

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

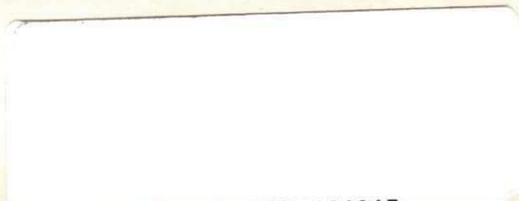
"ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE UMA ETA-PILOTO
PARA A REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS"

POR

EDMILSON FRANCISCO URTIGA

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

MARÇO DE 1992



CUU
095-677-1-1001
07-9

ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE UMA ETA-PILOTO PARA A REMOÇÃO
DE FERRO E MANGANÊS

Por

EDMILSON FRANCISCO URTIGA

Dissertação apresentada ao Curso
de Mestrado em Engenharia Civil
da Universidade Federal da Paraíba,
em cumprimento às exigências
para a obtenção do grau de Mes-
tre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: RECURSOS HÍDRICOS - SUB-ÁREA ENGE-
NHARIA SANITÁRIA.

BERNARDETE FEITOSA CAVALCANTI
- Orientadora -

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA
MARÇO/1992



U82a Urtiga, Edmilson Francisco
Análise da eficiência de uma eta-piloto para a remoção de ferro e manganês / Edmilson Francisco Urtiga. - Campina Grande, 1992.
156 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia.

1. Purificação da Água pela Remoção de Substâncias Específicas 2. Remoção de Ferro e Manganês 3. ETA - Piloto - 4. Dissertação I. Cavalcanti, Bernadete Feitosa, M.Sc. II. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB) III. Título

CDU 628.161.2(043)

ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE UMA ETA-PILOTO PARA A REMOÇÃO
DE FERRO E MANGANÊS

POR

EDMILSON FRANCISCO URTIGA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 20 / 03 / 1992


BERNARDETE FEITOSA CAVALCANTI

- M.Sc.

ORIENTADORA


HENIO NORMANDO DE S. MELO
EXAMINADOR EXTERNO

- Doutor


RAMDAYAL SWARNAKAR
EXAMINADOR INTERNO

- Ph.D.

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA
MARÇO / 1992

OFERECIMENTO

A minha mãe CONSTÂNCIA (*in memoriam*).

Ao meu pai FRANCISCO.

A minha esposa TELMA e,

Aos meus queridos filhos, EDMA e
TELSON.

SUMÁRIO

| | Página |
|--|--------|
| AGRADECIMENTOS | i |
| LISTA DE FIGURAS | iii |
| LISTA DE TABELAS | iv |
| RESUMO | v |
| ABSTRACT | vii |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO 1 - ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA PA RA REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS. . | 9 |
| 1.1 - Generalidades | 9 |
| 1.2 - Processos para Remoção de Ferro e Manganês Aplicados em Estações de Tratamento de Água | 11 |
| 1.3 - Descrição do Processo de Remoção de Ferro e Manganês Investigado . | 24 |
| CAPÍTULO 2 - TEORIA DA REMOÇÃO DE FERRO E MAN GANÊS | 31 |
| 2.1 - Considerações Gerais | 31 |
| 2.2 - Cinética da Remoção de Íons de Fer | |

| | Página |
|---|--------|
| ro e de Manganês | 34 |
| CAPÍTULO 3 - ASPECTOS TEÓRICOS DA AERAÇÃO, DOSA GEM COM CAL PARA CONDICIONAMENTO E USO DO CLORO E DERIVADOS | 46 |
| 3.1 - Generalidades | 46 |
| 3.2 - Considerações Teóricas sobre Aera ção | 48 |
| 3.3 - Condicionamento da Água e Aplica ção de Dosagem com Cal | 55 |
| 3.3.1 - Considerações Gerais sobre Condicionamento de Água. . | 55 |
| 3.3.2 - Dosagem de Cal para Fins de Condicionamento | 58 |
| 3.4 - Aplicação do Cloro e sem Compostos para Fins de Desinfecção e Oxi <u>da</u> ção | 61 |
| CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 69 |
| 4.1 - Introdução | 69 |
| 4.2 - Descrição das Unidades da ETA-Pilo to | 74 |
| 4.3 - Metodologia e Equipamentos para a obtenção dos Dados Experimentais das Duas Etapas da Pesquisa. . . . | 87 |

| | Página |
|---|---------|
| CAPÍTULO 5 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS | 107 |
| 5.1 - Considerações Gerais | 107 |
| 5.2 - Resultados Experimentais da 1. ^a Et <u>a</u> pa da Pesquisa | 109 |
| 5.3 - Resultados das Dosagens Química Pertinentes aos Estágios da 2. ^a Etapa da Pesquisa | 118 |
| 5.4 - Resultados Experimentais da 2. ^a Et <u>a</u> pa da Pesquisa | 122 |
| CAPÍTULO 6 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS, CONCLU SÕES E SUGESTÕES | 132 |
| 6.1 - Discussão dos Resultados | 132 |
| 6.2 - Conclusões da 1. ^a Etapa da Pesquisa . | 140 |
| 6.3 - Conclusões da 2. ^a Etapa da Pesquisa | 144 |
| 6.4 - Sugestões | 148 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 150 |
| ANEXO I- Padrões de Potabilidade e outros Padrões de Interesse à Pesquisa | 154 |

AGRADECIMENTOS

A *Deus*, por ter me concedido saúde e forças suficientes para a realização deste trabalho.

À Prof.^a M.Sc. Bernardete Feitosa Cavalcanti, pelo seu grande desempenho, proporcionando todo apoio não só a nível profissional, mas também como amiga, durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Aluizio Gomes Meira, pelo interesse demonstrado quando foi solicitado para colaborar.

Ao Prof. João Batista dos Santos, pela leitura atenta e perspicaz que fez da quase totalidade dos originais.

À equipe do Laboratório do Alto Branco - CAGEPA, e em especial a Carlos Cordeiro de Castro e Severino Borges da Silva Filho, pela valiosa ajuda.

A Washington Franklin Pedreira da Silva, pela dedicação ao datilografar este trabalho.

A Companhia de Saneamento do Amazonas - COSAMA, pela inestimável contribuição e oportunidade para a realização deste Curso de Mestrado.

A Companhia de Água e Esgotos da Paraíba - CAGEPA Campina Grande, por ter cedido a infraestrutura dos Labo

ratórios de físico-química e microbiologia para a realização da fase experimental.

A Universidade Federal da Paraíba, Campus II pela concessão da bolsa CAPES.

Ao Fundo de Apoio e Pesquisa (FAPE).

A todos que contribuíram direta ou indiretamente, para a execução deste trabalho.

Aos leitores.

LISTA DE FIGURAS

DESCRIÇÃO

- Fig. 1 - "Tratamento Químico Convencional para Remoção de Ferro e Manganês".
- Fig. 2 - "Fluxograma de uma ETA para Remoção de Fe e Mn".
- Fig. 3 - "Remoção de Fe e Mn de Águas Subterrâneas através do Processo de Zeólito de Manganês".
Ref: Hammer, M.J., 1979.
- Fig. 4 - "Fluxograma da ETA-Piloto para Remoção de Ferro e Manganês".
- Fig. 5 - "Oxidação de Ferro, Fe^{2+} e Manganês, Mn^{2+} ".
Ref: Stumm & Morgan (1970).
- Fig. 6 - "Perfil Esquemático da ETA-Piloto".
- Fig. 7 - "Traçado da Primeira Função de Gran, F_1 Versus Volume de Ácido Forte Adicionado a Solução, V_x ".
- Fig. 8 - "Equipamentos Utilizados para a Determinação do Método de Gran".

LISTA DE TABELAS

DESCRIÇÃO

- Tabela 1 - "Principais Minerais Contendo Manganês , Mn(II)".
- Tabela 2 - "Compostos de Cloro geralmente usados na Desinfecção de Águas Naturais".
- Tabela 3 - "Resultados de Fl, Alcalinidade e outros Parâmetros, obtidos via Titulação de Gran".
- Tabela 4 a 7 - "Resultados Experimentais da 1.^a Etapa da Pesquisa a 25°C".
- Tabela 8 - "Valores Médios dos Parâmetros Experimentais da 1.^a Etapa da Pesquisa a 25°C".
- Tabela 9 - "Resultados da Simulação do Estágio 2. Adição de Cal a uma Água Natural sem Fe e Mn, I = 0,0075 e T = 25°C".
- Tabelas 10 a 13 - "Resultados Experimentais da 2.^a Etapa da Pesquisa a 25°C".
- Tabela 14 - "Valores Médios dos Resultados Experimentais da 2.^a Etapa da Pesquisa a 25°C".

RESUMO

O presente trabalho trata da análise e avaliação da eficiência de uma Estação de Tratamento de Água em modelo reduzido ou ETA-Piloto para a remoção de íons de ferro e manganês de águas naturais.

A pesquisa foi realizada em duas etapas que implicaram no funcionamento da ETA-Piloto sem e com dosagem química para a remoção destes íons metálicos.

A 1.^a Etapa se constituiu na avaliação da eficiência da ETA-Piloto sem auxílio de dosagem química.

Nesta etapa, a ETA-Piloto funcionou com os seguintes processos de tratamento: aeração, sedimentação, filtração e desinfecção por composto de cloro.

Na 2.^a Etapa foi aplicado um tratamento químico representado por três (03) estágios de dosagem química.

Substância de abrandamento (cal, CaO ou hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) foi usado no Estágio 1 para elevar o pH de modo a facilitar a precipitação e remoção de íons férricos. Os Estágios 2 e 3 foram aplicados para elevar o pH para valores de $\text{pH} > 9.0$ de modo a promover a precipitação de íons mangânicos. O Estágio 3 foi aplicado para oxidar os íons manganosos remanescentes para íons mangânicos usando hipoclorito de sódio, NaOCl.

Todas as substâncias utilizadas na pesquisa são de baixo-custo e facilmente disponíveis.

Amostras foram coletadas mostrando a qualidade da água

dos diversos processos de tratamento, ou seja: águas bruta, aerada, dosada (2.^a Etapa), decantada, filtrada e desinfetada. Para cada tipo de amostra nas duas etapas da pesquisa, foram determinados parâmetros físico-químicos e bacteriológicos. Em todas as determinações, a água é de baixa força iônica ($I \leq 0.10$) e a temperatura foi mantida constante à 25°C.

Os resultados da 1.^a Etapa mostraram que o tratamento sem dosagem química apenas reduz a concentração dos íons de ferro e manganês. Entretanto, para tempo de decantação prolongado de cerca de 8 horas, observa-se uma remoção completa de ferro.

Os resultados experimentais da 2.^a Etapa mostraram a eficiência do tratamento químico empregado na ETA-Piloto.

ABSTRACT

This monograph involves the analysis and evaluation of the efficiency of a Water Treatment Plant build as a reduced model or Pilot-Plant in order to remove iron and manganese ions from natural waters.

The research was carried out in two phases involving the functioning of the Pilot-Plant without and with chemical dosing for removal of these metallic ions.

The 1st phase comprises an evaluation of the efficiency of the Pilot-Plant without aid of chemical dosing. At this stage, the Pilot-Plant functioned with the following treatment processes: aeration, sedimentation, filtration and disinfection by applying a chlorine compound.

In the 2nd phase it was applied a chemical treatment defined by three stages of chemical dosing.

Softening substance (lime, CaO or calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$), was used in stage 1 to increase pH for precipitation and removal of ferric ions.

Stages 2 and 3 applied to increase pH values to $\text{pH} > 9.0$ for promoting manganic ions precipitation. Stage 3 was also applied for oxidizing (by using sodium hypochloride, NaOCl) the remaining manganese ions to manganic ions.

All substances utilized in the research are of low cost and easily available.

Samples were collected for showing the water quality of the several treatment processes; i.e., raw water, aerated

water, dosed water (2nd stage), settled water, filtered water and disinfected water. Physico-chemical and bacteriological parameters were determined for each type of sample in both phases of the research. In all determinations the water is of low ionic strength ($I \leq 0.10$) and the temperature was maintained at 25°C.

The results of the 1st phase showed that the treatment without chemical dosing only reduces the concentration of iron and manganese ions. However, for extended settling period of about 8 hours, a complete iron removal is observed.

The experimental results of the 2nd phase proved the efficiency of the chemical treatment applied to the Pilot-Plant.

INTRODUÇÃO

A maioria das águas terrestres são chamadas de "naturais" porque são reguladas principalmente pelo sistema carbônico.

Este sistema que é definido por $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ apresenta 99,7% de dióxido de carbono molecularmente dissolvido, $\text{CO}_2(\text{aq})$ associado a apenas 0.3% de ácido carbônico, H_2CO_3 em solução aquosa.

As águas naturais podem ser de várias origens tais como de superfície, subterrânea, pluvial, residuária, doméstica, de reuso, etc.

Estas águas também podem ser classificadas de acordo com sua força iônica, $I^{(*)}$. Neste caso, elas podem apresentar uma baixa força iônica ($I \leq 0,10$) ou ser de alta força iônica e de alta salinidade (Cavalcanti, 1981).

Nas águas naturais, o sistema carbônico é o principal responsável pelo controle do $\text{pH}^{(**)}$ que está compreen

(*) Força Iônica I , representa a medida de todos os íons presentes em solução e é dada pela expressão $I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$ onde C_i e Z_i são a concentração molar e a carga iônica de uma espécie "i" qualquer, respectivamente.

(**) pH é definido de acordo com Sørensen e LindstrømLang (1929); ou seja, $\text{pH} = -\log(\text{H}^+) = -\log f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+]$ onde f_{H^+} indica o coeficiente de atividade de H^+ e (), [], são concentrações ativa e molar (moles/l), respectivamente.

dido na faixa de $6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$.

A interação do sistema carbônico com a água resulta em um deslocamento de equilíbrio entre os íons hidrogênio, H^+ e oxidrila, OH^- que se manifesta através de um pH específico.

Neste valor de pH, são fixadas as concentrações das formas solúveis do sistema carbônico; ou seja, ácido carbônico, H_2CO_3 ; bicarbonato, HCO_3^- e carbonato, CO_3^{2-} , segundo reações de equilíbrio.

Portanto, o pH pode também ser definido como a consequência de uma interação complexa entre as espécies dissolvidas do sistema carbônico e a água (Loewenthal, 1976).

Em adição às espécies carbônicas dissolvidas, todas as águas naturais contêm substâncias em suspensão e dissolvidas em quantidades que dependem de sua origem.

Impurezas em suspensão são decorrentes de várias fontes tais como decomposição de matéria orgânica, areia, silte, argila, sais minerais, etc.

Quando a água de chuva escoar ou percola pelo solo ela pode apresentar impurezas em dissolução. Estas são decorrentes principalmente da dissolução de ácidos orgânicos e sais minerais tais como bicarbonatos, silicatos, carbonatos de ferro, sódio, etc.

As águas naturais superficiais e subterrâneas, mais particularmente as últimas, são possíveis de apresentar ferro dissolvido nelas.

Este íon metálico também pode ser encontrado em águas de drenagem de minas, águas que recebem despejos industriais provenientes da decapagem desse metal, em galerias de captação (no caso particular de águas subterrâneas), etc. Nestas águas, o ferro se apresenta geralmente na forma de bicarbonato ferroso solúvel, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ e, com menos frequência, na forma de sulfato ferroso, FeSO_4 .

O manganês pode estar associado com o ferro e, neste caso, a remoção se torna muito mais difícil. O manganês também se apresenta em águas brutas na forma de bicarbonatos.

Na maioria dos casos, ambos, ferro e manganês, são encontrados tanto em águas superficiais (principalmente em reservatórios de acumulação) como em águas subterrâneas (por exemplo, poços localizados em depósitos de piçarra arenosos e aluviões) e também em terrenos pantanosos.

No caso particular de reservatórios de acumulação naturais ou artificiais, contendo ferro e manganês, o seu hipólmio anaeróbico (ou seja, o fundo estagnado da camada de água) dissolve o ferro precipitado e o manganês do lodo do fundo destes reservatórios.

Estes minerais são dispersos nas águas mais profundas de represas.

De uma forma generalizada, é possível afirmar que a origem desses íons se deve:

- (i) ao lançamento em corpos de águas receptores de certos resíduos industriais;
- (ii) à dissolução, pela água, de minerais ferrosos em certos solos. Geralmente, neste caso, o pH é baixo e o CO_2 é elevado;
- (iii) à redução de compostos férricos e mangânicos do solo quer de origem mineral quer orgânicos. Neste caso, como em (ii), o CO_2 é elevado e há decomposição anaeróbica, aumentando a produção de CO_2 (casos de grandes bacias de acumulação);
- (iv) à decomposição da matéria orgânica em terrenos aluviais onde há consumo de oxigênio dissolvido e aumento de CO_2 . Nessas condições, os compostos de ferro e manganês (óxidos, sulfatos, cloretos, bicarbonatos, etc) se tornam solúveis. Quando o pH é baixo (presença de CO_2) e a água não contém oxigênio dissolvido, estes compostos não são notados, uma vez que ela se apresenta límpida e de bom aspecto. Entretanto, quando bombeada, a água entra em contato com o oxigênio do ar e o absorve, aparecendo, portanto, uma certa cor indesejável.

Quando o ferro e manganês estão presentes na água em teores maiores que 0,3 mg/l como um total ou, para concentração de ferro > 0,3 mg/l e de manganês > 0,05 mg/l, são notados alguns efeitos desagradáveis, a saber: manchas ou nódos em roupas, objetos de porcelana e em instalações hidro-sanitárias, gosto metálico prejudicando preparações cu

linárias como chá e café, inadequação do uso da água para indústrias gaseificadas, etc.

O acúmulo de ferro precipitado nas tubulações de água favorece o crescimento de bactérias denominadas de "Crenothrix" e causa odores na água.

Na ausência de oxigênio dissolvido, bactérias filamentosas-gelatinosas de ferro usam como fonte de energia o ferro reduzido e o precipita. Isto provoca incrustações nas tubulações, especialmente nos trechos de velocidade reduzida. (21) Quando estas bactérias se encontram acumuladas em depósitos de lodo, o seu decaimento provoca sabor e odores ofensivos.

Em alguns casos, os depósitos de ferro sendo muito porosos permitem que produtos altamente corrosivos se concentrem debaixo deles, o que provoca o fenômeno da corrosão.

O ferro e o manganês são, portanto, causadores de dureza e após sua oxidação em sedimentos obstruem tubulações, peças e acessórios de sistemas de transmissão de água.

Um outro problema associado com a presença de ferro se reporta à sua entrada na água através da corrosão específica das tubulações de água.

Pelo exposto acima, verifica-se que a utilização de águas naturais contendo ferro e manganês (tanto para uso doméstico quanto industrial) requer que sejam adotados tratamentos preventivos e específicos destas águas.

Este trabalho tem como objetivo principal investigar o comportamento de uma ETA-Piloto (sem e com dosagem química) para remoção de íons de ferro e de manganês inerentes

tanto às águas naturais subterrâneas quanto às superficiais.

Os objetivos específicos desta investigação estão descritos a seguir; ou seja:

(i) verificar em uma 1.^a Etapa, o comportamento da ETA-Piloto, com ênfase na remoção de ferro e manganês. Isto é feito a partir da análise de dados físico-químicos das várias unidades de tratamento desta ETA e sem introduzir dosagem química, para esta finalidade;

(ii) otimizar a remoção de ferro e de manganês na ETA-Piloto a partir da introdução de dosagem química antes e/ou após certas unidades de tratamento.

Para a consecução do objetivo (ii), aplicar-se-á a teoria da Cinética de Remoção de Ferro e Manganês com relação a oxidação de Íons ferrosos e manganosos e dosagem química com substância de abrandamento para elevar o pH afim de promover a precipitação destes Íons.

Em seguida, na 2.^a Etapa da pesquisa, proceder-se-á às dosagens especificadas e calculadas a serem aplicadas em certas unidades da ETA-Piloto a fim de se determinar os parâmetros físico-químicos da água sob estudo e verificar a eficiência da remoção destes Íons.

Este trabalho mostra, em seu Capítulo 1, uma apresentação geral das Estações de Tratamento de Água, ETAs, para a remoção de ferro e de manganês. A parte mais importante deste Capítulo se constitui na descrição dos processos de tratamento aplicados na ETA-Piloto que foi objeto de investigação.

O estudo teórico da remoção de íons de ferro e manganês é apresentado no Capítulo 2 onde está salientada a cinética de remoção destes íons.

Estes conhecimentos são necessários para a consecução da segunda etapa da pesquisa, conforme exposto anteriormente.

