA TIPO: "g"

EXPERIÊNCIA: 5

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ mL}$  $C_a = 0,0995 \text{ M}$  $T = 25^\circ\text{C}$ 

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{Op}}$	$F_1$
-	500	7,30	-
11	511	3,95	0,057
11,5	511,5	3,75	0,091
12	512	3,60	0,129
12,5	512,5	3,45	0,182
13	513	3,30	0,257
13,5	513,5	3,25	0,289
14	514	3,20	0,324
14,5	514,5	3,15	0,364
15	515	3,10	0,409
15,5	515,5	3,05	0,459
16	516	3,00	0,516
16,5	516,5	3,00	0,517

$$f_{\text{H}^+_{\text{Op}}} = 0,882$$

$$V_1 = 10,31 \text{ mL}$$

$$A_{\text{lc}} = 2,05 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 102,50 \text{ mg/L CaCO}_3\text{)}$$

#### A N E X O - I V

Neste Anexo estão listados os dados experimentais obtidos através da utilização da Titulação de Gran na 2<sup>a</sup> Etapa deste Trabalho.

TABELA VI-1

AMOSTRA TIPO: "c" - sem aplicação de produtos químicos

EXPERIÊNCIA: 1

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ mL}$

$\text{Ca} = 0,0995 \text{ M}$

$T = 25^\circ\text{C}$

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	8,60	-
15	515	3,80	0,082
15,5	515,5	3,65	0,115
16	516	3,50	0,163
16,5	516,5	3,40	0,206
17	517	3,35	0,231
17,5	517,5	3,25	0,291
18	518	3,20	0,327
18,5	518,5	3,15	0,367
19	519	3,10	0,412
19,5	519,5	3,05	0,463
20	520	3,00	0,520
20,5	520,5	3,00	0,521

$$f\text{H}^+_{\text{op}} = 0,874$$

$$V_1 = 14,18 \text{ mL}$$

$$\text{Alc} = 2,82 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 141 \text{ mg/L CaCO}_3\text{)}$$

TABELA IV-2

AMOSTRA TIPO: "c" - sem aplicação de produtos químicos.

EXPERIÊNCIA: 2

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ ml}$

$C_a = 0,0995 \text{ M}$

$T = 25^\circ\text{C}$

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	8,55	-
15	515	3,85	0,073
15,5	515,5	3,70	0,103
16	516	3,55	0,145
16,5	516,5	3,40	0,206
17	517	3,30	0,259
17,5	517,5	3,25	0,291
18	518	3,20	0,327
18,5	518,5	3,15	0,367
19	519	3,10	0,412
19,5	519,5	3,05	0,463
20	520	3,00	0,520
20,5	520,5	3,00	0,521

$$f\text{H}^+_{\text{op}} = 0,865$$

$$V_1 = 14,16 \text{ ml}$$

$$\text{Alc} = 2,82 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 141 \text{ mg/lCaCO}_3\text{)}$$

TABELA IV-3

AMOSTRA TIPO: "c" - sem aplicação de produtos químicos.

EXPERIÊNCIA: 3

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ ml}$

$C_a = 0,0995 \text{ M}$

$T = 25^\circ\text{C}$

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	8,60	-
15	515	3,85	0,073
15,5	515,5	3,65	0,115
16	516	3,50	0,163
16,5	516,5	3,40	0,206
17	517	3,35	0,231
17,5	517,5	3,25	0,291
18	518	3,20	0,327
18,5	518,5	3,15	0,367
19	519	3,10	0,412
19,5	519,5	3,05	0,463
20	520	3,00	0,520
20,5	520,5	3,00	0,521

$$fH^+_{\text{op}} = 0,878$$

$$V_1 = 14,27 \text{ ml}$$

$$\text{Alc} = 2,84 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 142 \text{ mg/lCaCO}_3\text{)}$$

TABELA IV-4

AMOSTRA TIPO: "c" - sem aplicação de produtos químicos.