No Capítulo 3, consideram-se certos processos importantes para o melhor funcionamento da ETA-Piloto como é o caso da Aeração. São também feitas, neste Capítulo, algumas considerações sobre a desinfecção (em particular, por composto de cloro) aplicada na ETA-Piloto e sobre a dosagem química com cal a fim de auxiliar a remoção de íons de ferro e de manganês.

A metodologia aplicada nas duas etapas da pesquisa bem como a relação dos equipamentos e das amostras dos parâmetros físico-químicos e bacteriológicos investigados estão descritos no Capítulo 4 do trabalho. Ainda neste Capítulo, descreve-se os dados técnicos das unidades de tratamento empregadas na ETA-Piloto.

Os resultados experimentais, tanto da primeira quanto da segunda etapa desta pesquisa, e também aqueles resultantes da aplicação de cal para elevação do pH de uma água e os teóricos pertinentes aos diversos estágios de tratamento da 2.^a Etapa, para o estudo da remoção de íons de ferro e de manganês, estão apresentados no Capítulo 5.

Finalmente, o Capítulo 6, mostra, além de uma discussão dos resultados experimentais também as conclusões mais importantes da análise do funcionamento da ETA-Piloto

sem e com dosagem química (em se considerando que na 1.^a Etapa, o funcionamento foi sem dosagem química antes da desinfecção.

Além disto, são ainda apresentadas neste Capítulo a conclusão final do trabalho e sugestões, advindas destas conclusões.

CAPÍTULO 1

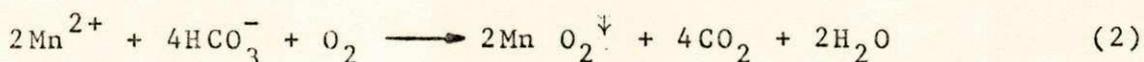
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS

1.1 - Generalidades

Em certas águas naturais provenientes de poços ou de reservatórios de acumulação com pouco ou nenhum oxigênio dissolvido, o ferro e o manganês se apresentam sob forma iônica solúvel; ou seja, como ferro ferroso, Fe^{2+} e manganês manganoso, Mn^{2+} .

Quando os sais destes elementos são expostos ao ar, ocorre uma transformação para formas insolúveis; ou seja, eles são oxidados para as formas de ferro férrico, Fe^{3+} e manganês mangânico, Mn^{4+} .

Na oxidação do ferro e do manganês as reações fundamentais são dadas por:



onde,

\longrightarrow indica reação completa.

\downarrow indica precipitação.

A taxa de oxidação do ferro e do manganês depende do tipo e da concentração do agente oxidante, pH, Alcalinidade, conteúdo orgânico, etc.

Os produtos resultantes desta oxidação, propiciam condições indesejáveis e podem interferir em alguns usos da água.

Estas condições indesejáveis se reportam a problemas, por exemplo:

- a) de ordem estética (devido à coloração excessiva da água, causando nódos ou manchas em tecido, papel, etc);
- b) de dureza; ou seja, águas com concentrações excessivas de certos íons metálicos que podem obstruir tubulações de sistemas de distribuição;
- c) de corrosão (devido à agressividade das águas, odores, etc).

Como foi exposto anteriormente, quando estes elementos ainda no estado inicial; ou seja, como Fe^{2+} e Mn^{2+} , se apresentam em concentrações elevadas (por exemplo: para $Fe^{2+} > 0,3$ mg/l e $Mn^{2+} > 0,05$ mg/l ou $0,3$ mg/l para quando ambos estão presentes) a água não é adequada nem para consumo doméstico (devido aos problemas de ordem estética e de gosto) nem para fins industriais. As Tabelas I.1 e I.2 do Anexo I mostram os Padrões de Potabilidade segundo a United States Public Health Service - USPHS, Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, Organiza

ção Mundial de Saúde - OMS, e a Qualidade das Águas para Fins Industriais, (3), respectivamente.

Em se considerando todos estes problemas, concluí-se, portanto, que o tratamento de uma água cotendo ferro e manganês é a única solução viável para a redução e/ou remoção destes íons. É conveniente salientar que podem também ser empregadas algumas medidas preventivas e de controle, de modo a minimizar os custos de um tratamento completo de água e de certas características indesejáveis. Todos estes aspectos são mostrados detalhadamente no ítem seguinte deste Capítulo.

1.2 - Processos para a Remoção de Ferro e Manganês Aplicados em Estações de Tratamento de Água.

Antes de se apresentarem os vários processos que podem ser adotados visando a remoção de íons de ferro e de manganês de uma água, é mister que seja considerada a forma em que estes elementos nela se apresentam, a saber, (3):

- a) como compostos dissolvidos e não ligados à matéria orgânica;
- b) como compostos ligados à matéria orgânica;
- c) como compostos combinados com a matéria orgânica.

No caso de (a), com relação ao ferro, este aparece geralmente como bicarbonato ferroso $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, e pode ser facilmente removido após o processo de aeração.

Com relação ao manganês, sua remoção é bastante dependente do valor de pH (geralmente para valores de $\text{pH} > 9,0$), necessitando, portanto, de dosagem química para que se efetue sua remoção, (22).

Em se considerando o caso (b) quando o ferro se encontra em estado coloidal ligeiramente associado à matéria orgânica, o tratamento adequado envolve a utilização de leitos de contato. Em outras palavras, as condições de tratamento são eficientemente melhoradas ao se promover o contato dos elementos ferro e manganês com produtos previamente oxidados e precipitados (3.e.8).

Já no caso (c) não há outra alternativa senão a de tratamento químico; ou seja, aplicação de dosagem química. Geralmente, o tratamento da água é completo e inclui a precipitação química após a aeração.

A seguir são apresentados os processos de tratamento aplicados para os casos supramencionados bem como os tratamentos preventivos e de controle de águas naturais contendo ferro e manganês.

a) Tratamentos de Controle ou Preventivos:

Com a finalidade geral de minimizar tanto o aparecimento de certos problemas decorrentes da presença de ferro e

manganês em águas naturais bem como os custos decorrentes de um tratamento completo destas águas, considera-se como alternativa o tratamento de controle ou preventivo.

Este tipo de tratamento pode ser aplicado especificamente não somente para reduzir os problemas estéticos (principalmente associados à cor) causados pelos íons de ferro e de manganês mas também para controlar o crescimento de bactérias de ferro, geralmente autotróficas, em sistemas de distribuição de água. (3, 8)

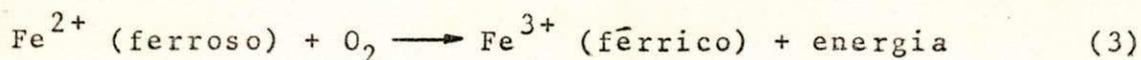
No primeiro caso, são bastante empregados os polifosfatos como é o caso do Hexametáfosfato de Sódio, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, que deve ser aplicado antes da oxidação do ferro e manganês, cujas concentrações em conjunto não devem exceder a 1,0 mg/l. A vantagem deste tipo de dosagem é que estas substâncias têm a capacidade de manter os íons de ferro e de manganês em solução. Elas não previnem a oxidação destes íons mas apresentam a capacidade de "parar" a aglomeração das partículas finas dos óxidos de ferro e de manganês e, desta forma, evitar a coloração excessiva da água.

Em se considerando as verdadeiras bactérias de ferro presentes em águas naturais, estas são autotróficas e utiliza(oxidando) o ferro inorgânico ferroso como fonte de energia.

Estas bactérias filamentosas depositam o ferro oxidado na forma de hidróxido fêrrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

As espécies mais conhecidas de bactérias de ferro são LEPTOTHRIX e CRENOTHRIX que podem não ser totalmente autotró-

ficas. Entretanto, elas são bactérias verdadeiramente cu mulativas de ferro e crescem em tubulações de água contendo ferro dissolvido formando lodos de coloração amarela e avermelhada. Quando as bactérias maduras morrem, elas se decompõem e provocam gostos e odores indesejáveis na água. A reação das bactérias é dada por, (8):



Em geral, para se promover a eliminação ou a redução das bactérias de ferro, é aplicado ou o cloro ou o sulfato de cobre, CuSO_4 que é também conhecido como potente algicida (5).

Com relação à desinfecção da água de distribuição contendo bactérias de ferro, observa-se que a cloração maciça de seções isoladas da tubulação, seguida de descarga, tem se mostrado eficiente em vários casos.

Quanto ao emprego do sulfato de cobre, é usualmente aplicada uma dosagem variando de 0,3 a 0,5 mg/l de CuSO_4 por várias semanas. Tal procedimento resulta em maior eficiência no decaimento das bactérias de ferro.

b) Processos de Remoção de Ferro e Manganês:

A seguir são apresentados os diversos processos empregados para a remoção de ferro e manganês de águas naturais, a saber:

b.1) Processo 1: Aeração, Decantação e Filtração.

Este processo de tratamento pode ser aplicado em duas modalidades; ou seja: (i) Aeração simples seguida de retenção do material precipitado e (ii) Aeração seguida de leito de contato.

Ambas as modalidades do Processo 1 são descritas a seguir:

(i) Aeração Simples seguida de Retenção do Material Precipitado.

Este tipo de processo é mais usado para a remoção de ferro geralmente proveniente de águas subterrâneas que não contêm matéria orgânica.

A unidade de aeração pode ser qualquer uma, embora se considere o aerador "tabuleiro" como sendo o mais eficiente. Isto se deve ao fato de que ele permite um maior tempo de contato da água com produtos previamente oxidados e precipitados.

Após a aeração, a água deve permanecer por cerca de 10 a 60 minutos em um decantador ou tanque de sedimentação do material precipitado.

Com relação ao manganês, como foi frisado anteriormente, este só pode ser removido caso a água apresente um valor de pH acima de 9,5. Como este valor de pH é muito elevado para ser encontrado na maioria das águas naturais ($6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$) a remoção de manganês implica na necessidade de correção química do pH; ou seja, dosagem química a fim de elevar o pH da água bruta de modo a permitir esta remoção.

(ii) Aeração seguida de Leito de Contato

A diferença entre este tipo de tratamento e o anteriormente descrito consiste apenas no tipo de aerador ou no reator que se lhe segue.

Caso seja empregado o próprio aerador como leito de contato, este deve ser dimensionado adequadamente de forma a promover uma remoção satisfatória dos íons de ferro.

Para esta finalidade se emprega o aerador de bandejas que contém leitos de pedra ou de coque. Estes leitos têm a finalidade de suportar camadas de óxidos que aceleram as reações de oxidação. A literatura é bastante rica em projetos de aeradores com "bandejas". A outra alternativa consiste na instalação de um leito granular, de contato, logo em seguida ao aerador. Este leito é formado por uma camada de areia grossa, seixos, coque, etc, de forma a propiciar uma reação de contato. Em outras palavras, o funcionamento do leito de contato tem por base a ação catalítica dos óxidos e hidróxidos ali depositados.

O sentido de escoamento da água deve ser ascendente; ou seja, a água deve atravessar o leito de contato de baixo para cima e verter em calhas superiores.

Após a sua passagem pelo leito de contato, a água é então submetida à filtração rápida.

O maior inconveniente destes dois tipos de tratamen

to se reporta à remoção ineficiente do manganês, uma vez que esta é bastante dependente do pH.

O manganês que não foi removido no processo de aeração, sedimentação e filtração, pode causar sérios problemas não somente no processo de desinfecção pelo cloro (já que pode colmatar a unidade injetora de cloro) como também no sistema de distribuição ao produzir coloração excessiva.

b.2) Processo 2: Aeração, Oxidação Química, Decantação e Filtração Rápida.

A sequência dos processos aeração, oxidação, decantação e filtração rápida se constitui no método usual, para a remoção de ferro e manganês de águas naturais portadoras destes íons.

Este tipo de tratamento implica na utilização de abrandamento da água; ou seja, adição de oxidrila, OH^- (quer na forma de hidróxido de cálcio ou "cal", $\text{Ca}(\text{OH})_2$, quer na de base forte como, por exemplo, hidróxido de sódio, NaOH) a fim de elevar o pH e de soda ou carbonato de sódio, Na_2CO_3 , para correção (se necessária) da concentração de cálcio da água final. (3 e 14)

Na aeração é geralmente empregado o aerador de bandeja com leitos de contato, de forma que se inicie a oxidação das formas reduzidas de ferro e de manganês.

Em certos casos, são utilizados os aeradores de tabuleiros seguidos de leitos de contato, clorador, decantador e filtros.

A fim de promover a oxidação química de ferro e do manganês, pode-se utilizar o cloro. Entretanto, o permanganato de potássio, KMnO_4 , é usado apenas para oxidar o manganês.

(6)

A reação abaixo mostra o processo de supercloração para valores de pH 7,0 a 8,0; ou seja: (19)



onde,

"aq" indica aquoso.

Neste processo, o cloro inicialmente destrói os complexos de ferro e manganês (e a matéria orgânica) para depois oxidá-los de modo que eles precipitem.

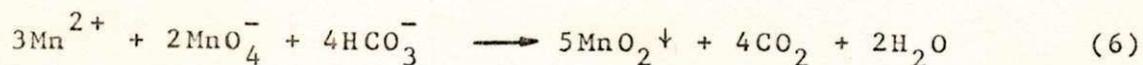
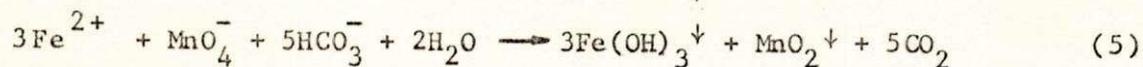
Após a oxidação destes íons metálicos os precipitados são sempre separados da água por filtração.

Em se considerando a remoção de manganês pela supercloração, a taxa de oxidação é dependente do pH, dosagem de cloro, condições de mistura, etc.

De forma similar ao método preventivo, também o sulfato de cobre, CuSO_4 , pode ser utilizado como catalizador na oxidação do manganês.

A utilização do permanganato de potássio, KMnO_4 permite uma oxidação de íons de ferro e manganês que pode ser vantajosa para certas águas. Isto se deve ao fato de que a taxa de reação é relativamente independente do pH.

As reações do bicarbonato ferroso e manganoso com o permanganato de potássio, respectivamente, são mostradas a seguir. (Kleijn, 1976):



As equações (5) e (6) acima mostram que, além da precipitação do hidróxido fêrrico, ocorre também a precipitação do dióxido de manganês, MnO_2 .

Na sequência destes processos, a filtração se constitui em uma etapa bastante importante. A razão é que o leito filtrante fica revestido com óxidos destes metais, o que aumenta a sua remoção.

É aconselhável que na instalação com filtros novos espere-se algum tempo até que os grãos de areia sejam cobertos com o óxido desenvolvido naturalmente. a fim de que a unidade retenha mais o manganês; ou seja, deve-se deixar a camada de areia "amadurecer".

b.3) Processo 3 - Tratamento Convencional: Aeração, Coagulação, Sedimentação e Filtração.

Quando o ferro e o manganês aparecem de forma combinada com a matéria orgânica é mister que seja aplicado o tratamento químico da água.

As unidades de tratamento compreendem aerador, misturador

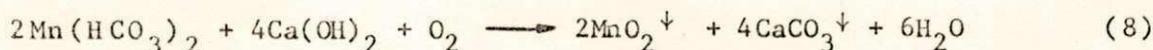
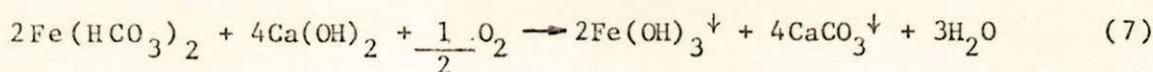
(para dosagem química), decantador e filtro rápido por gravidade.

Este tipo de tratamento pode ser aplicado tanto para águas subterrâneas quanto para águas superficiais contendo cor, turbidez, ferro e manganês combinados com a matéria orgânica em teores relativamente elevados.

Para a elevação do pH (pH > 9,5) emprega-se normalmente a cal, Ca(OH)_2 ou uma base forte tal como o hidróxido de sódio, NaOH. (13)

A elevação do pH acelera a oxidação e precipitação tanto dos compostos de ferro quanto de manganês.

As reações que se passam neste processo são as seguintes:



Segundo as equações (7) e (8) acima, a adição de cal em presença de oxigênio não somente auxilia a oxidação de Fe^{2+} em Fe^{3+} e de Mn^{2+} em Mn^{4+} como também promove a precipitação destes íons e a do carbonato de cálcio.

Este tratamento convencional é apresentado na Figura 1.

Quando as águas naturais contêm concentrações baixas de ferro e manganês, estes podem ser removidos na clarificação.

Para tal finalidade, pode-se empregar em lugar de sulfato de alumínio, coagulantes ferrosos ou mesmo sulfato ferroso clorado e cal, de forma a elevar o pH para valores de pH > 9,0.

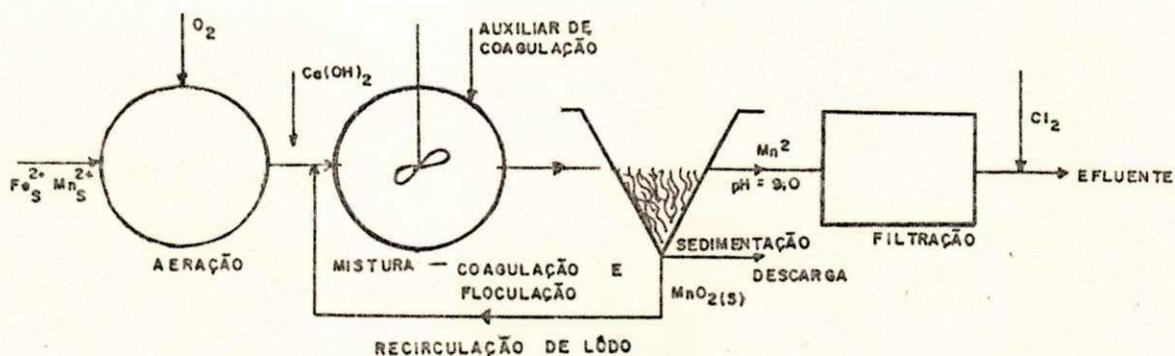


Fig. 1 - "Tratamento Químico Convencional para Remoção de Ferro e Manganês".

A grande vantagem deste processo se reporta ao fato de que, além da água ser clarificada, também são removidas desta o ferro e o manganês.

Esta modalidade de tratamento é mostrada na Figura 2, a seguir.

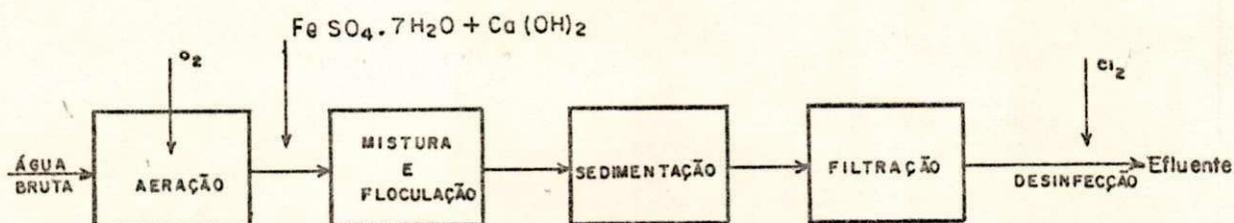


Fig. 2 - "Fluxograma de uma ETA para Remoção de Fe e Mn usando sulfato ferroso como coagulante".

b.4) Processo 4: Processo do Zeólito de Manganês:

Para remoção de ferro e manganês de águas subterrâneas pode ser empregado o processo de zeólito de manganês, (8).

Este tipo de material (especialmente o zeólito de sódio preparado) se constitui em uma areia natural de zeólito com dióxido de manganês que serve para a remoção destas duas substâncias.

Algumas vezes, o zeólito de manganês é obtido ao se passar através do zeólito de sódio, o cloreto manganoso, e depois o permanganato de potássio, KMnO_4 (ou de sódio). Este é geralmente empregado para regenerar o zeólito, quando ele se torna saturado com os íons de ferro e manganês.

A água a ser aplicada nas unidades de zeólitos deve ser isenta de turbidez de forma que sejam evitados entupimentos e não deve haver aeração prévia.

A Figura 3 mostra este sistema de tratamento.

A solução de permanganato de potássio (ou de sódio) é introduzida na água a montante do filtro de pressão, que possui um meio duplo formado de antracito e zeólito. Enquanto o ferro e o manganês oxidados por estas substâncias são retirados na camada superior do filtro, os seus íons não oxidados são retidos na camada inferior do zeólito.

No caso de se aplicar inadvertidamente um excesso de permanganato à água, este passará pela camada de antracito e irá regenerar o zeólito.

A lavagem a contra-corrente da unidade de filtração é feita quando o seu leito estiver saturado com óxidos metálicos, promovendo-se a remoção das partículas da camada superior desta unidade.