EXPERIÊNCIA: 4

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ mL}$

$\text{Ca} = 0,0995 \text{ M}$

$T = 25^\circ\text{C}$

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	8,60	-
15	515	3,80	0,082
15,5	515,5	3,70	0,103
16	516	3,55	0,145
16,5	516,5	3,40	0,206
17	517	3,30	0,259
17,5	517,5	3,25	0,291
18	518	3,20	0,327
18,5	518,5	3,15	0,367
19	519	3,10	0,412
19,5	519,5	3,05	0,463
20	520	3,00	0,520
20,5	520,5	3,00	0,521

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,862$$

$$V_1 = 14,12 \text{ mL}$$

$$\text{Alc} = 2,81 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 140,50 \text{ mg/L CaCO}_3\text{)}$$

TABELA IV-5

AMOSTRA TIPO: "c" - sem aplicação de produtos químicos

EXPERIÊNCIA: 5

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ mL}$

$Ca = 0,0995 \text{ M}$

$T = 25^\circ\text{C}$

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	8,55	-
15	515	3,80	0,082
15,5	515,5	3,65	0,115
16	516	3,55	0,145
16,5	516,5	3,40	0,206
17	517	3,30	0,259
17,5	517,5	3,25	0,291
18	518	3,20	0,327
18,5	518,5	3,15	0,367
19	519	3,10	0,412
19,5	519,5	3,05	0,463
20	520	3,00	0,520
20,5	520,5	3,00	0,521

$$fH^+_{\text{op}} = 0,865$$

$$V_1 = 14,14 \text{ mL}$$

$$Alc = 2,81 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 140,50 \text{ mg/l CaCO}_3)$$

TABELA IV-6

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>

EXPERIÊNCIA: 1

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,05	-
7,5	507,5	3,75	0,090
8	508	3,55	0,143
8,5	508,5	3,40	0,202
9	509	3,30	0,255
9,5	509,5	3,25	0,287
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$fH^+_{op} = 0,878$$

$$V_1 = 6,30 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,25 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 62,50 \text{ mg/lCaCO}_3)$$

TABELA IV-7

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>

EXPERIÊNCIA: 2

DADOS INICIAIS: V<sub>O</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,10	-
7,5	507,5	3,80	0,080
8	508	3,60	0,128
8,5	508,5	3,45	0,180
9	509	3,35	0,227
9,5	509,5	3,25	0,287
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$fH^+_{op} = 0,900$$

$$V_1 = 6,45 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,28 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 64 \text{ mg/lCaCO}_3\text{)}$$

TABELA IV-8

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>

EXPERIÊNCIA: 3

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,05	-
7,5	507,5	3,80	0,080
8	508	3,55	0,143
8,5	508,5	3,45	0,180
9	509	3,35	0,227
9,5	309,5	3,25	0,287
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$fH_{op}^+ = 0,877$$

$$V_1 = 6,42 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,28 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 64 \text{ mg/lCaCO}_3\text{)}$$

TABELA IV-9

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>

EXPERIÊNCIA: 4

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,10	-
7,5	507,5	3,75	0,090
8	508	3,60	0,128
8,5	508,5	3,45	0,180
9	509	3,35	0,227
9,5	509,5	3,25	0,287
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$fH_{op}^+ = 0,886$$

$$V_1 = 6,40 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,27 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 63,50 \text{ mg/lCaCO}_3)$$

TABELA IV-10

AMOSTRA TIPO "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxido de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>

EXPERIÊNCIA: 5

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

Ca = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,10	-
7,5	507,5	3,80	0,080
8	508	3,55	0,143
8,5	508,5	3,40	0,202
9	509	3,30	0,255
9,5	509,5	3,25	0,287
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$fH^+_{op} = 0,878$$

$$V_1 = 6,30 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,25 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 62,50 \text{ mg/lCaCO}_3\text{)}$$

TABELA IV-11

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub> e 102 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>  
de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

EXPERIÊNCIA: 1

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,10	-
8	508	3,80	0,080
8,5	508,5	3,65	0,114
9	509	3,50	0,161
9,5	509,5	3,40	0,203
10	510	3,30	0,256
10,5	510,5	3,25	0,287
11	511	3,20	0,322
11,5	511,5	3,15	0,362
12	512	3,10	0,407
12,5	512,5	3,05	0,457
13	513	3,00	0,513
13,5	513,5	3,00	0,514

$$fH_{op}^+ = 0,833$$

$$V_1 = 7,05 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,4 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 70 \text{ mg/ℓCaCO}_3\text{)}$$

TABELA IV-12

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub> e 102 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>  
de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

EXPERIÊNCIA: 2

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>Op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,10	-
8	508	3,75	0,090
8,5	508,5	3,60	0,128
9	509	3,45	0,181
9,5	509,5	3,35	0,228
10	510	3,30	0,356
10,5	510,5	3,25	0,287
11	511	3,20	0,322
11,5	511,5	3,15	0,362
12	512	3,10	0,407
12,5	512,5	3,05	0,457
13	513	3,00	0,513
13,5	513,5	3,00	0,514

$$fH^+_{op} = 0,807$$

$$V_1 = 6,90 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,37 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 68,50 \text{ mg/ℓCaCO}_3\text{)}$$