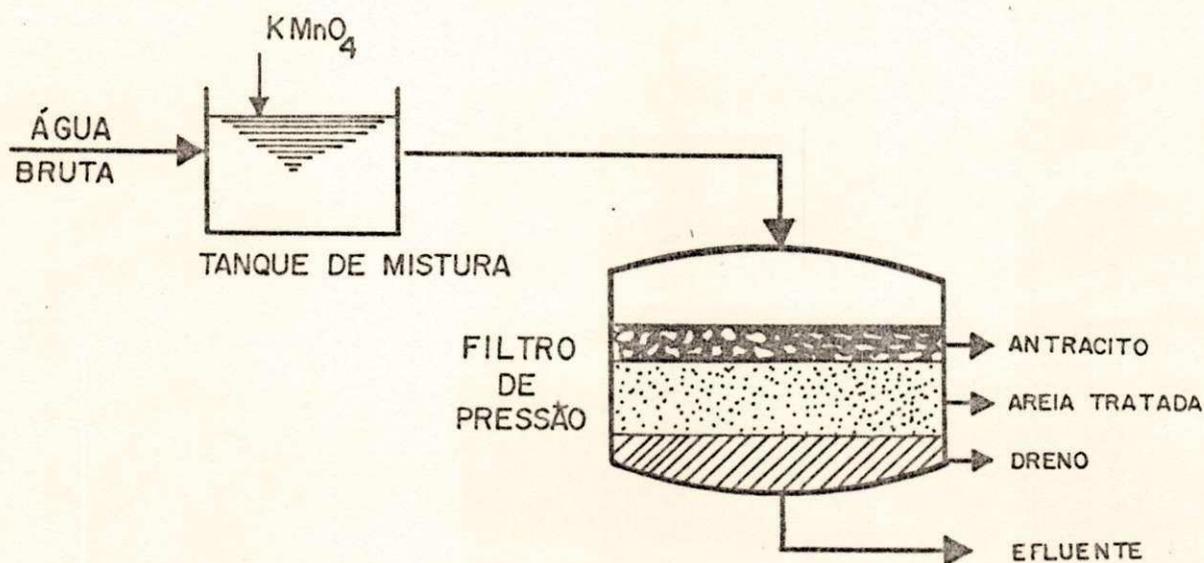


Fig. 3 - "Remoção de Fe e Mn de Águas Subterrâneas através do Processo de Zeólito de Manganês".

Ref.: (8)

b.5) Processo 5: Processo de Troca Iônica:

Certas indústrias, como por exemplo, as de papel, necessitam de águas abrandadas e isentas de ferro e manganês. Para tal finalidade, pode ser adotado o processo de abrandamento denominado de "troca iônica".

Este processo segundo Santos, F., D. (1985) é relativamen-

te simples e bastante eficaz. Ele consiste em passar a água a ser abrandada por um leito de resinas orgânicas sintéticas trocadoras de cátions na forma sódica.

Por meio deste leito de abrandamento o ferro e o manganês na forma de sais solúveis na água são removidos (a exemplo do que acontece com os cátions cálcio, Ca^{2+} e magnésio, Mg^{2+}). Deve-se considerar que, neste processo, a presença de grandes quantidades de íons monovalentes na água irá reduzir a capacidade da resina.

1.3 - Descrição do Processo de Remoção de Ferro e Manganês Investigado.

A partir da análise dos processos de remoção de ferro e manganês empregados na prática (ver ítem anterior deste Capítulo) optou-se pelo tipo de tratamento convencional sem e com dosagem química a fim de se estudar minuciosamente tal remoção.

Para tal finalidade, foi construída uma Estação de Tratamento, ETA-Piloto, cujas unidades de tratamento se constituem em modelos reduzidos. O fluxograma geral desta ETA é apresentado na Figura 4.

Em se considerando a verificação da eficiência desta ETA-Piloto foi necessário conduzir a pesquisa em duas etapas. Estas implicaram na introdução ou não de certos reatores na ETA investigada; ou seja:

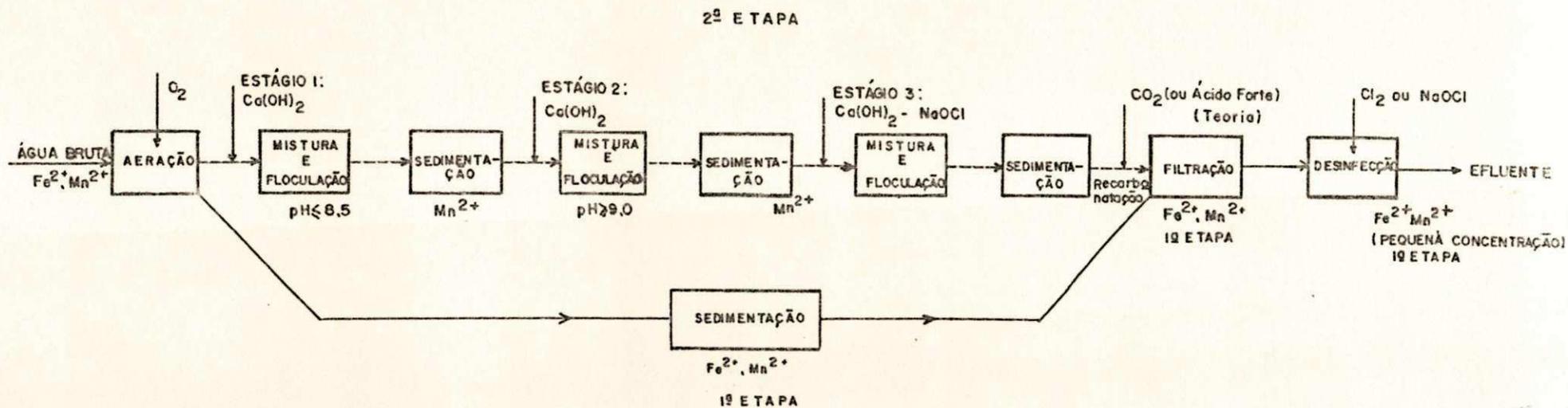


Fig. 4 - "Fluxograma da ETA-Piloto Investigada.

(i) na primeira etapa, a ETA-Piloto funcionava segundo o Processo Convencional de Tratamento descrito em b.3. Neste caso, ela contava apenas com os processos de Aeração, Decantação e Filtração seguida pela Desinfecção por Cloro ou composto de Cloro;

(ii) Já na segunda etapa, a ETA-Piloto foi acrescida de unidades de mistura para a adição de substâncias auxiliares na remoção de ferro e de manganês. Como por exemplo, cita-se a adição de hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , e a cloração por etapa (antes da sedimentação e após a filtração).

Em ambas as etapas, foi necessária a simulação da água bruta contendo ferro e manganês. Isto foi feito devido às dificuldades de (a) se encontrar nas proximidades do local onde foi feita a pesquisa; ou seja, na cidade de Campina Grande, mananciais quer subterrâneos quer superficiais contendo elevadas concentrações de ferro e manganês e (b) custo excessivo de transporte de água até o local onde foi instalada a ETA-Piloto; isto é, o Laboratório de Tratamento de Água do Alto Branco pertencente à Companhia de Água e Esgotos da Paraíba - CAGEPA.

O preparo da água bruta bem como a descrição técnica do projeto das unidades de tratamento da ETA-Piloto se encontram descritos pormenorizadamente no Capítulo 4 deste trabalho.

A descrição do funcionamento da ETA-Piloto sob inves

tigação é a seguinte:

1) Sistema de Aeração

Para simular a aeração foi empregado um aerador por gravidade onde se verifica a dispersão da água no ar. Em outras palavras, a água foi lançada livremente de um nível mais elevado para outro mais baixo em se variando esta diferença de nível (a exemplo de um aerador tipo "cascata" ou tipo "escada").

O processo de aeração tem a finalidade de além de remover os gases presentes na água até que um certo equilíbrio seja estabelecido, também a de propiciar a oxidação de íons de ferro e de manganês a fim de serem posteriormente ou reduzidos a concentrações aceitáveis ou completamente removidos.

Conforme será descrito no Capítulo 4 deste trabalho, a unidade de aeração empregada simulou a forma mais simples de um aerador que é de "cascata" (de maneira similar a vertedores e quedas de água que são considerados como aeradores naturais de cascata).

2) Decantação Convencional Simples ou Precedida de Dosagem Química.

A unidade de sedimentação simulou um decantador do tipo convencional que na primeira etapa recebeu apenas a

água aerada proveniente do reator de recepção deste tipo de água.

Esta unidade de tratamento foi projetada não somente para remover as partículas finas sedimentáveis, sem ocorrer a turbulência, mas também para promover a precipitação dos compostos insolúveis de ferro e de manganês.

Levando-se em consideração que a quantidade de uma água varia diariamente e que somente com a aeração e sedimentação simples não é possível eliminar ou reduzir a concentração de manganês (que é dependente do pH) foi verificada a necessidade de se proceder à dosagem química. Neste caso específico foram utilizados, duas substâncias, a saber: (i) a cal ou "leite de cal", Ca(OH)_2 , para elevação do pH afim de precipitar os íons de ferro e de manganês e (ii) devido ao pequeno porte da ETA-Piloto, o hipoclorito de sódio (composto de cloro) para oxidação do manganês manganoso. Portanto, foi empregado um reator de aplicação e mistura de auxiliares do processo de sedimentação de forma a induzir o material finamente dividido e também oxidado a precipitar. Os flocos formados foram então removidos no sedimentador.

Esta segunda etapa do presente estudo está indicada na Fig. 4 na forma de linha pontilhada.

3) Filtração

A filtração foi simulada por meio de um modelo redu zido de um filtro rápido por gravidade, com leito filtrante de pedregulhos, seixos e areia.

A filtração se deu inteiramente pela percolação, por gravi dade, a uma taxa pré-estabelecida. Isto foi conseguido com um leito filtrante limpo ao se manter o nível de água a cerca de 75cm acima da superfície da areia.

Nesta unidade, espera-se que a remoção de ferro tenha sido completamente efetivada e que a concentração de manganês se ja mínima.

Como foi mencionado anteriormente, a execução de to das estas medidas de tratamento está minuciosamente deta lhada no Capítulo 4 deste trabalho.

4) Desinfecção

A desinfecção se constitui em uma medida que deve ser adotada em todos os sistemas de tratamento de água quer em caráter preventivo, quer em caráter corretivo. Ela consiste essencialmente na eliminação ou redução de or ganismos patogênicos (bactérias, vírus, etc), de modo a tornar inócua a água a ser distribuída ao usuário.

Na desinfecção da água sob estudo foi utilizado um composto de cloro; ou seja, o hipoclorito de sódio, NaOCl,

devido principalmente ao pequeno porte da ETA-Piloto. Este composto de cloro reúne condições que facilitam seu uso, como por exemplo: custo razoável, facilidade de transporte, armazenamento e manuseio, dosagem relativamente fácil, disponibilidade de uma técnica simples para leitura do cloro residual, ausência de toxicidade para o homem e finalmente não causa cheiro e sabor na água quando aplicado corretamente.

É conveniente salientar que o cloro ou um de seus compostos (neste caso o hipoclorito de sódio) foi usado não somente como agente desinfetante, mas também como agente oxidante (Ver teoria no Capítulo 3).

No Capítulo seguinte deste trabalho é mostrada de forma sucinta a teoria da cinética de remoção de ferro e manganês.

CAPÍTULO 2

TEORIA DA REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS

2.1 - Considerações Gerais

O caráter e o grau de tratamento aplicado a uma água natural depende da sua natureza que, por sua vez, depende da fonte de suprimento desta água.

No caso particular de águas naturais (subterrâneas ou superficiais) contendo ferro e manganês, a remoção destes íons se faz necessária devido a uma série de inconvenientes não somente de ordem estética (como, por exemplo, cor acentuada) como também decorrentes da má qualidade da água para certos fins (industrial e doméstico).

Águas subterrâneas apresentam concentrações totais de ferro e de manganês como espécies solúveis. Uma água subterrânea saturada como, por exemplo: "rodocrosita", MnCO_3 , "siderita", FeCO_3 e "calcita" ou carbonato de cálcio, CaCO_3 , apresentam ferro e manganês solúvel nas formas ferrosa e manganosa, Fe^{2+} e Mn^{2+} , respectivamente e cálcio, Ca^{2+} . Portanto, a presença de minerais portadores de ferro, Fe(II) e manganês, Mn(II), nestas águas indica a sua ocorrência na forma solúvel bem como uma depleção na concentração de oxigênio, O_2 , da água.

Em águas superficiais existe uma fração substancial de ferro e manganês presente na forma em suspensão. Caso estas águas apresentem concentrações elevadas de matéria orgânica, ela conterá também quantidades substanciais de ferro total fêrrico.

Em muitas águas, uma fração significativa de ferro está presente ou na forma suspensa ou como complexo orgânico.

No que concerne ao manganês, a sua concentração, tanto em águas superficiais quanto em águas subterrâneas, é geralmente pequena.

Entretanto, em certas situações, particularmente em confinamentos profundos, as concentrações de manganês podem apresentar variabilidade extrema.

O comportamento de compostos que contêm carbono, nitrogênio, enxofre, ferro e manganês em águas naturais e processos de tratamento é bastante influenciado por reações de oxidação e redução.

As reações "redox" ou de oxidação e redução desempenham um papel importante em muitas das reações que ocorrem não somente em águas naturais como também nos processos de tratamento de água e de esgotos. Por outro lado, muitas substâncias químicas empregadas em tais processos são usadas para alterar a natureza química dos constituintes da água e de esgotos por reações de oxidação e redução. Este é o caso de substâncias tais como: Cloro, Cl_2 , dióxido de cloro, ClO_2 , permanganato, MnO_4^- , oxigênio, O_2 , dióxido de en

xôfre, SO_2 , etc.

O primeiro passo para resolver qualquer problema de equilíbrio é determinar a identidade dos reagentes e produtos e então apresentá-los em uma equação de balanço químico.

Uma reação redox consiste, pois, em duas partes ou em meta de de reações. Estas se constituem em (a) reação de "oxidação" onde uma substância perde ou doa elétrons e (b) reação de "redução", na qual uma substância ganha ou aceita elétrons.

As reações de redox de ferro são geralmente envolvidas em vários fenômenos importantes que ocorrem não somente em águas naturais mas também em sistemas de tratamento de água. Portanto, elas estão intimamente envolvidas na remoção de ferro, de águas naturais.

De modo similar, as reações redox de manganês têm bastante significação em processos de tratamento de água.

Quando a concentração de oxigênio dissolvido, OD, da água é insignificante ou nula, o ferro e o manganês se tornam muito solúveis e ocorrem nas formas de Fe^{2+} e Mn^{2+} , respectivamente. Estes íons são oxidados para Fe^{3+} e Mn^{4+} que são muito insolúveis com relação ao íon oxidrila, OH^- da água.

Após a oxigenação a água descolora e se torna (i) preta devido à ocorrência do precipitado coloidal de $\text{MnO}_2(\text{s})$, e

(ii) amarela decorrente da precipitação do hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Quando o oxigênio entra na água ela se torna turva e inaceitável, sob o ponto de vista estético. As taxas de oxidação não são rápidas e, então, as formas reduzidas podem persistir por algum tempo em águas aeradas.

Ambas as espécies catiônicas Fe^{3+} e Mn^{4+} interferem em lavagens de roupas e causam dificuldades nos sistemas de distribuição de água, porque, entre outras, propiciam o desenvolvimento e proliferação de bacilos de ferro, como o *Thiobacillus thiooxidans* e *ferrooxidans* e *Ferrobacillus ferrooxidans* (Snoeyink, 1980).

Neste capítulo serão inicialmente mostrados, além das reações de oxidação/redução e de precipitação de ferro, e manganês, também a cinética de remoção desses íons.

2.2 - Cinética da Remoção de Íons de Ferro e de Manganês.

Os elementos ferro, Fe, e manganês, Mn, são chamados de "transição" porque existem na natureza em um certo número de estados de oxidação.

A química do ferro aquoso envolve os estados de oxidação II e III. No caso do manganês, os estados II e IV são talvez os de maior importância em conexão com o manganês de águas naturais.

As cinéticas de reação se constituem em um aspecto interessante da química de ferro e manganês em adição às reações de redox e de precipitação.

A consideração da cinética é muito importante para a resolução de problemas significativos de qualidade da água como, por exemplo, remoção de ferro e manganês de uma água, drenagem de minas, etc.

A mineralogia dos óxidos, hidróxidos, óxidos hidratados e sulfitos de ferro e de manganês é variada e bastante complexa.

Isto se deve ao fato de que, na natureza, existe um vasto grupo de espécies minerais portadoras de ferro, Fe(II) e de manganês, Mn(II).

Apesar destas dificuldades, foram realizados estudos intensos sobre o processo de oxidação de ferro e manganês em solução. (22).

A seguir são apresentadas as considerações sobre a remoção de íons de ferro e de manganês, respectivamente, baseadas principalmente nos resultados dos estudos realizados pelos pesquisadores Stumm & Morgan,

(1) Remoção de Ferro:

A cinética de oxigenação ou a taxa de remoção de ferro ferroso, Fe^{2+} , para valores de $pH > 5,5$ é dada pela seguinte expressão prática, (22),

$$-\frac{\partial [\text{Fe}^{2+}]}{\partial t} = k [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \bar{p}\text{O}_2 \quad (9)$$

onde,

k = constante de remoção

$$= 8,0 (+ 2,5) \times 10^{13} \text{ l}^2 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1} \cdot \text{molar}^{-2} \text{ a } 20^\circ\text{C}.$$

$\bar{p}\text{O}_2$ = pressão parcial de oxigênio, atm.

A análise da Eq.(9) mostra que a taxa de oxidação do ferro ferroso é de 1.^a ordem com relação ao oxigênio, O_2 , e ferro ferroso, Fe^{2+} , é de 2.^a ordem com relação ao íon oxidrila, OH^- .

Na prática, esta equação é geralmente empregada da seguinte forma: (19)

$$-\frac{\partial [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \partial t} = k [\text{OH}^-]^2 \bar{p}\text{O}_2 = -\frac{\partial \ln [\text{Fe}^{2+}]}{\partial t} \quad (10)$$

Para um valor constante de $\bar{p}\text{O}_2$, por exemplo, para $\bar{p}\text{O}_2 = 1$ atm, a Eq.(10) se transforma em:

$$-\frac{\partial \ln [\text{Fe}^{2+}]}{\partial t} = k' [\text{OH}^-]^2 = \text{Taxa de Remoção} \quad (11)$$

onde,

" k' " representa a constante de remoção para $\bar{p}\text{O}_2 = 1$ atm.

Aplicando-se logarítmo decimal em ambos os membros da Eq.

(11), Vem que:

$$\log [\text{Taxa}] = \log k' + 2 \log [\text{OH}^-] \quad (12)$$

A equação de equilíbrio decorrente da dissociação da água é dada na escala molar, por:

$$[H^+] [OH^-] = k_w \quad (13)$$

Substituindo-se $[OH^-]$ por $k_w/[H^+]$ da Eq.(13), obtém-se:

$$\log \text{Taxa} = \log k' + 2 \log k_w - 2 \log [H^+] \quad (14)$$

ou seja,

$$\log [\text{Taxa}] = \log \{k' \cdot k_w^2\} + 2 \text{ pH} \quad (15)$$

onde foi aplicado no 2º membro da equação a definição de pH; ou seja, $\text{pH} = -\log [H^+]$.

ou ainda,

$$\log [\text{Taxa}] = \log k'' + 2 \text{ pH} \quad (16)$$

onde,

$$k'' = k' \cdot k_w^2$$

O traçado de $\log [\text{Taxa}]$ versus pH resulta em uma linha reta com declividade de 2. Este traçado é geralmente encontrado para valores de $\text{pH} \geq 5,5$. Para valores inferiores de pH, a taxa de remoção pode ser representada por:

$$-\partial \ln [Fe^{2+}] / \partial t = k_1 \quad (17)$$

Quando a pressão parcial de oxigênio, $\bar{p}O_2$, não é constante, obtém-se:

$$-\partial[Fe^{2+}] / \partial t = k_2 [Fe^{2+}] \bar{p}O_2 \quad (18)$$

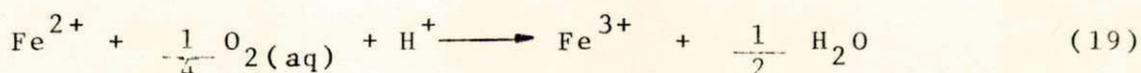
onde,

$$k_2 = \text{taxa de remoção} = 1 \times 10^{-25} \text{ l.atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ a } 25^\circ\text{C.}$$

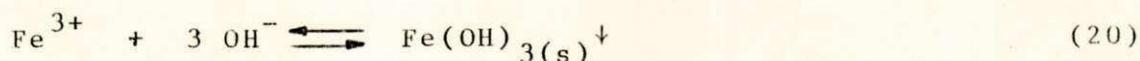
Esta taxa de remoção, de ferro é extremamente baixa.

Conclui-se, portanto, que para valores de pH abaixo de 5,5 o ferro ferroso, Fe^{2+} , é estável em soluções oxigenadas.

A equação de redox para a oxidação ferrosa é dada por:



O íon férrico, Fe^{3+} , então se combina com o íon oxidrila, OH^- , para formar o hidróxido férrico, $Fe(OH)_3$ de acordo com a seguinte reação:

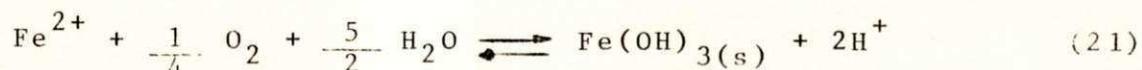


onde,

(s) indica composto sólido.

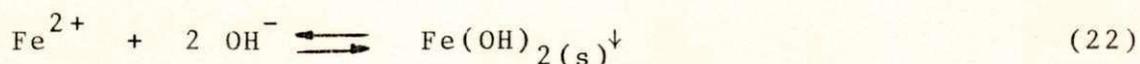
A comparação entre as Eqs. (19 e 20) mostra que a taxa de formação de $Fe(OH)_3$ a partir de Fe^{3+} é rápida em relação à da formação de Fe^{3+} a partir de Fe^{2+} .

A adição destas duas equações resulta em:



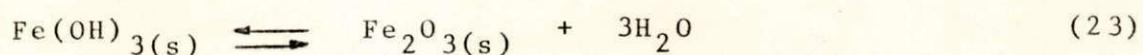
A observação da Eq.(21) mostra que a remoção de ferro ferroso, Fe^{2+} , é bastante dependente do pH. Quanto maior for este valor, menor será o tempo para a precipitação.

Quando a água natural, contendo ferro, não apresenta teor de oxigênio dissolvido - OD e o pH é suficientemente alto, ocorre a precipitação de ferro ferroso de acordo com a seguinte equação:



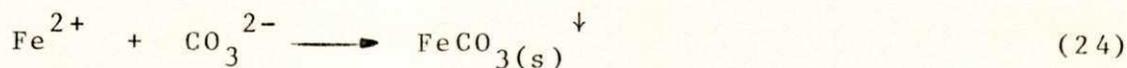
Em águas oxigenadas, o Fe^{2+} , é convertido para Fe^{3+} (Eq.19) e este elemento pode precipitar como hidróxido fêrrico; ou seja, de acordo com a Eq.(20).

Este hidróxido é muito pouco solúvel em águas com valores de pH > 5 a 6. O precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ desidrata para formar o óxido fêrrico, Fe_2O_3 (que apresenta uma cor avermelhada de ferrugem) segundo a reação:



Em certas águas onde não há oxigênio dissolvido e que apresentam uma certa concentração da espécie carbônica carbonato, CO_3^{2-} , o ferro ferroso pode precipitar como um carbonato sólido (carbonato ferroso ou "siderita") a partir da

seguinte reação:



Caso o precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$ extravasem de uma tubulação, aparecerá logo uma cor avermelhada na água.

(2) Remoção de Manganês

Os principais minerais contendo manganês, estão listados na Tabela 1.

| Nome do Mineral de Mn(II) | Fórmula | Nº de Oxidação |
|---------------------------|--|----------------|
| Pirolusita | MnO_2 | 4 |
| Manganita | $\text{Mn}(\text{OH})_3$ ou $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 3 |
| Hausmanita | Mn_3O_4 | 2,67 |
| Dialogita | MnCO_3 | 2 |
| Pirocroita | $\text{Mn}(\text{OH})_2$ | 2 |

Tabela 1: "Principais Minerais contendo Manganês, Mn(II).
Ref: Kleijn, 1976.

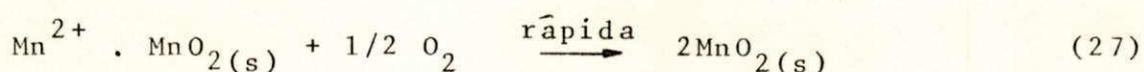
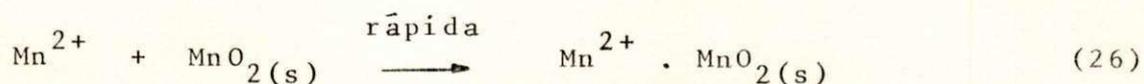
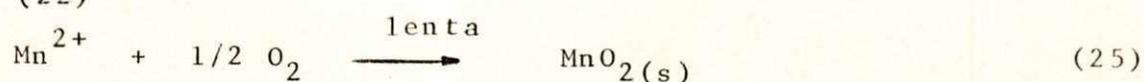
Na água, o manganês aparece geralmente na forma de Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{OH})^+$, $\text{Mn}(\text{HCO}_3)^+$ e como solução coloidal de MnO_2 .

A oxigenação do manganês manganoso, não segue a mesma lei de reação da oxigenação do ferro ferroso. O modo como ocorre a diminuição da concentração de manga

nês com o tempo sugere uma reação autocatalítica.

O esquema de reações que define esta oxigenação é dada por:

(22)

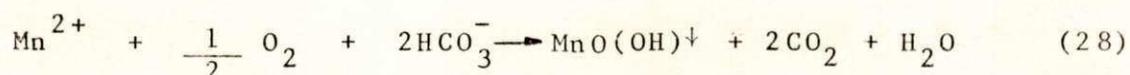


Algumas conclusões experimentais para o esquema de reações definidas pelas Eqs. (25 a 27) foram apresentadas por Stumm & Morgan (1970); a saber:

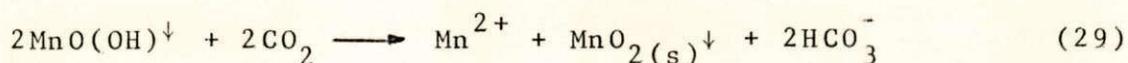
- (i) O alcance da remoção de Mn^{2+} durante a reação de oxigenação não explica a estequiometria da própria reação de oxidação; ou seja, nem todo Mn^{2+} removido da solução (conforme determinado pela análise específica de Mn^{2+}) é oxidado (como determinado pela oxidação total equivalente da suspensão);
 - (ii) Os produtos da oxigenação de Mn^{2+} não são estequiométricos e mostram vários graus de oxidação que varia desde $\text{MnO}_{1,3}$ a $\text{MnO}_{1,9}$ (30 a 90% da oxidação de MnO_2) sob condições alcalinas variadas; e,
 - (iii) As suspensões mais fortes de óxidos de manganês mostram grande capacidade de absorção de Mn^{2+} em soluções ligeiramente alcalinas.
- As proporções relativas de Mn^{4+} e Mn^{2+} , na fase sólida

da, dependem fortemente do pH e de outras variáveis. É conveniente salientar que os produtos de oxidação em soluções com $\text{pH} \geq 9,5$ apresentam uma composição estequiométrica de cerca de $\text{MnO}_{1,3}$ (Mn_3O_4).

Na presença de bicarbonato, HCO_3^- , a oxidação de Mn^{2+} produz o composto manganita, $\text{MnO}(\text{OH})\downarrow$; ou seja, de Mn^{2+} para Mn^{3+} , de acordo com a reação:



Por sua vez, a manganita precipitada na presença de CO_2 resulta na precipitação de pirolusita, $\text{MnO}_{2(s)}\downarrow$ a saber:



Ambos, a oxidação de manganês e sua taxa de remoção, estão de acordo com a seguinte expressão:

$$-\partial[\text{Mn}^{2+}] / \partial t = k_o[\text{Mn}^{2+}] + k[\text{Mn}^{2+}], [\text{MnO}_{2(s)}] \quad (30)$$

onde,

k_o = constante de equilíbrio da reação de oxidação.

k = taxa de velocidade.

No lado direito da Eq.(26) observa-se um termo de aceleração representado pelo produto de Mn^{2+} . $\text{MnO}_{2(s)}$.

Observa-se também nesta equação que a taxa de dependência na concentração de oxigênio é similar àquela de Fe^{2+} . Por

tanto, o valor da constante K pode ser formulado da seguinte maneira:

$$K = k' [\text{OH}^-]^2 \bar{p}\text{O}_2 \quad (31)$$

A taxa de remoção do manganês pode ser aumentada significativamente pela adição de cloro ou de seus compostos, (11, 18 e 21)

Stumm & Morgan (1970) realizaram experiências com águas contendo concentrações dissolvidas de Fe^{2+} e Mn^{2+} de menos de 5×10^{-4} moles. ℓ^{-1} .

Em cada série de experimentos, o pH foi medido após se injetar continuamente uma mistura gasosa de CO_2 e O_2 nas soluções - teste cuja Alcalinidade era conhecida.

Os resultados dos experimentos que representaram a oxidação e a remoção destes íons estão mostrados na Fig. 5.

Nos gráficos (a) e (b) da Fig. 5, observa-se o curso de desaparecimento de Fe^{2+} e Mn^{2+} da solução para valores diferentes de pH.

É evidente que as velocidades das reações são fortemente dependentes do pH. A oxidação de Fe^{2+} se torna muito lenta abaixo de pH 6,0. Já no caso do manganês, a oxidação de Mn^{2+} só começa a ser observada para valores de pH $\geq 8,5$. A comparação destes gráficos mostra ainda que a oxidação de Mn^{2+} não segue a mesma lei de reação de oxidação de Fe^{2+} . Conforme foi mencionado anteriormente, o modo como se procede a oxidação de Mn^{2+} pode ser interpretado

como uma reação catalítica.

O gráfico (c) a razão (oxidação de Mn (II) em soluções de HCO_3^- ; traçado alto catalítico) aumenta de forma mais acentuada para tempos pequenos quando o pH aumenta.

O gráfico (d) mostra a dependência da oxidação de Fe^{2+} e Mn^{2+} em termos de pH, $p\text{O}_2$ e $T^\circ\text{C}$. Nele, é possível observar que a taxa de oxigenação para o ferro é de 1.^a ordem enquanto que a de manganês segue uma reação autocatalítica.

Esta teoria aqui apresentada foi aplicada especificamente na 2.^a etapa de funcionamento da ETA-Piloto.

Em outras palavras, foram determinadas certas dosagens químicas para a oxidação e posterior precipitação dos íons de ferro e manganês com base nesta teoria.

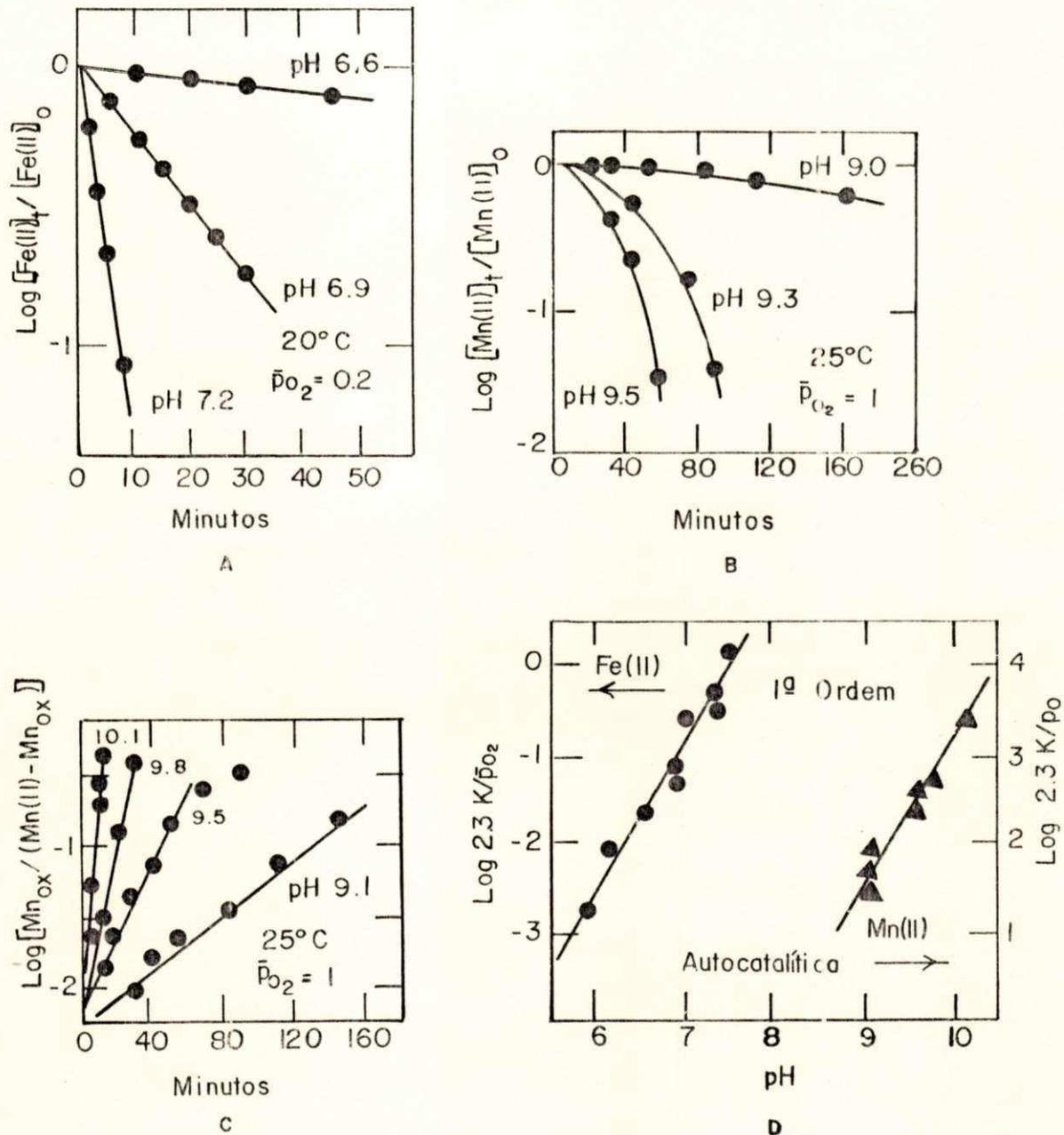


Fig. 5 - " Oxidação de Fe (II) e Mn(II)
Ref. Stumm & Morgan (1970)

- A - Oxidação de Fe (II) em soluções bicarbonatadas.
- B - Remoção de Mn (II) pela oxidação em soluções bicarbonatadas.
- C - Oxidação de Mn(II) em soluções de HCO_3^- ; Traçado autocatalítico.
- D - Efeito do pH nas taxas de oxidação.

CAPÍTULO 3.

ASPECTOS TEÓRICOS DA AERAÇÃO, DOSAGEM COM CAL PARA CONDICIONAMENTO E USO DO CLORO E DERIVADOS

3.1 - Generalidades

A aeração da água desempenha um certo número de funções úteis e, portanto, ocupa um lugar singular na manutenção da qualidade de uma água natural.

Ela trata, essencialmente, do intercâmbio de gases e substâncias voláteis entre a água e o ar.

A partir do processo de aeração é possível se eliminarem ou removerem (i) odores desagradáveis provocados pelo gás sulfídrico, H_2S , algumas vezes presente em águas oriundas de processos anaeróbios; (ii) compostos aromáticos de substâncias orgânicas complexas provenientes de algas e de outros microrganismos, tidos como responsáveis por causar péssimo sabor à água (iii) o excesso de cloro proveniente da aplicação da supercloração em águas de abastecimento. Este excesso contribui para dar sabor e odor à água e (iv) dióxido de carbono, CO_2 , afim de reduzir a corrosão e diminuir a interferência com a cloração.

Uma das mais notáveis aplicações da aeração é a de introduzir oxigênio a águas naturais e, desta forma, pro

porcionar meios para a oxidação de íons metálicos (por exemplo, ferro e manganês).

Neste caso, o oxigênio do ar se une quimicamente aos bicarbonatos desses metais a fim de oxidá-los e precipitá-los.

A aeração é também empregada na mistura de substâncias químicas com a água e na floculação por difusão de ar comprimido.

Os métodos de aeração empregados dependem do material que se quer remover, da eficiência desejada, das condições piezométricas locais, etc.

A eficiência dependerá diretamente da concentração na água do gás a ser removido, da relação entre a área exposta e o volume da água, do tempo de aeração, da difusibilidade do gás, da temperatura da água, etc.

No caso particular de tratamento de água visando à remoção de ferro e manganês, geralmente é utilizado para sua oxidação o cloro ou um dos seus compostos. Portanto, em uma ETA para remoção de ferro e manganês ele age não somente como desinfetante mas também como oxidante (Ver Capítulo 1). Como agente oxidante ele é usado para (i) controlar gosto, e odor; (ii) remover cor ao oxidar matéria orgânica; (iii) oxidar Fe^{2+} e Mn^{2+} decorrentes de águas naturais (quer superficiais quer subterrâneas); (iv) oxidar sulfitos, remover amônia, etc.

O cloro é amplamente usado como agente desinfetante tanto em tratamento de água para fins potáveis quanto em águas residuárias.

Este Capítulo mostra de forma sucinta, considerações teóricas sobre os processos de aeração e de desinfecção por cloro e seus compostos, (especificamente o Hipoclorito de Sódio, NaOCl) e seu emprego como agente oxidante. Tais processos têm relevante importância na eficiência da ETA-Piloto sob estudo. Além disto são apresentadas algumas considerações sobre a dosagem com cal, Ca(OH)_2 , para fins de condicionamento de uma água natural de baixa força iônica; ou seja, para elevação do pH de forma a promover a precipitação de íons férricos e mangânicos.

3.2 - Considerações Teóricas sobre a Aeração

Aeração é definida como sendo um método de tratamento de água, pelo qual, a área de contato entre a água e o ar é aumentada de modo a facilitar o intercâmbio ou a troca de gases e substâncias voláteis. (6, 8, 9 e 20)

A transferência de gás é um fenômeno físico no qual as moléculas do gás são intercambiadas entre um líquido e o gás na interface gás-líquido. A operação física é acompanhada frequentemente por mudanças químicas, bioquímicas, biológicas e biofísicas. Estas conseqüências podem se constituir no propósito inicial da operação.

Em face de alguns fatores que influenciam o processo de aeração tais como: (i) solubilidade do gás na água, (ii) velocidade de absorção ou desprendimento, (iii) tipo de

dispersão do gás na água, conclui-se que, ao se promover a aeração de uma água numa atmosfera contendo um certo teor de gases diversos, ocorrerá desprendimento de gases e absorção de outros.(6)

Haverá desprendimento de todos os gases que existirem na água para a atmosfera onde eles estiverem sob pressão parcial mais baixa que aquela apresentada pelo gás na água, até um certo ponto de equilíbrio. Inversamente, haverá absorção de todos os gases que existirem na atmosfera sob pressão parcial mais alta que aquela apresentada pelo gás na água, até um ponto de equilíbrio.

Uma água contendo, por exemplo, gás sulfídrico metano e gás carbônico, através de uma aeração, terá reduzido substancialmente o teor desses gases, que passarão para a atmosfera onde sua pressão parcial é baixa. Ao mesmo tempo a água absorverá os componentes normais dos gases da atmosfera até um ponto compatível com as pressões parciais desses gases e com suas solubilidades na água.

O desprendimento de gases se faz melhor em temperaturas elevadas enquanto que sua dissolução se dá melhor em temperatura baixas.

A remoção ou adição de gases (neste último caso, o O_2) se faz em águas para abastecimento para melhorar sua qualidade. (8, 18 e 20)

O processo de aeração é geralmente empregado visando atingir as seguintes metas, a saber:

- 1) Remoção de CO_2 : quando este gás está dissolvido na água ele confere à mesma uma característica agressiva. A sua remoção irá reduzir o consumo de álcalis nos processos de coagulação e a agressividade da água;
- 2) Remoção de H_2S : o gás sulfídrico encontrado muitas vezes em águas subterrâneas decorrentes do processo de digestão anaeróbica, dá a água um péssimo gosto e odor. Durante a remoção deste gás da água, são reduzidos, além do gosto e odor, também a demanda de cloro;
- 3) Remoção de compostos orgânicos voláteis: os compostos orgânicos voláteis provenientes de águas residuárias industriais ou resultantes da atividade de algas microscópicas e outros microrganismos, dão péssimo gosto e odor à água. A remoção destes compostos irá melhorar as propriedades organolépticas de uma água natural;
- 4) Remoção de cloro: quando se usa o processo de super-cloração em tratamento de água, muitas vezes se faz necessário reduzir o excesso de cloro presente, e isto é conseguido via aeração;
- 5) Oxidação: certos compostos, particularmente sais solúveis de ferro e manganês após a oxidação, tornam-se insolúveis e precipitam. Com a aeração o Fe^{2+} e o Mn^{2+} se oxidam em Fe^{3+} e Mn^{4+} formando hidróxidos e óxidos, respectivamente insolúveis que são passíveis de precipitar. Os sais de manganês combinam-se com o cloro, dando uma coloração amarela à água prejudicando a sua estética;

6) Oxigenação: a adição de oxigênio melhora as condições aeróbias da água. O O_2 impedirá que haja redução de matéria orgânica por processos anaeróbios na rede de distribuição e atuará como elemento oxidante de ferro, manganês, sulfeto de hidrogênio e, de certa maneira, da matéria orgânica.