TABELA IV-13

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub> e 102 mg/lCaCO<sub>3</sub>  
de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

EXPERIÊNCIA: 3

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,05	-
8	508	3,80	0,080
8,5	508,5	3,60	0,128
9	509	3,45	0,181
9,5	509,5	3,35	0,228
10	510	3,30	0,256
10,5	510,5	3,25	0,287
11	511	3,20	0,322
11,5	511,5	3,15	0,362
12	512	3,10	0,407
12,5	512,5	3,05	0,457
13	513	3,00	0,513
13,5	513,5	3,00	0,514

$$fH_{op}^+ = 0,809$$

$$V_1 = 6,85 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,36 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 68 \text{ mg/lCaCO}_3\text{)}$$

TABELA IV-14

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub> e 102 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>  
de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

EXPERIÊNCIA: 4

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>Op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,05	-
8	508	3,80	0,080
8,5	508,5	3,65	0,114
9	509	3,50	0,161
9,5	509,5	3,40	0,203
10	510	3,30	0,256
10,5	510,5	3,25	0,287
11	511	3,20	0,322
11,5	511,5	3,15	0,362
12	512	3,10	0,407
12,5	512,5	3,05	0,457
13	513	3,00	0,513
13,5	513,5	3,00	0,514

$$fH^+_{op} = 0,833$$

$$V_1 = 7,05 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,4 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 70 \text{ mg/ℓCaCO}_3\text{)}$$

TABELA IV-15

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/l  $\text{CaCO}_3$  de hidróxi-  
do de cálcio -  $\text{Ca(OH)}_2$  e 102 mg/l  $\text{CaCO}_3$   
de carbonato de sódio -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

EXPERIÊNCIA: 5

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ ml}$

$\text{Ca} = 0,0995 \text{ M}$

$T = 25^\circ\text{C}$

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	11,05	-
8	508	3,75	0,090
8,5	508,5	3,65	0,114
9	509	3,50	0,161
9,5	509,5	3,40	0,203
10	510	3,30	0,256
10,5	510,5	3,25	0,287
11	511	3,20	0,322
11,5	511,5	3,15	0,362
12	512	3,10	0,407
12,5	512,5	3,05	0,457
13	513	3,00	0,513
13,5	513,5	3,00	0,514

$$f\text{H}^+_{\text{op}} = 0,827$$

$$V_1 = 6,95 \text{ ml}$$

$$\text{Alc} = 1,38 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 69 \text{ mg/l CaCO}_3\text{)}$$

TABELA IV-16

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub> e 4,50 mg/lCaCO<sub>3</sub>  
de sulfato de alumínio - Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O

EXPERIÊNCIA: 1

DADOS INICIAIS: V<sub>O</sub> = 500 ml

Ca = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	10,95	-
7,5	507,5	3,65	0,114
8	508	3,55	0,143
8,5	508,5	3,40	0,202
9	509	3,30	0,255
9,5	509,5	3,25	0,287
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$fH^+_{op} = 0,833$$

$$V_1 = 6,07 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,21 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 60,50 \text{ mg/lCaCO}_3)$$

TABELA IV-17

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub> e 4,50 mg/lCaCO<sub>3</sub>  
de sulfato de alumínio - Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O

EXPERIÊNCIA: 2

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	10,95	-
7,5	507,5	3,70	0,101
8	508	3,50	0,160
8,5	508,5	3,40	0,202
9	509	3,30	0,255
9,5	509,5	3,25	0,287
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$fH^+_{op} = 0,844$$

$$V_1 = 6,10 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,21 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 60,50 \text{ mg/lCaCO}_3)$$

TABELA IV-18

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub> e 4,50 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>  
de sulfato de alumínio - Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O.

EXPERIÊNCIA: 3

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,00	-
7,5	507,5	3,65	0,114
8	508	3,55	0,143
8,5	508,5	3,40	0,202
9	509	3,30	0,255
9,5	509,5	3,25	0,287
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$fH^+_{op} = 0,833$$

$$V_1 = 6,07 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,21 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 60,50 \text{ mg/ℓCaCO}_3)$$

TABELA IV-19

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/l  $\text{CaCO}_3$  de hidróxi-  
do de cálcio -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e 4,50 mg/l  $\text{CaCO}_3$   
de sulfato de alumínio -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  .