Convém lembrar que a eficiência do processo de aeração depende da facilidade de desprendimento ou absorção das substâncias que se quer eliminar ou adicionar.

Na maioria das vezes, para eliminar sabores e odores de águas, faz-se necessário recorrer, além da aeração do carvão ativado ou à pré-cloração. (6, 8 e 18)

Na utilização da pré-cloração poderão surgir gosto e odor decorrentes do excesso de cloro. Neste caso, a aeração deverá vir depois da pré-cloração. Entretanto, em pequenas estações de tratamento, quando a qualidade da água fica comprometida por gosto e odores, utiliza-se tão somente a pré-cloração por não haver condições de uma aeração posterior.

Os dispositivos que visam criar condições propícias à rápida transferência de gases da água para a atmosfera ou da atmosfera para a água são denominados de aeradores. É conveniente lembrar que a operação, em si, é designada por aeração.

Na prática, encontra-se uma grande variedade de uni-

dades de aeração, sendo mais comuns as seguintes:

a) Aeradores por Gravidade: estes aeradores podem ser do tipo cascata e de tabuleiros.

Os aeradores tipo cascata geralmente são utilizados para remoção de CO_2 e substâncias voláteis, em instalações pequenas. Aquelles de tabuleiros são mais indicados para a adição de oxigênio e oxidação de compostos ferrosos ou manganosos;

b) Aeradores de Repuxo: são os mais eficientes para o intercâmbio de gases e substâncias voláteis, podendo ser aplicados em instalações grandes.

Na ETA-Piloto sob investigação, o aerador "cascata" foi simulado por uma placa tipo chuveiro de forma a proporcionar uma aeração por gravidade; ou seja, com fluxo de cima para baixo.

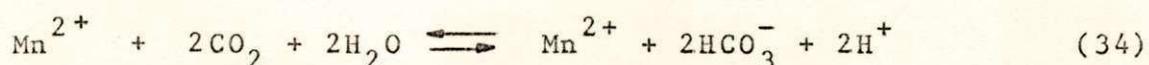
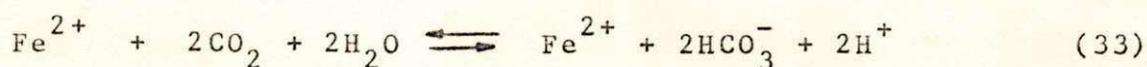
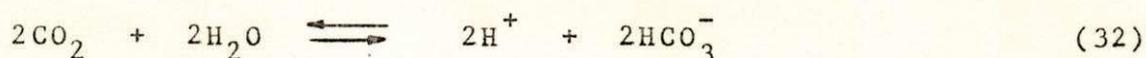
Conforme visto anteriormente, com o fornecimento de oxigênio da atmosfera para a água pode ocorrer a oxidação de substâncias redutoras que se encontram dissolvidas na água.

Como exemplo, cita-se o caso do ferro ferroso, Fe^{2+} , e o manganês manganoso, Mn^{2+} , que após sua oxidação irão precipitar sob a forma fêrrica, Fe^{3+} , e mangânica, Mn^{4+} , respectivamente. Estas substâncias formam hidróxidos e óxidos, respectivamente que são praticamente insolúveis na água.

O modo como a aeração auxilia a remoção de íons de

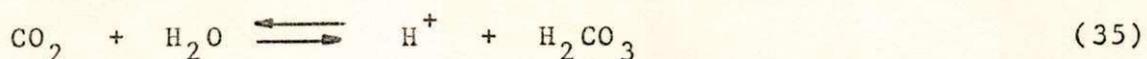
ferro e manganês pode ser explicado como se segue:

Nas camadas subterrâneas, as águas podem percolar por formações contendo minerais de ferro e de manganês. Neste caso, o CO_2 reage com estes minerais da seguinte maneira, (Van Raalten & Cavalcanti, 1972):



Conforme exposto anteriormente, quando estas águas são aeradas desaparecem os teores elevados de CO_2 dissolvidos nelas.

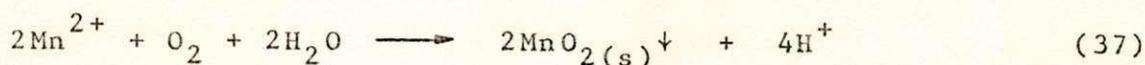
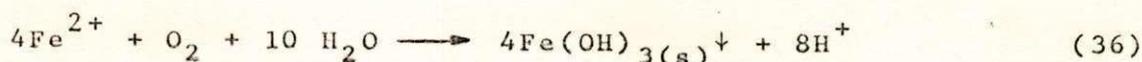
O efeito desta oxidação se verifica também na seguinte equação:



ou seja, a concentração do íon H^+ diminuirá. Como consequência, a corrosividade da água diminuirá e o pH da água será aumentado.

Entretanto, a remoção de CO_2 não tem efeito sobre a precipitação do ferro e de manganês, como se pode observar nas Eqs. (33 e 34).

Com a aeração, acontece o efeito simultâneo da saída dos teores elevados de CO_2 da água e a entrada de oxigênio, O_2 , do ar. O oxigênio dissolvido, OD , oxidará os íons de ferro e manganês da seguinte forma:



A análise das Eqs. (36 e 37) mostra que realmente o oxigênio é um bom oxidante. Uma molécula de O_2 oxida 4 átomos de ferro e 2 de manganês.

A desvantagem, entretanto, é decorrente da diminuição do pH que é causado pela introdução de novos íons de H^+ .

Como se pode observar nestas equações, os compostos de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ e $\text{MnO}_2(\text{s})$ são insolúveis na água e precipitam, havendo, portanto, a necessidade de decantadores.

Por causa destes efeitos a "aeração" é também denominada de "precipitação física". (20)

Portanto, por tudo quanto foi exposto anteriormente, a aeração se constitui em ferramenta essencial, para aumentar a eficiência de uma ETA para remoção de ferro e manganês.

No ítem seguinte deste Capítulo são apresentadas consi

derações sobre a dosagem química com cal para fins de con
dicionamento de uma água natural contendo ferro e manganês.

3.3 - Condicionamento da Água e Aplicação de Dosagem com Cal.

3.3.1 - Considerações Gerais sobre Condicionamento de Água.

O condicionamento de uma água envolve a adição e/ou remoção de substâncias químicas de modo a satisfazer uma determinada qualidade desta água (Loewenthal, 1976). Portanto, não é somente necessário ajustar alguns parâme
tros como, por exemplo, Alcalinidade e pH para algum valor desejado mas também aqueles parâmetros que possam causar problemas à água. Como exemplo, cita-se o caso de águas com concentrações excessivas de cálcio, Ca^{2+} e de magnésio, Mg^{2+} que provocam a dureza da água e de ferro, Fe^{2+} e man
ganês, Mn^{2+} (caso particular desta pesquisa) que provocam problemas diversos na água.

No caso particular de Estações de Tratamento de Água, o condicionamento abrange desde o processo de aeração (exten
sivamente estudado por Loewenthal, 1976), mistura (dosagem química) e coagulação, abrandamento, re
moção de ferro e manganês, pós-estabilização da água tratada e desinfecção química.

Quando se trabalha com dosagem química, é convenien-

te expressar as concentrações das espécies envolvidas nesta dosagem através da utilização de escalas adequadas.

Na prática, é comum utilizar as escalas molar, equivalente e de carbonato de cálcio, CaCO_3 cujas definições são bastante conhecidas (Ver Literatura).

Com vistas à determinação destas escalas a partir de qualquer uma delas, utiliza-se o seguinte procedimento.

(a) Transformação de mg/ℓ em escala molar:

Se uma substância tal que A é expressa em mg/ℓ , então:

$$A \text{ mmol}/\ell = A \text{ mg}/\ell / \text{PM}_A \quad (38)$$

onde,

PM_A = Peso molecular de uma substância química A,

(b) Transformação de escala molar em escala CaCO_3 :

Se A é expressa como $A \text{ mmol}/\ell$, então:

$$A \text{ mg}/\ell \text{ CaCO}_3 = A \text{ mmol}/\ell \times z_A \times P_{\text{Eq:CaCO}_3} \quad (39)$$

$$A \text{ mg}/\ell \text{ CaCO}_3 = A \text{ mmol}/\ell \times z_A \times 50 \quad (40)$$

onde,

z_A = valência ou carga iônica da substância A

P_{Eq} = peso equivalente.

(c) Transformação de mg/ℓ na escala equivalente:

Se A é expressa como $A \text{ mg}/\ell$, então:

$$A \text{ meq/l} = A \text{ mg/l} / P_{\text{Eq. A}} \quad (41)$$

(d) Transformação da escala equivalente na escala CaCO_3 :

Se A é expressa como $A \text{ meq/l}$, então:

$$A \text{ mg/l CaCO}_3 = A \text{ meq/l} \cdot P_{\text{eq CaCO}_3} \quad (42)$$

ou seja,

$$A \text{ mg/l CaCO}_3 = A \text{ meq/l} \cdot 50 \quad (43)$$

(e) Transformação da escala molar na escala equivalente:

Se A é expressa como mmol/l , então:

$$A \text{ meq/l} = A \text{ mmol/l} \times z_A \quad (44)$$

A aplicação de dosagem química em uma água conduz a certas mudanças nos parâmetros Alcalinidade, Alc e Acidez, Ac .

A Alcalinidade e a Acidez são definidas segundo Loewenthal *et al* (1976) pelas seguintes equações; respectivamente:

$$\text{Alc} = -[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (45)$$

$$\text{Ac} = [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{OH}^-] \quad (46)$$

onde,

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2(\text{aq})] \quad (47)$$

ou seja, com a dosagem química obtêm-se:

muito duras) sem que seja necessário usar qualquer outro reagente.

Para fins de condicionamento de uma água natural, em prega-se a cal para elevar o pH.

Desta forma, a água atinge um estado tal que facilita a sedimentação de compostos insolúveis como, por exemplo, hi dróxidos de magnésio, fêrrico, dióxido de manganês, etc. Neste caso, a cal é cognominada de "substância de abrandamento" embora esta denominação se aplique mais quando ela é usada para facilitar a precipitação de magnésio de águas duras.

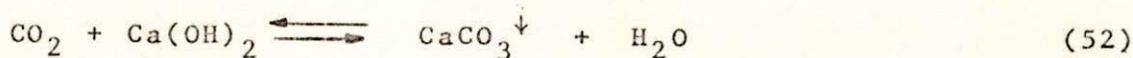
Antes de se apresentar as equações que envolvem dosa gens com cal, é conveniente comentar sôbre a forma como ela é adquirida e, às vezes preparada; a saber:

- A cal pode ser adquirida ou sob forma de cal virgem, CaO ou como cal hidratada ou hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 .
- A cal virgem contém cerca de 75 a 99% de óxido de cálcio puro, CaO e precisa ser extinta com água antes de seu uso.
- Já a cal hidratada apresenta cerca de 80 a 99% de hidróxi do de cálcio e pode ser classificada como cal extinta pron ta para uso.

É conveniente citar que em Estações de Tratamento de Água - ETAs geralmente é utilizada a cal hidratada.

Quando a cal é empregada em águas naturais que são regidas pelo sistema carbônico, ocorre sempre a seguinte

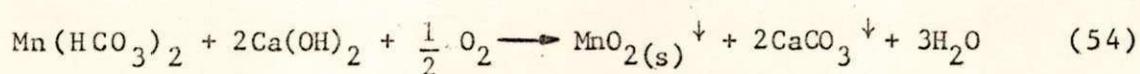
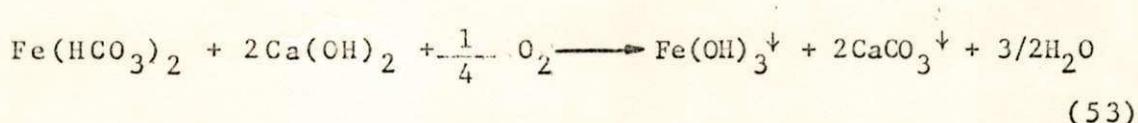
reação:



Na equação acima, o dióxido de carbono consome cal e há precipitação de carbonato de cálcio, CaCO_3 . Devido à esta precipitação e a de outras substâncias insolúveis presentes na água, a Alcalinidade irá diminuir com o tempo (Loewenthal, 1976).

Em outras palavras, quando o carbonato de cálcio precipita tanto o cálcio quanto o carbonato irão precipitar e haverá remoção de Alcalinidade.

Com vistas à remoção de íons de ferro e manganês e na presença de oxigênio, emprega-se a cal para elevar o pH e acelerar as reações de oxidação e de precipitação. As reações da cal com os bicarbonato ferroso e manganoso são dadas, respectivamente, por:



Como se pode observar nas Eqs. (53 e 54) não somente há precipitação de Fe^{3+} e de Mn^{4+} na forma de hidróxido e óxido, como também de carbonato de cálcio.

Por conseguinte, é conveniente e importante a utilização

da cal para auxiliar a remoção efetiva de íons de ferro e manganês de uma água natural.

No ítem seguinte deste Capítulo é mostrada a interpretação da aplicação de dosagem de cloro e de hipoclorito de sódio, NaOCl (derivado de cloro) não somente para fins de desinfecção como também para oxidação principalmente de íons mangânicos para posterior precipitação.

3.4 - Aplicação do Cloro e seus Compostos para Fins de Desinfecção e Oxidação.

A desinfecção é o processo aplicado à água natural que procura eliminar os organismos patogênicos nela presentes. Desta forma, a água pode ser utilizada para fins potáveis sem que haja perigo à saúde do consumidor.

A desinfecção também pode ser aplicada para atingir outros objetivos, tais como: (a) controlar odores de águas naturais; (b) facilitar a remoção da espuma retida em sedimentadores de águas residuárias e (c) aumentar a eficiência do processo de sedimentação.

Entre os fatores mais importantes que influenciam a eficiência da desinfecção estão (i) a forma, distribuição e concentração da substância desinfetante na água a ser desinfetada; (ii) a natureza dos organismos a serem destruídos; (iii) o tempo de contato do desinfetante; (iv) o grau de dispersão do desinfetante na água e (v) as caracte

rísticas físico-químicas da água. (5 e 7)

A desinfecção pode ser realizada ou por métodos físicos ou por métodos químicos (a literatura é bastante vasta a este respeito).

Com relação aos métodos químicos, são empregados a adição de cal em excesso, íons de prata, sulfato de cobre, CuSO_4 , ozônio e cloro, e seus derivados. Este último se constitui no método químico mais empregado na prática e foi o utilizado (sob a forma de composto de cloro) na ETA-Piloto sob investigação.

A aplicação do cloro e seus derivados será aqui discutida não somente quanto aos aspectos de sua ação como desinfetante mas também como agente oxidante.

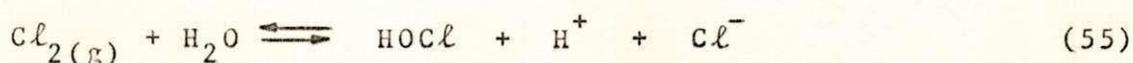
Quando o cloro ou um de seus compostos é adicionado a uma água natural, há formação de várias substâncias, tais como ácido hipocloroso, HOCl , íon hipoclorito, OCl^- , cloraminas (mono, NH_2Cl , di, NHCl_2) e tricloreto de nitrogênio, NCl_3 .

Na cloração da água, parte do cloro é consumido na ação oxidante de substâncias orgânicas e inorgânicas (como, por exemplo, Fe(II) e Mn(II)), parte na ação desinfetante pela destruição e/ou inativação de microrganismos patogênicos e parte pelo calor e pela ação da luz.

Ao se aplicar a cloração, obtém-se um parâmetro denominado de "demanda de cloro". Esta é definida como sendo a dife-

rença entre a quantidade de cloro adicionada à água e aquela de cloro livre disponível (ou seja, as espécies HOCl e OCl⁻) e de cloro combinado disponível (espécies NH₂Cl e NHCl₂) remanescentes após um certo período de contato. Tais quantidades remanescentes de cloro são também chamadas de cloro residual livre e combinado, respectivamente.

A reação de hidrólise do cloro produz ácido forte e ácido hipocloroso, HOCl e é dada por:



O ácido hipocloroso, por sua vez, se dissocia produzindo o anion hipoclorito, OCl⁻, segundo a reação:



O grau de dissociação da Eq.(56) depende do pH e da temperatura. Esta é a equação de dissociação do sistema de ácido fraco monoprótico HOCl + H₂O. (Cavalcanti *et alii* 1982).

A literatura cita que o ácido hipocloroso, HOCl, tem maior poder desinfetante que o íon hipoclorito, OCl⁻ (que possui carga negativa e idêntica à das bactérias). Ela cita ainda que, para ser assegurada uma boa desinfecção, o pH da água deve estar situado na faixa $7,0 \leq \text{pH} \leq 8,0$. Cavalcanti *et alii* (1982) determinou teoricamente um parâmetro denominado de "Fração do Residual Livre como OCl⁻" ou F, a partir da seguinte equação:

$$F = [\text{OCl}^-] / C_{T_c} \quad (57)$$

onde,

C_{T_c} = concentração total das espécies do sistema $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}$
na escala molar, moles. $\cdot\text{l}^{-1}$.

Este parâmetro de massa é definido como sendo:

$$C_{T_c} = [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-] \quad (58)$$

A expressão final determinada e que liga o parâmetro F
com o pH é dada por:

$$F = 1 / (1 + 10^{-\text{pH}} / K_a) \quad (59)$$

onde,

K_a = constante de dissociação do sistema de ácido fraco
monoprótico $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}$

$$= 2,7 \times 10^{-8} \text{ a } 25^\circ\text{C.}$$

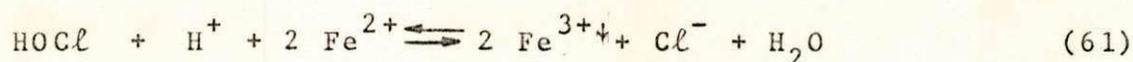
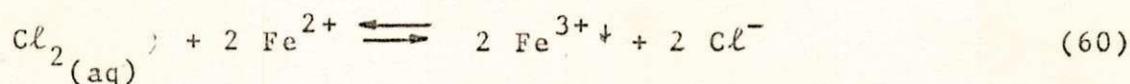
Portanto, a partir da Eq.(59) determina-se para um certo
valor de pH quais as frações de íon hipoclorito e de ácido
hipocloroso presentes no residual livre.

A aplicação desta equação para $\text{pH} = 7,0$ mostra que, realmen-
te, o residual livre como ácido hipocloroso (79%) é maior
que aquele como íon hipoclorito (21%).

O cloro reage de um modo rápido com substâncias inor-
gânicas reduzidas tais como Fe(II) , Mn(II) , NO_2^- , S(-II) ,

etc, afim de oxidá-los, facilitando assim a sua precipitação posterior.

No caso particular do uso da cloração para oxidar o ferro ferroso em ferro fêrrico, as seguintes reações ocorrem quase que instantâneamente; a saber; (19).



Estas reações acontecem a valores de pH perto ou acima da neutralidade; isto é, para valores de $\text{pH} \geq 6,5$.

Nenhum residual de cloro aparece até que todo o ferro ferroso tenha sido oxidado para ferro fêrrico. Quando isto acontece, então a dosagem de cloro aplicada resultará no aparecimento de uma concentração de cloro igual aquela adicionada.

A reação de oxidação do cloro com o manganês só é possível para valores de $\text{pH} > 8,5$ e, neste caso, o procedimento é similar àquele com o ferro.

A cloração pode ser feita também por intermédio de compostos ou derivados de cloro. Neste caso, o processo recebe o nome de "Hipocloração" e é bastante aplicado em estações de tratamento de água de pequeno porte.

Os compostos de cloro geralmente utilizados na prática estão listados na Tabela 2.

| Composto de Cloro | Fórmula | % de Cl_2 Disponível | Forma de Apresentação |
|----------------------------------|-------------|---------------------------|----------------------------|
| Hipoclorito de Cálcio | $Ca(OCl)_2$ | 70 - 80 | Pó solúvel |
| Hipoclorito de Sódio | $NaOCl$ | 10 | Líquido |
| Cloreto de Cal ou Cal clorada | $CaOCl_2$ | 35 | Reação da Cal e o Cloro |
| Dióxido de Cloro | ClO_2 | - | Gás |
| Água Cândida ou Sanitária | - | 2 | Líquido |

Tabela 2 - "Compostos de Cloro geralmente usados na Desinfecção de Águas Naturais".

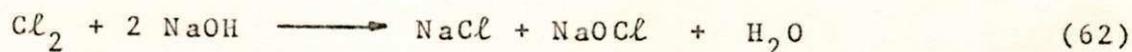
Nas duas etapas de funcionamento da ETA-Piloto, objeto desta pesquisa, foi utilizado o hipoclorito de sódio, $NaOCl$, como agente desinfetante.

Vale salientar que, na segunda etapa de funcionamento da ETA-Piloto, este derivado de cloro foi também utilizado para fins de oxidação, principalmente dos íons de manganês remanescentes após a decantação primária.

O sal do ácido hipocloroso denominado de hipoclorito de sódio, $NaOCl$, é geralmente adquirido em soluções concentradas.

Ele pode também ser obtido pela adição de cloro a uma solu

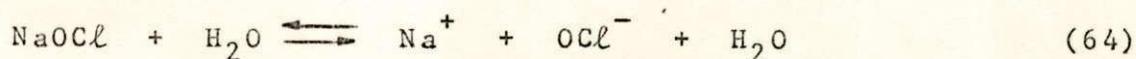
ção de hidróxido de sódio, NaOH, de acordo com a reação:



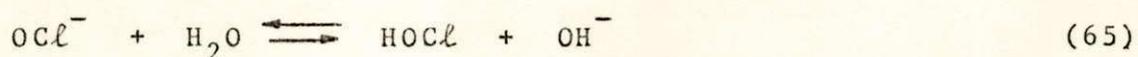
A reação de dissociação do hipoclorito de sódio é dada por:



Quando este derivado do cloro é adicionado à água, ele se ioniza segundo a reação:



O anion hipoclorito, OCl^- , formado na Eq. (64) estabelece um equilíbrio com o íon hidrogênio conforme a Eq. (56); ou seja, ele irá reagir com a água formando o ácido hipocloroso a saber:



Por conseguinte, haverá um aumento na Alcalinidade da água (19).

Com relação à determinação da dosagem de NaOCl em pregado na prática, pode-se dizer que esta dependerá do volume de água a ser tratado e da dosagem exigida de cloro disponível.

Geralmente, são aplicadas soluções de hipoclorito de sódio contendo 10% de cloro.

Tendo em vista que a solução de NaOCl perde o cloro gradualmente, é conveniente que se prepare sempre uma nova solução a cada nova experiência.

No Capítulo seguinte é apresentada além da metodologia aplicada na pesquisa também a descrição das unidades de tratamento empregadas na ETA-Piloto.

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 - Introdução

O sistema experimental utilizado para a realização deste trabalho foi a Estação de Tratamento de Água em modelo reduzido, ou ETA-Piloto, montada na Estação de Tratamento de Água do Alto Branco na cidade de Campina Grande, Pb.

Levando-se em consideração o objetivo principal do trabalho que é a avaliação da "performance" da ETA-Piloto quanto à remoção de ferro e manganês de uma água natural de baixa força iônica (superficial ou subterrânea, com pouco ou nenhum oxigênio dissolvido), a pesquisa foi dividida em duas etapas.

Na 1.^a etapa a ETA-Piloto funcionou sem dosagem química (excetuando-se a desinfecção por composto de cloro) e apresentou os seguintes processos de tratamento: Aeração; Decantação, Filtração e Desinfecção por composto de cloro (para ETAs de pequeno porte).

Na 2.^a etapa, a dosagem química foi aplicada antes da decantação. Por conseguinte, o processo de Mistura e Floculação foi adicionado aos demais processos já existentes na 1.^a etapa.

Com vistas a minimizar os custos de dosagens químicas a serem aplicadas nesta etapa, estas foram determinadas tanto via aplicação da teoria de remoção de ferro e manganês como por determinações experimentais.

A descrição pormenorizada destas determinações e os resultados são mostrados no Capítulo 5.

É mister salientar que a conceituação e objetivos de cada um destes processos foram expostos no Capítulo 1 deste trabalho.

Com a finalidade de se obterem os dados experimentais pertinentes ao desenvolvimento da pesquisa; ou seja, para as suas duas etapas, foram realizadas coletas de amostras em cada unidade da ETA-Piloto.

Estas coletas foram feitas em dispositivos especiais (registros) colocados nestas unidades.

Desta forma, obtiveram-se os seguintes tipos de amostras:

- (1) Água bruta - Ponto de coleta: manancial/reservatório de água bruta.
- (2) Água aerada - Ponto de coleta: reator de recepção de água aerada.
- (3) Água decantada - Ponto de coleta: saída do decantador para o filtro.
- (4) Água filtrada - Ponto de coleta: saída do filtro para o reator de cloração.
- (5) Água clorada - Ponto de coleta: saída de água após a

cloração.

Levando-se em consideração que na 2.^a etapa da pesquisa foi introduzida a dosagem química antes da decantação, o esquema acima é acrescido em mais um tipo de amostra; ou seja, 2a) Água dosada - Ponto de coleta: saída do reator de mistura do dosador.

A coleta e acondicionamento das amostras foram feitos em garrafas plásticas de 1 (um) litro, destinadas às análises físico-químicas. Foram também feitas coletas em frascos para DBO_5 (padronizados) das águas bruta e aerada, respectivamente, destinadas à determinação do oxigênio dissolvido.

Com a finalidade de se proceder à determinação bacteriológica foram coletadas amostras da água bruta e água clorada, respectivamente, em frascos especialmente preparados.

As coletas foram feitas segundo uma certa sequência em se considerando o tipo de amostra a ser analisada. É mister esclarecer que após ser obtida uma sequência de parâmetros, logo em seguida coletavam-se outras amostras.

As análises das águas coletadas foram feitas no Laboratório do Alto Branco pertencente à Companhia de Água e Esgotos da Paraíba - CAGEPA, na cidade de Campina Grande. Vale salientar que todas as determinações experimentais foram feitas em se considerando uma temperatura ambiente e da água de 25°C.

Na 1.^a etapa da pesquisa foram analisados os seguintes parâmetros para cada unidade da ETA-Piloto:

- 1) Água bruta - Cor, Turbidez, pH, Alcalinidade Total (Alc. Tot. ou Alc.), Oxigênio Dissolvido (OD), Sólidos Totais Dissolvidos (STD), Cloreto (Cl^-), Dureza Total (DT), Cálcio (Ca^{2+}), Ferro (Fe^{2+}), Manganês (Mn^{2+}), Dióxido de Carbono (CO_2), Sulfato (SO_4^{2-}), e Coliformes Totais (CT).
- 2) Água aerada - Cor, Turbidez, pH, Fe^{2+} , Mn^{2+} , CO_2 e OD, Cl^- , D.T.
- 3) Água decantada - Cor, Turbidez, pH, Alc, Ca^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} , Cl^- , D.T. e CT.
- 4) Água filtrada - Cor, Turbidez, pH, Alc, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , D.T., CT.
- 5) Água clorada - Cor, Turbidez, pH, Alc, Ca^{2+} , Cl^- , D.T, Fe^{2+} , Mn^{2+} , STD, Coliformes Totais (CT) e Cloro Residual livre (Cl. Res. liv.)

Na 2.^a etapa, foram analisados os seguintes parâmetros para cada unidade da ETA-Piloto:

- 1) Água bruta - Cor, Turbidez, pH, Alc. Total ou Alc., OD, STD, Cl^- , DT, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , CO_2 , SO_4^{2-} e CT.
- 2) Água aerada - Cor, Turbidez, pH, Alc, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , CO_2 , OD, Cl^- , DT.

- 3) Água dosada 1 ou Estágio 1^(*) - Cor, Turbidez, pH, Alc, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- e DT.
- 3') Água decantada 1 - Cor, Turbidez, pH, Alc, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , DT e CT.
- 4) Água dosada 2 ou Estágio 2^(**) - Cor, Turbidez, pH, Alc, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- e DT.
- 4') Água decantada 2 - Cor, Turbidez, pH, Alc, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , DT, CT.
- 5) Água dosada 3 ou Estágio 3^(***) - Cor, Turbidez, pH, Alc, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- e DT.
- 5') Água decantada 3 - Cor, Turbidez, pH, Alc., Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , DT e CT.
- 6) Água filtrada - Cor, Turbidez, pH, Alc., Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Cl^- , DT e CT.
- 7) Água clorada - Cor, Turbidez, pH, Alc., Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , DT, Cl^- , CT, STD, e Cl. Res. Liv.

(*)(**) Os Estágios acima assinalados se referem, respectivamente, às seguintes dosagens de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 6,3mg/l CaCO_3 e 50 mg/l CaCO_3 .

(***) O Estágio 3 representa a adição concomitante de 7,2 mg/l CaCO_3 de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 1,0 mg/l CaCO_3 de NaOCl .

A descrição das unidades de tratamento da ETA-Piloto é apresentada no ítem seguinte deste Capítulo.

Após isto é apresentada a metodologia aplicada e a descrição de alguns equipamentos empregados para a obtenção dos dados experimentais das duas etapas da pesquisa.

4.2 - Descrição das Unidades da ETA-Piloto.

Para avaliação da eficiência da ETA-Piloto em termos de remoção dos íons metálicos ferro e manganês foram aplicadas duas etapas de funcionamento.

A 1.^a Etapa se constitui no funcionamento da ETA-Piloto sem dosagem química para remoção de ferro e manganês com exceção da dosagem por composto de cloro para efetuar a desinfecção.

Nesta etapa os processos de tratamento empregados para esta remoção foram Aeração, Decantação, Filtração e também a Desinfecção, uma vez que o cloro ou um de seus compostos auxiliam a oxidação destes íons e posterior precipitação.

Já na 2.^a Etapa foram aplicadas dosagens de substâncias químicas para auxiliar a oxidação e precipitação de íons de ferro e de manganês (Ver Capítulo 2).

Portanto, foi acrescido o processo de Mistura e Floculação de íons férricos e mangânicos aos processos de tratamento anteriormente descritos.

É mister esclarecer que em ambas as etapas a água

bruta recebeu dosagem química; ou seja, dosagens de ferro e manganês, respectivamente. Em outras palavras, a água bruta foi "preparada" de modo a apresentar características físico-químicas semelhantes àsquelas águas naturais contendo elevados teores destes íons metálicos. Isto foi feito como decorrência da não disponibilidade no local (Município de Campina Grande) de tal tipo de água natural.

A ETA-Piloto contou com seis (06) unidades de tratamento na 1.^a Etapa de funcionamento; ou seja, reservatório-manancial, aerador, reator de recepção de água aerada, decantador, filtro e clorador.

Na 2.^a Etapa, a ETA-Piloto foi acrescida de um reator de aplicação e mistura química.

A Fig. 6 mostra um perfil esquemático da ETA-Piloto, com todas as unidades de tratamento tanto da 1.^a quanto da 2.^a etapa.

Apresenta-se a seguir uma descrição detalhada de cada unidade de tratamento empregada na ETA-Piloto; a saber:

(1) Sistema de Captação:

A água natural "bruta" que foi empregada como solução sob investigação a ser tratada na ETA-Piloto é de superfície e apresenta uma baixa força iônica, $I \leq 0,10$. Esta água foi preparada a partir da mistura das águas dos seguintes mananciais:

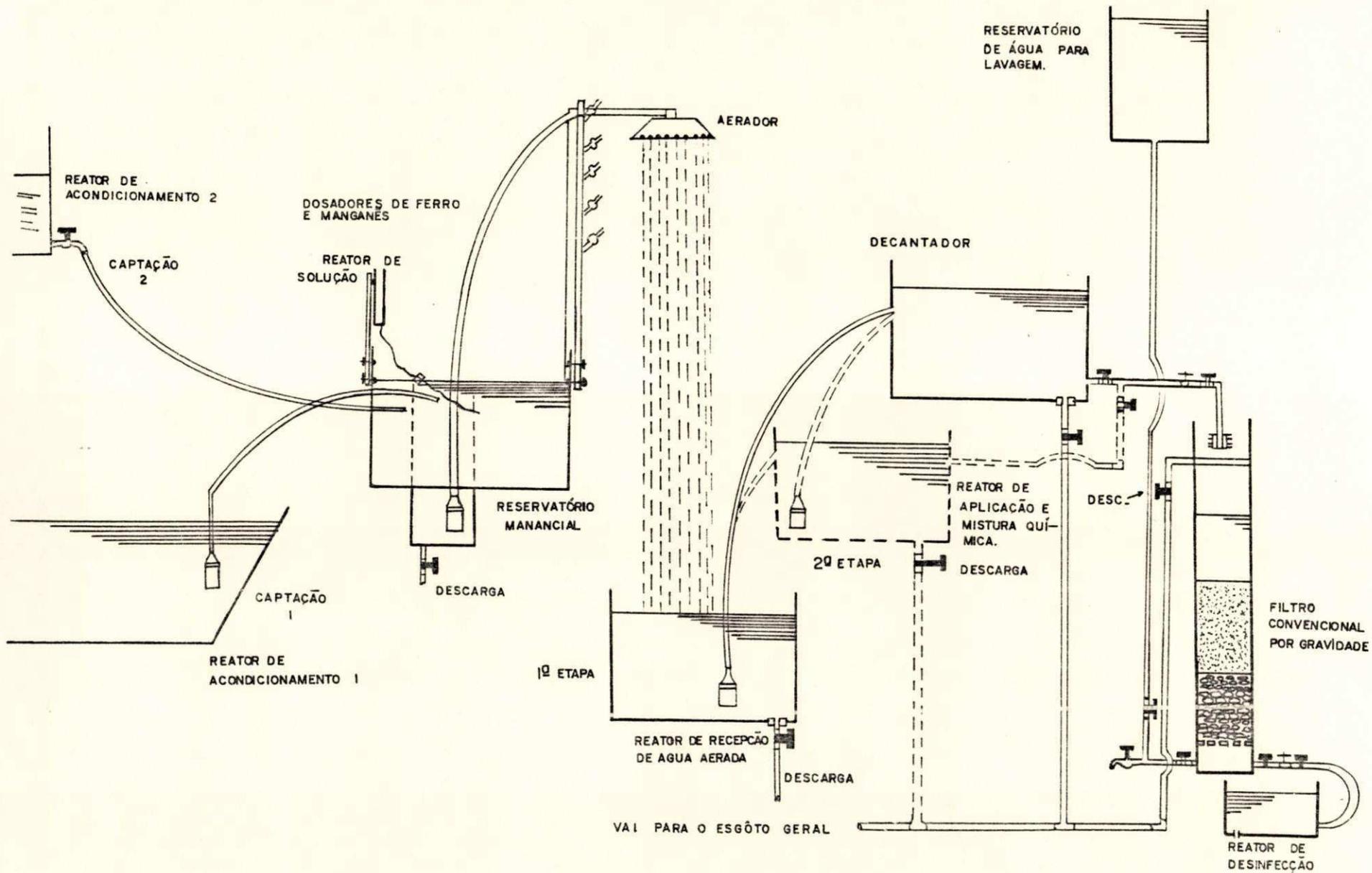


Fig.6- "Perfil Esquemático da E.T.A - Piloto."

- a) água do manancial denominado barragem de "Vaca Brava". Esta barragem está localizada no "Guarim", município de Areia, a 40 km da cidade de Campina Grande. Esta água foi armazenada em reservatório semi-enterrado localizado na Estação de Tratamento de Água do Alto Branco, onde foi montada a ETA-Piloto.
- b) água de um pequeno reservatório de acumulação ou "barreiro", denominado de "Roldão Mangueira", localizado nas proximidades do Campus II da UFPb - Campina Grande - Pb. Esta água após ser acondicionada em reservatórios plásticos de 50 litros foi levada para armazenamento e posterior utilização. O seu armazenamento foi feito em tinas de 500 litros, que se encontravam nas proximidades do local de execução da ETA-Piloto.

As águas supramencionadas foram misturadas na proporção de $a:b = 4:1$ em um reservatório de cimento amianto com capacidade de 750 litros. Este reservatório servia como manancial da água a ser investigada; ou seja, o reservatório manancial.

A mistura empregada em todas as investigações das duas etapas da pesquisa foi considerada satisfatória uma vez que atendeu às características físico-químicas de águas naturais.

Tendo em vista que a água preparada (ou seja, água resultante da mistura supramencionada) não continha ferro e manganês foram feitas e nela aplicadas dosagens de $1,2\text{mg}/\ell$ e

1,0 mg/ℓ destes íons, respectivamente.

Estas dosagens foram usadas em todos os experimentos realizados tanto na 1.^a quanto na 2.^a Etapa de funcionamento da ETA-Piloto.

A água do barreiro "Roldão Mangueira" foi conduzida para o reservatório-manancial, através de uma mangueira plástica de 3/4" acoplada a uma torneira de mesmo diâmetro.

A água de "Vaca-Brava" foi recalçada do reservatório semi-enterrado para o reservatório-manancial, através de uma bomba elétrica submersa, marca Anauger, modelo 03, com vazão de 1200 ℓ/h.

No reservatório manancial foram acoplados dois pequenos reatores (dosadores) construídos em PVC com capacidade de 3 (três) litros cada. Na parte inferior de cada reator, foi interligada uma mangueira flexível onde estava inserido um conta-gotas cuja função era a de dosador. Estes reatores continham soluções previamente preparadas de ferro e manganês nas dosagens supramencionadas; ou seja, de 1,2 mg/ℓ e 1,0 mg/ℓ, respectivamente.

O preparo das soluções supracitadas foi feita a partir dos compostos Sulfato Ferroso, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, e Sulfato Manganoso $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

(2) Sistema de Aeração

A aeração foi simulada ao se utilizar um chuveiro em plástico de diâmetro de 200mm, com 150 furos de 1/16", acoplado a uma haste de madeira com 3,30m de altura.

A alimentação do chuveiro foi feita por uma bomba elétrica submersa, marca Anauger, modelo 03, com vazão de 1200 ℓ/h

acoplada a uma mangueira plástica de 3/4" que recalrava água do reservatório-manancial. Esta mangueira era interligada a um painel com dois registros em PVC e com diâmetro de 3/4". Enquanto que um dos registros servia de alimentador do sistema de aeração, o outro fazia a recirculação da água para o manancial-reservatório que funcionava como misturador de ferro e manganês.

Com a finalidade de simular um aerador natural de esca_{da}, o chuveiro foi colocado de forma a proporcionar uma aeração por gravidade (ou seja, com o fluxo de água de cima para baixo) e sua altura de elevação foi variada. Esta altura, medida da extremidade inferior do chuveiro até o fundo do reator de recepção de água aerada, foi variada de 3,30; 3,15; 3,00; 2,85 e 2,70m, respectivamente. Em todos os experimentos foi utilizada a altura de 3,30m uma vez que proporcionou a melhor oxigenação da água.

(3) Reator de Mistura e Flocculação

O reator adicional da ETA-Piloto e que foi empregado na 2.^a Etapa da pesquisa se constitui de um Misturador e Flocculador.

O objetivo principal deste reator foi o de proporcionar a aplicação de mistura química na ETA-Piloto e promover a flocculação tanto de íons férricos (Estágio 1) quanto manganícos (Estágios 2 e 3).

Este reator consistia em uma caixa de cimento amianto com capacidade de 750 litros e estava situado após o reator de

recepção de água aerada e antes do decantador.

A entrada da água neste reator consistia em uma mangueira plástica de 3/4" que estava interligada a uma bomba elétrica submersa, marca Anauger, modelo 03. Esta bomba recalava a água do reator de recepção de água aerada para o reator de mistura.

O sistema de lavagem adotado para este reator foi o de esvaziamento periódico.

As dosagens aplicadas neste reator foram com relação as Etapas 1 e 2; determinadas via experimentos e aplicação da teoria de remoção de ferro e manganês exposta no Capítulo 2.

Estas dosagens estão descritas detalhadamente no próximo item deste Capítulo.

(4) Sistema de Decantação

O decantador, do tipo convencional, foi executado em uma só unidade com seção retangular e fundo horizontal. Este reator foi construído em placas de PVC de 1,0cm de espessura, coladas uma a outra.

As suas bordas externas foram reforçadas com cantoneiras em L de 3/4" x 1/8" a fim de proporcionar estabilidade ao reator quando este se encontrasse em carga.