EXPERIÊNCIA: 4

DADOS INICIAIS:  $V_0 = 500 \text{ ml}$

$C_a = 0,0995 \text{ M}$

$T = 25^\circ\text{C}$

$V_x$	$V_T$	$\text{pH}_{\text{op}}$	$F_1$
-	500	11,00	-
7,5	507,5	3,70	0,101
8	508	3,55	0,143
8,5	508,5	3,40	0,202
9	509	3,30	0,255
9,5	509,5	3,25	0,287
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$f\text{H}^+_{\text{op}} = 0,850$$

$$V_1 = 6,12 \text{ ml}$$

$$\text{Alc} = 1,22 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 61 \text{ mg/l CaCO}_3\text{)}$$

TABELA IV-20

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub> e 4,50 mg/lCaCO<sub>3</sub>  
de sulfato de alumínio - Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O.

EXPERIÊNCIA: 5

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	10,95	-
7,5	507,5	3,70	0,101
8	508	3,60	0,128
8,5	508,5	3,40	0,202
9	509	3,30	0,255
9,5	509,5	3,25	0,287
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$fH^+_{op} = 0,820$$

$$V_1 = 6,07 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,21 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 60,50 \text{ mg/lCaCO}_3)$$

TABELA IV-21

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>, 4,50 mg/ℓCaCO<sub>3</sub>  
de sulfato de alumínio - Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O  
e 102 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

EXPERIÊNCIA: 1

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,10	-
7,5	507,5	3,75	0,090
8	508	3,55	0,143
8,5	508,5	3,45	0,180
9	509	3,35	0,227
9,5	509,5	3,25	0,287
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$fH^+_{op} = 0,885$$

$$V_1 = 6,42 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,28 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 64 \text{ mg/ℓCaCO}_3\text{)}$$

TABELA IV-22

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>, 4,50 mg/lCaCO<sub>3</sub>  
de sulfato de alumínio - Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O e  
102 mg/lCaCO<sub>3</sub> de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

EXPERIÊNCIA: 2

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>Op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,05	-
7,5	507,5	3,80	0,080
8	508	3,60	0,127
8,5	508,5	3,45	0,180
9	509	3,35	0,227
9,5	509,5	3,30	0,255
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$fH^+_{op} = 0,922$$

$$V_1 = 6,61 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,32 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 66 \text{ mg/lCaCO}_3)$$

TABELA IV-23

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>, 4,50 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de  
sulfato de alumínio - Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O  
e 102 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

EXPERIÊNCIA: 3

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,10	-
7,5	507,5	3,80	0,080
8	508	3,55	0,143
8,5	508,5	3,45	0,180
9	509	3,35	0,227
9,5	509,5	3,25	0,287
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$fH^+_{op} = 0,874$$

$$V_1 = 6,37 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,27 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 63,50 \text{ mg/ℓCaCO}_3)$$

TABELA IV-24

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxi-  
do de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>, 4,50 mg/lCaCO<sub>3</sub>  
de sulfato de alumínio - Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O  
e 102 mg/lCaCO<sub>3</sub> de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

EXPERIÊNCIA: 4

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>Op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,05	-
7,5	507,5	3,75	0,090
8	508	3,60	0,127
8,5	508,5	3,45	0,180
9	509	3,35	0,227
9,5	509,5	3,30	0,255
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$fH^+_{op} = 0,879$$

$$V_1 = 6,40 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,27 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 63,50 \text{ mg/lCaCO}_3)$$

TABELA IV-25

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxido de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>, 4,50 mg/lCaCO<sub>3</sub> de sulfato de alumínio - Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O e 102 mg/lCaCO<sub>3</sub> de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

EXPERIÊNCIA: 5

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

Ca = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	11,10	-
7,5	507,5	3,75	0,090
8	508	3,55	0,143
8,5	508,5	3,45	0,180
9	509	3,35	0,227
9,5	509,5	3,25	0,287
10	510	3,20	0,322
10,5	510,5	3,15	0,361
11	511	3,10	0,406
11,5	511,5	3,05	0,456
12	512	3,00	0,512
12,5	512,5	3,00	0,513

$$fH^+_{op} = 0,885$$

$$V_1 = 6,42 \text{ ml}$$

$$Alc = 1,28 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 64 \text{ mg/lCaCO}_3)$$