Após esta montagem, foi feito o rejuntamento nas camadas das placas de PVC em material vedante; ou seja, utilizando-se "durepoxi" e "ciba geisel".

O sistema de lavagem adotado para este decantador foi o de esvaziamento periódico.

A entrada de água no reator foi feita através de uma tubulação de 3/4".

Na 2.^a etapa de funcionamento da ETA-Piloto esta tubulação era interligada a uma bomba elétrica submersa, marca Anau ger, modelo 03, que recalrava água do reator de Mistura e Floculação para o decantador.

As características principais de projeto do decantador e segundo as quais ele foi construído são as seguintes:

a) Características Gerais:

| | |
|---------------------------------------|--|
| - comprimento | 1,27 m |
| - largura | 0,60 m |
| - relação comprimento/largura adotada | 2,1 |
| - relação comprimento/profundidade | 2,4 |
| - profundidade útil | 0,52 m |
| - profundidade total | 0,67 m |
| - área do decantador | 0,726 m ² |
| - altura livre | 0,05 m |
| - tempo de detenção | 2 horas |
| - taxa de escoamento superficial | 6,2 m ³ / m ² /dia. |
| - velocidade de sedimentação | 7 x 10 ⁻⁵ m/s |
| - velocidade horizontal do fluxo | 0,008 cm/s |
| - volume para depósito de lodo | 0,08 m ³ |

- volume real do decantador $0,81 \text{ m}^3$

b) Condições Hidráulicas de Funcionamento

- raio hidráulico $0,37 \text{ m}$
 - nº de Reynolds 70
 (Regime laminar)
 - nº de Froude 7×10^{-9}

5) Sistema de Filtração

A filtração foi feita em um filtro rápido de gravidade, construído em tubo de PVC rígido de 200mm de diâmetro com área de $0,0314 \text{ m}^2$ e altura total de 2,50m.

Para a coleta da água filtrada foi executado um sistema de drenos apoiado sobre o fundo falso do filtro que se encontrava a uma altura de 0,10m.

A camada suporte constituída por pedregulhos e seixos foi disposta a 0,37m acima do fundo falso enquanto que o leito filtrante (areia) estava a 0,63m acima da camada suporte.

A lâmina d'água do filtro encontra-se a 0,75m acima do leito filtrante, com uma folga de 0,25m.

Para se observar a expansão da areia no meio filtrante foram instalados na coluna de filtração visores em acrílico transparente.

A observação desta expansão foi sempre realizada quando se efetuava a lavagem do filtro.

A taxa de filtração utilizada foi de $150 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{dia}$.

A seguir, apresenta-se a descrição de certos detalhes do sistema de filtração, a saber:

a) Sistema de Entrada (Afluente)

O filtro foi alimentado de cima para baixo por meio de uma tubulação em PVC de 25mm (ou seja, o efluente do decantador) dotada de um registro de 3/4".

Este registro foi previamente aferido na sua abertura para determinar a vazão. Isto foi feito a partir da variação desta abertura para manter uma determinada vazão, mediante o rebaixamento do nível de água do decantador.

A vazão era então medida em se utilizando uma proveta graduada e um cronômetro para medição do tempo de enchimento desta proveta. A água era coletada de um outro registro de 3/4" acoplado à mesma tubulação de entrada do filtro.

Este procedimento conduzia a uma vazão constante de alimentação de 4,1 l/min.

b) Sistema de Drenos

O filtro foi projetado com sistema em fundo falso que consiste em uma placa circular de PVC, provido de furos de diâmetro de 3/8".

Estes furos estavam espaçados uniformemente de modo a permitir o fluxo para a coleta da água filtrada e assegurar também uma perfeita distribuição da água destinada à lavagem.

As camadas de pedregulho e seixos rolados (que constituem o complemento do sistema de drenos e suporte da camada de areia) foram dispostas sobre o fundo falso do filtro.

c) Material Filtrante

A altura das camadas de pedregulhos, seixos rolados e areia foi de 1,0m.

A disposição dos pedregulhos e seixos rolados no filtro compreenderam onze camadas que totalizaram uma altura de 0,37m. Esta última altura é chamada de "camada suporte" e sobre ela fica assente a camada filtrante propriamente dita (com 0,63m de altura).

O material desta camada filtrante se constitui em areia de tamanho efetivo de 0,7mm e coeficiente de uniformidade de 1,90.

d) Calha de Lavagem

O filtro foi dotado de uma calha semicircular, coletora de água de lavagem, construída em tubo PVC de 2".

A água suja da lavagem vertia pela calha do filtro e era coletada por uma tubulação de 2" da qual era lançada no esgoto geral.

c) Registros e Canalizações

Todos os registros destinados à operação do filtro foram de comando manual.

O material das canalizações imediatas do filtro, bem como das ligações com o reservatório de água de lavagem, foram em PVC soldável com diâmetro de 25mm.

f) Regulador de Vazão do Efluente

Para manter constante a descarga de água filtrada, o filtro foi dotado de um registro de 3/4", interligado a uma torneira que controlava a vazão.

Esta era medida através de uma proveta graduada, cujo tempo de enchimento era cronometrado.

Este procedimento conduzia a uma vazão constante de 3,27 ℓ/min .

g) Lavagem do Filtro

A lavagem do filtro foi feita à contra-corrente com alta velocidade. Para tal finalidade, foi empregada água sob pressão proveniente de uma derivação feita na tubulação de água do reservatório elevado do Laboratório da ETA do Alto Branco. Este reservatório era alimentado por um conjunto elevatório instalado no pavimento térreo deste laboratório.

A taxa de lavagem de $773 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{dia}$ e que corresponde à vazão de 17 ℓ/min foi determinada a partir de um registro de 3/4" acoplada a uma torneira.

A partir da determinação do tempo necessário para completar um determinado volume de um recipiente previamente ale

rido, calculava-se a vazão de lavagem.

O tempo de lavagem da unidade de filtração variava de 8 a 10 min.

6) Desinfecção

A desinfecção da água na ETA-Piloto foi realizada com composto de Cloro; ou seja, o Hipoclorito de Sódio, NaOCl , que apresenta 10% de cloro disponível.

Isto foi feito em se considerando que a ETA-Piloto é de pequeno porte. Caso fosse uma ETA convencional para cidades de médio e grande porte seria empregado o Cloro.

O reator utilizado para a aplicação da desinfecção por composto de Cloro era em cimento amianto e apresentava uma capacidade de 100 litros.

Antes da aplicação da desinfecção procedia-se a determinação do número de Coliformes Totais (Coli Total, NMP/100ml) do efluente da água filtrada.

Com fins de desinfecção, foi usada uma dosagem de hipoclorito de Sódio em torno de 0,6 ml.

Esta dosagem foi determinada em se considerando o volume de 100 litros do reator, o que corresponde a 1,5 mg/l CaCO_3 de NaOCl .

Após permitir que a água permanecesse 1 (uma) hora em repouso foi retirada a amostra desta água e medido o Cloro Residual correspondente.

Tendo em vista que na 2.^a Etapa de funcionamento da ETA-Piloto, especificamente no Estágio 3, o hipoclorito de sódio era utilizado com fins de oxidação dos íons manganos remanescentes (Ver Ítem 4.3 - Dosagens Adicionais), uma dosagem menor deste composto era requerida para a de sinfecção da água.

É conveniente salientar que esta dosagem era aplicada so mente quando a água apresentava contaminação bacteriológica; ou seja, em função do número de Coli Total - CT (NMP/100ml).

4.3 - Metodologia e Equipamentos para Obtenção dos Dados Experimentais das Duas Etapas da Pesquisa.

As seguintes determinações físico-químicas e bacte riológicas tanto para a 1.^a quanto para a 2.^a Etapa da pes quisa foram feitas de acordo com o exposto no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14.^a Edição (1975), a saber:

a) Cor

Nesta determinação foi adotado o método comparativo platina-cobalto. Para tal finalidade, foi utilizado o apa relho comparador de cor denominado Aquar Tester da Marca Hellige de modelo N^o 661-A.

b) Turbidez

A turbidez foi determinada pela Unidade Nefelométrica de Turbidez (NTU), utilizando-se o turbidímetro de marca HACH, modelo 2100A.

c) pH - Potencial Hidrogeniônico

Para a determinação do pH foi adotado o método eletrométrico, usando-se um medidor de pH (pH-Metro) de marca Micronal, modelo B-274, com precisão de $\pm 0,1$ unidades de pH. Este medidor era provido de eletrodo combinado de vidro e prata-cloreto de prata com junção líquida e ponte salina (representada por uma solução saturada de 3,16 N de cloreto de potássio, KCl).

d) Dureza Total

A dureza total foi determinada pelo método titrimétrico de EDTA (Ácido Etilenodiamino Tetra Acético). Para esta determinação, foi utilizada uma bureta automática de marca PYREX, com precisão de 0,1 ml.

e) Cálcio, Ca^{2+}

Esta determinação foi feita a partir do método titrimétrico de EDTA (Ácido Etilenodiamino Tetra Acético) em se utilizando uma bureta automática de marca PYREX, com preci

são de 0,1 mL.

f) Cloreto, Cl^-

O cloreto foi determinado pelo método argentométrico. Para efetuar a titulação foi utilizada uma bureta automática de marca PYREX, com precisão de 0,1 mL.

g) Sulfato, SO_4^{2-}

Para a determinação do sulfato foi adotado método turbidimétrico, usando-se espectrofotômetro marca Spectronic, modelo 20.

h) Cloro Residual, Cl Res.

O cloro residual foi determinado pelo método colorimétrico para cloro residual.

O equipamento utilizado para esta determinação apresenta disco e comparador onde são inseridas cubas de vidro de 13mm, da marca HACH.

i) Temperatura, $^{\circ}C$

A temperatura foi determinada por meio de um termômetro simples, marca INCONTERN, com filamento de mercúrio e graduado para a escala Celsius, $^{\circ}C$.

j) Oxigênio Dissolvido, OD

Para a determinação do oxigênio dissolvido foi adotado o método da modificação da azida sódica.

A titulação foi feita usando-se uma bureta automática marca PYREX, com precisão de 0,1 ml.

k) Sólidos Totais Dissolvidos, STD

Os sólidos totais dissolvidos foram determinados após a filtração da água a vácuo, seguida de evaporação a 180°C. O aquecimento das cápsulas foi feito em estufa de marca FANEM, cuja temperatura foi controlada por termostato.

Para esta determinação foram utilizados:

- a) uma cápsula de porcelana para reter o resíduo;
- b) um dessecador de marca PYREX para eliminar a umidade da cápsula e,
- c) uma balança analítica de marca FISHERBRAND, com precisão até a quarta decimal, para a determinação do peso do resíduo.

l) Fôrça Iônica, I^{*}

A importância desta determinação diz respeito à caracterização da água em termos de sua fôrça iônica, I'.

A fôrça iônica foi determinada em se utilizando a fórmula de Langelier (1936).

Esta fórmula mostra a relação entre a força iônica da água e a sua concentração total de sólidos inorgânicos dissolvidos; ou seja, a partir da seguinte expressão:

$$*I = 2,5 \times 10^{-5} \cdot \text{STD}$$

onde,

I = força iônica.

STD= concentração de sólidos totais inorgânicos dissolvidos (mg/l).

*A fórmula acima é somente válida para $\text{STD} \leq 1000 \text{ mg/l}$.

m) Coliformes Totais (CT)

Esta determinação foi feita através da técnica da fermentação em tubos múltiplos. Para tal finalidade foi inoculada uma série de porções da amostra da água sob estudo em meio de cultura de caldo lactosado.

Este meio foi então levado à estufa onde permaneceu por um período de 48 a 96 horas a $36,5^{\circ}\text{C}$.

O método dos tubos múltiplos é baseado em leis de probabilidade, sendo usado para obter uma estimativa do número de bactérias em uma amostra; ou seja, o número mais provável ou NMP.

A seguir são apresentadas detalhadamente as descrições das determinações dos parâmetros manganês manganoso,

Mn^{2+} , ferro ferroso, Fe^{2+} , e Alcalinidade Total ou Alcali-
nidade Via Titulação de Gran.

Isto se faz necessário considerando-se que estas determina-
ções não são apresentadas no "Standard Methods".

1) Manganês, Mn^{2+}

A determinação de manganês manganoso, Mn^{2+} , segue o
roteiro exposto em "Processos Simplificados para Exame e
Análise de Água".(1970).

Inicialmente é usado um volume de 100 ml da amostra que é
acondicionada em um "erlenmeyer" de 250ml.

Adiciona-se a esta amostra 5ml de uma solução mista de rea-
gentes composta pelas seguintes substâncias: (i) ácido ní-
trico concentrado; (ii) Sulfato de mercúrio, $HgSO_4$; (iii)
ácido fosfórico, H_3PO_4 , a 85% e nitrato de prata, $AgNO_3$.
Agita-se esta mistura para ser colocada no aquecedor. Alí,
permite-se que ela ferva até a ebulição.

Após a retirada da amostra do aquecedor, adiciona-se 1g
de cristais de persulfato de amônio, $(NH_4)_2 S_2O_8$.

A seguir, o conteúdo do frasco é aquecido e fervido até a
ebulição por um período de 1 minuto. Este tempo é conside-
rado suficiente para que surja uma cor rosa-alaranjada.

Remove-se então o frasco aquecido que é, em seguida, deixa-
do em repouso por cerca de 1 minuto.

Após isto o frasco é esfriado à temperatura ambiental. Es-
te esfriamento é conseguido ao se colocar o frasco sob

água da torneira durante certo tempo.

Deve-se tomar o cuidado de não usar um tempo prolongado de modo que não ocorra variação na cor da amostra.

O próximo passo consiste na transferência do conteúdo do frasco para cubetas que são colocadas no espectrofotômetro. Os valores das leituras obtidas neste equipamento são então lidos em uma curva de calibração. Desta forma, obtêm-se as concentrações do íon manganês (expressas em mg/l) das amostras investigadas.

2) Ferro, Fe^{2+}

A determinação de ferro ferroso é feita de acordo com o exposto em "Química Analítica Quantitativa", (1974) a saber: Coleta-se inicialmente 100ml da amostra a ser investigada em se utilizando um "erlenmeyer" de 250ml. A seguir, adicionam-se a esta amostra 5ml de uma solução de ácido nítrico, HNO_3 a 6N. Esta solução é levada posteriormente ao aquecedor onde é fervida até a ebulição por cerca de 5 minutos. Tão logo a amostra é retirada do aquecedor a ela são adicionadas 3 gotas de permanganato de potássio, $KMnO_4$, a 5N. Em seguida, procede-se a uma agitação enquanto a amostra ainda estiver quente.

Após o esfriamento completo da amostra ela é transferida para um tubo Nessler onde seu volume é completado para 50 ml com adição de água destilada.

Este procedimento é adotado para compensar as perdas por

evaporação que a amostra sofre durante a ebulição.

O próximo passo consiste em colocar 5ml de tiocianato de potássio, KSCN a 2%.

Procede-se, então, à transferência da amostra para cubetas que são colocadas no espectrofotômetro.

Após a leitura dos valores mostrados no visor do espectrofotômetro, utiliza-se uma curva de calibração, e se determina a concentração de ferro (em mg/l) da amostra investigada.

3) Alcalinidade Total ou Alcalinidade

A alcalinidade de todas as amostras foi determinada por meio da titulação eletrométrica denominada "Titulação de Gran".

Esta titulação é aplicada em águas naturais cujo pH está na faixa de $6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$ e para um meio iônico constante, (Cavalcanti, 1981).

Pesquisas realizadas (Cavalcanti *et alii*) mostraram que esta titulação conduz a menor erro de interpretação da Alcalinidade quando comparada com as demais titulações.

Ela consiste na titulação da solução investigada com um ácido forte mineral tal que o ácido clorídrico, HCl, de volta até o ponto de equivalência de H_2CO_3^* (onde $\text{H}_2\text{CO}_3^* = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq})$; ou seja, para valores de $3,0 \leq \text{pH} \leq 4,0$.

Para tal finalidade, determina-se a Primeira Função de Gran F_1 cuja expressão geral é dada por:

$$F_1 = V_T \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{op}}} = (V_x - V_1) \text{Ca} f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ \quad (66)$$

onde,

V_T = volume total é igual à soma dos volumes inicial da amostra e àquele adicionado incrementalmente à solução; ou seja, $V_T = V_o + V_x$, ml.

pH_{op} = pH operacional ou medido ou observado.

Ca = concentração molar conhecida e padronizada do ácido do forte mineral empregado na titulação, moles. ℓ^{-1} .

$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+$ = coeficiente de atividade operacional do íon hidrogênio e que é determinado experimentalmente via Titulação de Gran.

V_1 ou $V_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$ = volume de ácido forte mineral requerido até o ponto de equivalência de CO_2 ou de H_2CO_3^* , ml.

O lado esquerdo da equação (66) mostra uma relação linear entre F_1 e V_x . A declividade da reta do traçado de F_1 versus V_x define o valor de $f_{\text{H}_{\text{op}}}^+$ ou seja:

$$f_{\text{H}_{\text{op}}}^+ = D_1 / \text{Ca} \quad (67)$$

Este traçado é mostrado na Fig. 7, para valores de F_1 obtidos à temperatura de 25°C.

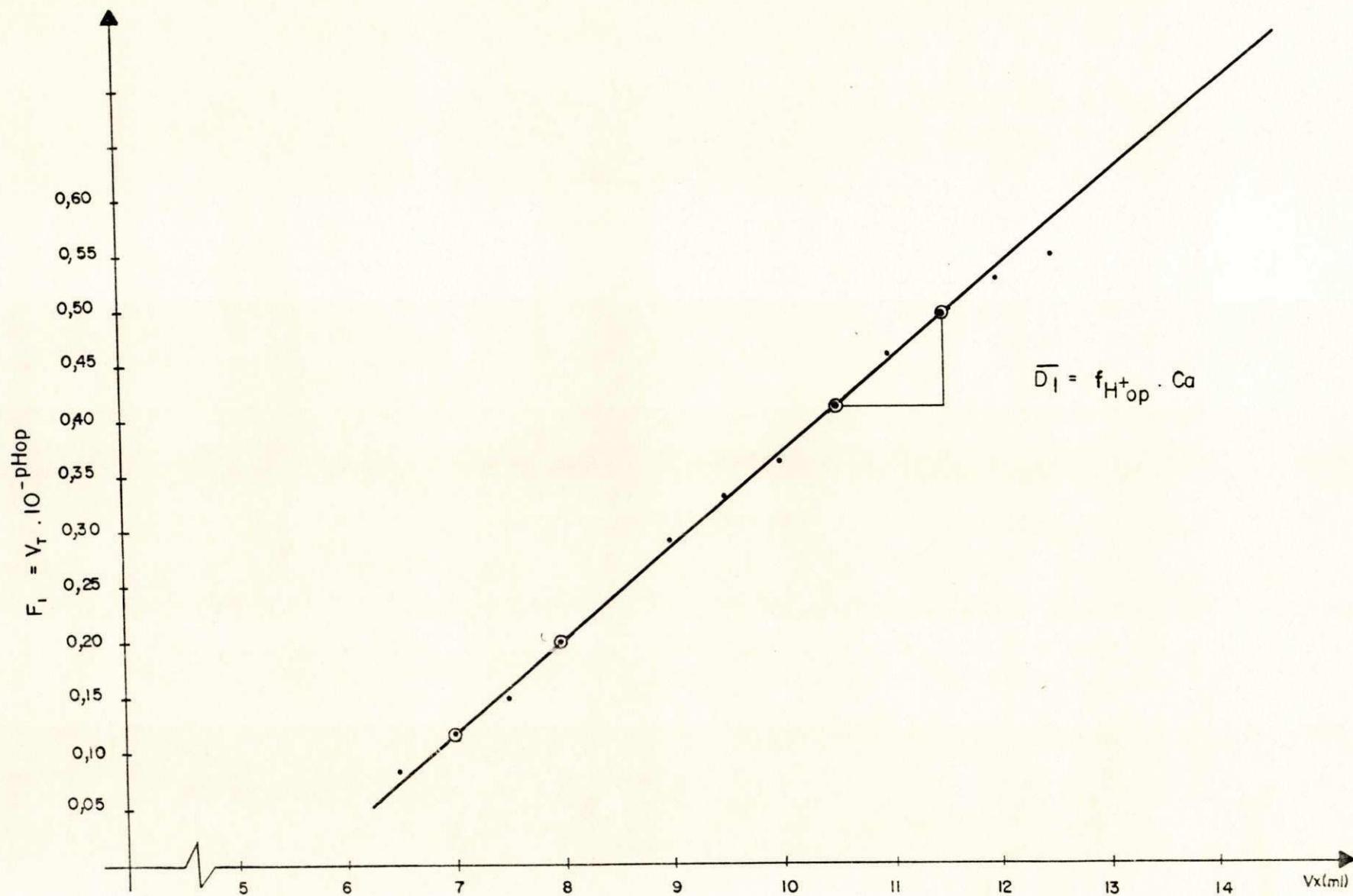


Fig. 7 - Traçado da Primeira Função de Gran, F_1 , versus Volume de Ácido Forte adicionado à solução, V_x .
 Ref. Cavalcante, B.F. (1981)

Tabela 3 - Dados Iniciais (Exemplo)

$$V_o = 500 \text{ ml}$$

$$C_a = 0,0995 \text{ moles} \cdot \ell^{-1}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

| V_x | V_T | PH_{op} | F_1 |
|-------|-------|-------------------------|-------|
| - | 500 | 7,00 | - |
| 5,0 | 505 | 5,34 | - |
| 5,5 | 505,5 | 4,82 | - |
| 6,0 | 506 | 4,26 | - |
| 6,5 | 506,5 | 3,88 | 0,068 |
| 7,0 | 507 | 3,68 | 0,106 |
| 7,5 | 507,5 | 5,58 | 0,133 |
| 8,0 | 508 | 3,42 | 0,196 |
| 8,5 | 508,5 | 3,34 | 0,232 |
| 9,0 | 509 | 3,26 | 0,280 |
| 9,5 | 509,5 | 3,20 | 0,321 |
| 10,0 | 510 | 3,16 | 0,352 |
| 10,5 | 510,5 | 3,10 | 0,406 |
| 11,0 | 511 | 3,04 | 0,466 |
| 11,5 | 511,5 | 3,02 | 0,488 |
| 12,0 | 512 | 3,00 | 0,512 |
| 12,5 | 512,5 | 2,98 | 0,536 |
| 13,0 | 513 | 2,95 | - |

$$\bar{D}_1 = 0,0845$$

$$V_1 = 8,45 \text{ ml}$$

$$f_{\text{H}^+_{\text{op}}} = 0,894$$

$$|\text{Alc}|_{\text{exp G}} = 1,68 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{Alc}_{\text{exp G}} = 84 \text{ mg}/\ell \text{ CaCO}_3 \text{ (escala CaCO}_3\text{)}$$

Tabela 3 : "Resultados de F_1 , Alcalinidade e outros Parâmetros, obtidos via Titulação de Gran".