TABELA IV-26

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxido de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>, 102 mg/lCaCO<sub>3</sub> de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 93 mg/lCaCO<sub>3</sub> de ácido sulfúrico - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

EXPERIÊNCIA: 1

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	8,35	-
4,5	504,5	3,70	0,101
5	505	3,55	0,142
5,5	505,5	3,40	0,201
6	506	3,30	0,254
6,5	506,5	3,25	0,285
7	507	3,20	0,320
7,5	507,5	3,15	0,359
8	508	3,10	0,404
8,5	508,5	3,05	0,453
9	509	3,00	0,509
9,5	509,5	3,00	0,510

$$fH^{+}_{op} = 0,861$$

$$V_1 = 3,20 \text{ ml}$$

$$Alc = 0,637 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 31,85 \text{ mg/lCaCO}_3)$$

TABELA IV-27

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxido de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>, 102 mg/lCaCO<sub>3</sub> de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 93 mg/lCaCO<sub>3</sub> de ácido sulfúrico - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

EXPERIÊNCIA: 2

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

Ca = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	8,40	-
4,5	504,5	3,75	0,090
5	505	3,60	0,127
5,5	505,5	3,45	0,179
6	506	3,35	0,226
6,5	506,5	3,25	0,285
7	507	3,20	0,320
7,5	507,5	3,15	0,359
8	508	3,10	0,404
8,5	508,5	3,05	0,453
9	509	3,00	0,509
9,5	509,5	3,00	0,510

$$fH^+_{op} = 0,876$$

$$V_1 = 3,36 \text{ ml}$$

$$Alc = 0,669 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 33,45 \text{ mg/lCaCO}_3)$$

TABELA IV-28

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/lCaCO<sub>3</sub> de hidróxido de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>, 102 mg/lCaCO<sub>3</sub> de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 93 mg/lCaCO<sub>3</sub> de ácido sulfúrico - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

EXPERIÊNCIA: 3

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	8,35	-
4,5	504,5	3,75	0,090
5	505	3,60	0,127
5,5	505,5	3,40	0,201
6	506	3,35	0,226
6,5	506,5	3,25	0,285
7	507	3,20	0,322
7,5	507,5	3,15	0,359
8	508	3,10	0,404
8,5	508,5	3,05	0,453
9	509	3,00	0,509
9,5	509,5	3,00	0,510

$$fH^+_{op} = 0,850$$

$$V_1 = 3,27 \text{ ml}$$

$$Alc = 0,651 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 32,55 \text{ mg/lCaCO}_3)$$

TABELA IV-29

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de hidróxido de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>, 102 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 93 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de ácido sulfúrico - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

EXPERIÊNCIA: 4

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>Op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	8,40	-
4,5	504,5	3,75	0,090
5	505	3,60	0,127
5,5	505,5	3,45	0,179
6	506	3,30	0,254
6,5	506,5	3,25	0,285
7	507	3,20	0,320
7,5	507,5	3,15	0,359
8	508	3,10	0,404
8,5	508,5	3,05	0,453
9	509	3,00	0,509
9,5	509,5	3,00	0,510

$$fH^+_{op} = 0,871$$

$$V_1 = 3,35 \text{ ml}$$

$$Alc = 0,667 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 33,35 \text{ mg/ℓCaCO}_3)$$

TABELA IV-30

AMOSTRA TIPO: "c" - com adição de 314 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de hidróxido de cálcio - Ca(OH)<sub>2</sub>, 102 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de carbonato de sódio - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 93 mg/ℓCaCO<sub>3</sub> de ácido sulfúrico - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

EXPERIÊNCIA: 5

DADOS INICIAIS: V<sub>0</sub> = 500 ml

C<sub>a</sub> = 0,0995 M

T = 25°C

V <sub>x</sub>	V <sub>T</sub>	pH <sub>op</sub>	F <sub>1</sub>
-	500	8,35	-
4,5	504,5	3,70	0,101
5	505	3,60	0,127
5,5	505,5	3,40	0,201
6	506	3,30	0,254
6,5	506,5	3,25	0,285
7	507	3,20	0,320
7,5	507,5	3,15	0,359
8	508	3,10	0,404
8,5	508,5	3,05	0,453
9	509	3,00	0,509
9,5	509,5	3,00	0,510

$$fH^+_{op} = 0,849$$

$$V_1 = 3,15 \text{ ml}$$

$$Alc = 0,627 \times 10^{-3} \text{ M (ou } 31,35 \text{ mg/ℓCaCO}_3)$$