A Tabela 3 mostra um exemplo de determinação de F_1 e da Alcalinidade e outros parâmetros através da aplicação da Titulação de Gran.

Ao se extrapolar a reta para $F_1 = 0$, obtêm-se o volume V_1 ; ou seja, de acordo com o lado direito da equação (67) para $F_1=0$ obtêm-se:

$$V_x = V_1 \quad (68)$$

A partir do conhecimento de V_1 determina-se a Alcalinidade da solução-teste ao se aplicar a seguinte equação:

$$|\text{Alc}|_{\text{exp } \partial} = V_1 \text{ Ca}/V_0 \quad (69)$$

onde,

$$|\text{Alc}|_{\text{exp } \partial} = \text{Alcalinidade experimental via Titulação de Gran, moles} \cdot \ell^{-1}.$$

Os equipamentos utilizados na Titulação de Gran e que estão esquematizados na Fig. 8, foram os seguintes:

- 1) Um reator em acrílico de volume conhecido (500mℓ) com tampa cuja parte inferior é ligeiramente côncava. Deste modo, é possível forçar para o centro desta tampa quaisquer bolhas de ar que fiquem presas antes do início da experiência. Neste centro, encontra-se um tubo fino e comprido com três funções, a saber: (i) a de fornecer um meio de remover as bolhas de ar presentes no reator

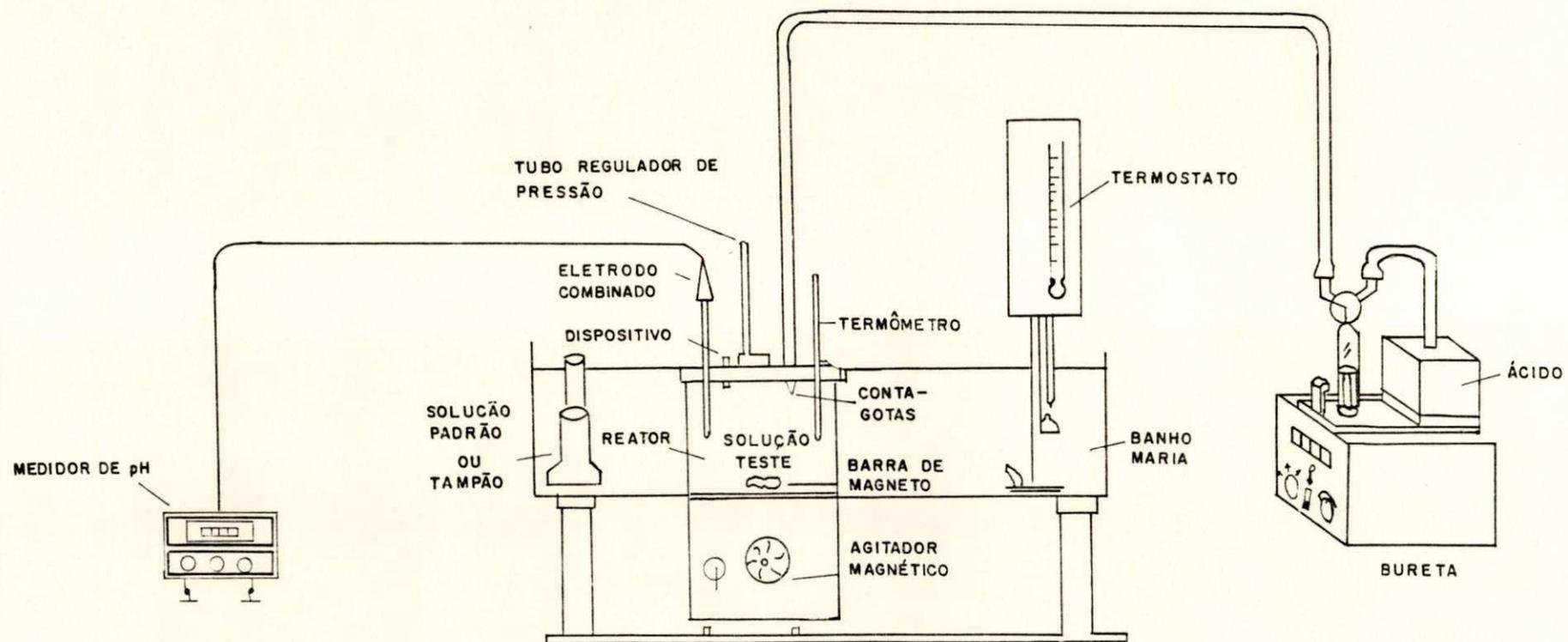


Fig.8 : "Equipamentos utilizados para a Determinação do Método de Gran."
Ref. Cavalcanti; B. F. 1981

antes do início da titulação; (ii) a de manter a pressão constante dentro do reator e (iii) a de diminuir a possibilidade de trocas de CO_2 entre o ar e a solução sob investigação. (Cavalcanti, 1981)

A tampa do reator apresenta ainda quatro aberturas (que podem ser seladas com massa de modelar) e por onde são inseridos (a) o eletrodo combinado prata-cloreto de prata; (b) um termômetro; (c) o conta-gôtas do dosador da bureta e (d) um dispositivo para manter um nível líquido constante no tubo regulador de pressão;

- 2) Um medidor de pH digital, marca Micronal, que fornece uma leitura com duas casas decimais. O eletrodo combinado prata-cloreto de prata utilizado foi de marca Micronal;
- 3) Uma bureta automática de marca Pyrex cuja finalidade é a de adicionar o ácido à solução. O conta-gôtas inserido na extremidade do tubo de plástico desta bureta tinha sua extremidade ligeiramente curva a fim de evitar a difusão do ácido durante a titulação;
- 4) Uma cuba de acrílico que serviu de banho-maria para a solução;
- 5) Um termostato para manter a temperatura do banho-maria sempre constante durante as experiências;
- 6) Um agitador magnético de marca FANEM.

O procedimento experimental segue o roteiro exposto em Cavalcanti, B.F. (1981), e está descrito abaixo; a saber:

Após o preparo da solução a ser investigada esta era pipetada no reator. Girava-se então o dispositivo da tampa do reator a fim de forçar quaisquer bolhas de ar que porventura estivessem presentes no reator para o tubo regulador de pressão.

A seguir, o reator era submerso no banho-maria cuja temperatura era mantida constante ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$).

A solução sob investigação no reator foi também equilibrada para esta temperatura.

Este parâmetro foi monitorado durante a titulação por meio de um termômetro que se encontrava inserido no reator.

O sistema de eletrodo combinado foi então calibrado em soluções-tampão (buffer) com pH 4,00 e 7,00 à 25°C , respectivamente fornecidos pela QELL - Indústria Química S.A.

Após a calibração do sistema de eletrodos foi então adicionada incrementalmente à solução-teste uma dosagem de 0,5 mL de uma solução de 0,10 M de HCl. Isto foi feito até que o pH da solução baixasse para um valor de cerca de $\text{pH} < 3,00$; ou seja, na região bem abaixo do ponto de equivalência de H_2CO_3^* .

A solução-teste, após cada adição incremental de ácido forte mineral, foi agitada por um período de 2 minutos. Isto foi feito por meio de uma barra de magneto coberto por teflon e dirigida por um agitador magnético colocado abaixo

do banho-maria.

A seguir, esperava-se cerca de 10 minutos para que a solução se estabilizasse a fim de se obter um valor constante de pH.

Depois de cada adição de ácido, girava-se o dispositivo da tampa do reator de forma a manter um nível líquido constante no tubo regulador de pressão. Desta maneira, o sistema podia acomodar mudanças de volume e ainda permanecer isoladamente da atmosfera.

Na 2.^a Etapa do trabalho foram aplicadas dosagens químicas com as substâncias cal ou hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 e hipoclorito de sódio, NaOCl .

A descrição da metodologia empregada nestas dosagens é apresentada a seguir; a saber:

(i) Dosagem de Cal ou Hidróxido de Cálcio, Ca(OH)_2 .

Todas as dosagens aplicadas na ETA-Piloto com a finalidade de facilitar a oxidação de Fe^{2+} e Mn^{2+} e precipitação de íons férricos e manganês foram previamente determinadas via teoria e experimentos em laboratório.

Estas determinações estão detalhadas no ítem 5.2 do Capítulo 5 e foram feitas de modo a permitir a aplicação de dosagem que não implicasse custo excessivo para o tratamento da água.

No Estágio 1 foi aplicada no reator de mistura e flo

culação uma dosagem de $6,3 \text{ mg}/\ell \text{ CaCO}_3$ de Cal, Ca(OH)_2 ; ou seja, para um reator de 750ℓ foram aplicados $350 \text{ m}\ell$ de Cal.

Esta substância foi adicionada com a finalidade de elevar o pH da água para valores de $\text{pH} > 8.0$ a fim de possibilitar a remoção de íons fêrricos.

Após a aplicação desta dosagem, a mistura foi agitada manualmente por um período de 05 (cinco) minutos a fim de homogeneizá-la. Em seguida, era retirada uma amostra desta água e feita a análise correspondente; ou seja, amostra de água dosada 1 (Ver ítem 4.1 deste Capítulo).

Logo após este procedimento, a água dosada era recalçada para o decantador por meio de uma bomba submersa marca Anauger, com vazão de $1200 \ell/\text{h}$.

No decantador a água permanecia por um período de 02 (duas) horas após o qual era retirada uma amostra denominada de água decantada 1.

A água sob investigação era então recirculada para o reator de mistura de modo a dar início o Estágio 2; ou seja, à segunda dosagem com Cal.

No Estágio 2 foi aplicada no reator de mistura uma dosagem de $50 \text{ mg}/\ell \text{ CaCO}_3$ de Cal, Ca(OH)_2 ; ou seja, para um reator de 750ℓ foi usado um volume de $2775 \text{ m}\ell$ de cal. Esta dosagem foi necessária para elevar o pH para valores de $\text{pH} \geq 9,0$ a fim de promover a remoção dos íons mangânicos.

É conveniente salientar que ela foi determinada em laboratório ao se aplicar a Cal em uma água natural de baixa força iônica isenta de ferro e manganês (Ver ítem 5.2 do Capítulo 5).

De modo similar ao Estágio 1, também aqui a mistura foi homogeneizada por meio de uma agitação manual durante 05 (cinco) minutos.

Após isto, procedeu-se à coleta de uma amostra desta nova água que era, em seguida, analisada e cognominada água dosada 2.

Logo em seguida, a água era recalçada para o decantador onde permanecia por um período de 02 (duas) horas conforme prescrito no projeto; ou seja, o tempo de detenção da água no decantador (Ver ítem 4.2 deste Capítulo).

O efluente do decantador era então recirculado para o reator de mistura de modo a dar início ao Estágio 3.

No último Estágio de dosagem ou Estágio 3, foram adicionadas no reator de mistura concentrações pré-determinadas de 7,2mg/l CaCO_3 de Cal e 1,0 mg/l CaCO_3 de hipoclorito de sódio, por conseguinte, para um reator de 750ℓ foram aplicados volumes de 400 ml e 2,6 ml de Cal e hipoclorito de sódio, respectivamente.

As dosagens supramencionadas foram dosadas com a finalidade de controlar e aumentar o pH e oxidar (composto de cloro) os íons remanescentes de manganês a fim de removê-los.

Ambas as determinações destas dosagens estão descritas no Capítulo 5 deste trabalho.

Logo em seguida à aplicação destas substâncias, foi feita uma agitação manual por 05 (cinco) minutos com fins de homogeneização. A amostra retirada e analisada foi denominada de água dosada 3; ou seja, pertencente ao Estágio 3.

Após este procedimento, a água foi recalçada por meio de uma bomba submersa com vazão de 1200 ℓ/h novamente para o decantador para ali permanecer por 02 (duas) horas.

A água coletada e analisada nesta fase recebeu o nome de água decantada 3.

O efluente do sedimentador, neste estágio, foi lançado diretamente no sistema de filtração.

Finalmente, após a filtração e caso se fizesse necessário, a água era submetida à desinfecção por composto de cloro; ou seja, o hipoclorito de sódio, $NaOCl$.

(ii) Dosagem de Hipoclorito de Sódio para a Desinfecção e Oxidação.

Nas duas Etapas de funcionamento da ETA-Piloto, foi utilizado o Hipoclorito de Sódio, $NaOCl$, como agente desinfetante.

Este composto de Cloro foi, portanto, usado no processo de desinfecção das duas etapas de funcionamento da ETA-Piloto em dosagens de cerca de 1,5 mg/ℓ $CaCO_3$ ou 0,6 $m\ell$ caso se fizesse necessário.

Durante a 2.^a Etapa da pesquisa, especialmente no Estágio 3, o hipoclorito de sódio, NaOCl, foi aplicado na quantidade de 1,0 mg/l CaCO₃ ou 2,6 ml juntamente com a Cal.

A função principal desta dosagem foi a de oxidar os íons de manganês ainda remanescentes na água após elevação de pH para valores de pH > 9,5.

A determinação da dosagem de hipoclorito de sódio para fins de oxidação é apresentada juntamente com as demais determinações de dosagens pertinentes nos Estágios 1, 2 e 3 no Capítulo 5 deste trabalho.

O Capítulo seguinte mostra além dos resultados experimentais das duas etapas da pesquisa também as determinações, via teoria e experimentalmente, das dosagens aplicadas na 2.^a Etapa de funcionamento da ETA-Piloto.

CAPÍTULO 5

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

5.1 - Considerações Gerais

O presente trabalho foi dividido em duas etapas conforme exposto anteriormente na metodologia experimental. Estas etapas implicaram no funcionamento de uma Estação de Tratamento de Água - ETA executada em modelo reduzido ou ETA-Piloto. Nesta ETA foi analisada a remoção de íons de ferro e de manganês de uma água "preparada" de modo a simular uma água natural superficial ou subterrânea com pouco ou nenhum oxigênio dissolvido e contendo teores elevados destes íons metálicos. Esta água é também classificada como sendo uma água natural de baixa força iônica, $I \leq 0,10$.

A 1ª Etapa da pesquisa visou a análise da eficiência da ETA-Piloto, em termos principalmente de remoção de ferro e manganês, mediante a "performance" de cada unidade de tratamento empregada.

Em outras palavras, a análise do funcionamento da ETA sem que houvesse adição de substâncias químicas para auxiliar na oxidação e remoção dos íons de ferro e manganês.

Nesta etapa, as unidades de tratamento empregadas incluíram os processos de aeração, sedimentação, filtração e, tendo

em vista o pequeno porte da ETA-Piloto, desinfecção da água por composto de cloro (hipoclorito de sódio, NaOCl).

Nesta 2.^a Etapa, o funcionamento da ETA-Piloto seguiu um tratamento químico onde há aplicação de dosagens após a aeração e antes da sedimentação (Ver Fig. 4).

As dosagens químicas aplicadas visaram a rápida oxidação de Fe^{2+} e Mn^{2+} e uma precipitação mais eficiente de íons férricos e mangânicos, respectivamente.

Para fins de pesquisa, estas dosagens foram feitas em três estágios de tratamento envolvendo (a) duas adições crescentes de cal ou hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$ para elevação do pH; ou seja, Estágios 1 e 2, respectivamente e (b) adição conjunta de hipoclorito de sódio, NaOCl e cal para oxidação e precipitação dos íons mangânicos remanescentes após os dois primeiros estágios de tratamento; ou seja, Estágio 3.

Antes de se proceder às determinações experimentais da 2.^a Etapa de pesquisa foram obtidos via teoria e experimentalmente as dosagens das substâncias químicas aplicadas nos três estágios de tratamento; isto é, as concentrações e volumes de cal e hipoclorito de sódio.

As determinações dos parâmetros físico-químicos e bacteriológicos foram feitas de acordo com a metodologia experimental exposta no Capítulo anterior.

É conveniente observar que os valores dos parâmetros Alca

linidade, Alc e coeficiente operacional do íon hidrogênio, $f H_{op}^+$ para o conjunto de experimentos de ambas as etapas da pesquisa foram determinados experimentalmente via Titulação de Gran.

Este Capítulo mostra além dos resultados experimentais pertinentes às duas etapas de funcionamento da ETA-Piloto também aqueles determinados para a aplicação das dosagens requeridas na 2.^a Etapa da pesquisa.

5.2 - Resultados Experimentais da 1.^a Etapa da Pesquisa.

A 1.^a Etapa da pesquisa consistiu no funcionamento de uma ETA-Piloto sem introduzir dosagem química para a remoção de ferro e manganês.

Nesta etapa, os processos de tratamento aplicados na ETA-Piloto incluíram a aeração, sedimentação, filtração e desinfecção por composto de cloro (hipoclorito de sódio, $NaOCl$) devido ao pequeno porte desta estação.

Conforme descrito na metodologia experimental (Ver Capítulo 4) foram realizados 04 (quatro) conjuntos de experimentos iniciais; ou seja, pertinentes à 1.^a Etapa da pesquisa. Estes, foram considerados suficientes para a análise da eficiência da ETA-Piloto em termos da remoção de ferro e manganês.

De um modo geral e, principalmente para as águas bru

ta e final (água desinfetada) foram determinados experimentalmente e para a temperatura de 25°C os seguintes parâmetros físico-químicos e bacteriológicos:

Cor, Turbidez, pH, Alcalinidade Total ou Alcalinidade (Alc), Oxigênio Dissolvido (O.D), Sólidos Totais Dissolvidos (STD), Cloreto (Cl^-), Dureza Total (DT), Cálcio (Ca^{2+}), Ferro ferroso, (Fe^{2+}), Manganês manganoso (Mn^{2+}), Dióxido de carbono, (CO_2), Sulfato (SO_4^{2-}), Coliformes Totais (CT) e, Cloro Residual (Cl. Res. Livre).

Os parâmetros força iônica (I), e coeficiente operacional do íon hidrogênio (fH_{op}^+) foram determinados via emprego de fórmula de Langelier e da titulação ou método eletrométrico de Gran, respectivamente.

Os resultados experimentais obtidos nesta etapa de funcionamento da ETA-Piloto estão listados nas Tabelas 4 a 7.

A Tabela 8 mostra os valores médios destes resultados. Ela serve de base para a análise, discussão e posterior(es) conclusão(ões) da eficiência da ETA-Piloto não somente quanto à remoção de ferro e manganês como também outras características importantes de seu funcionamento.

As tabelas supramencionadas constam de 05 (cinco) colunas cuja descrição pormenorizada é a seguinte:

Coluna (a) - Água bruta:

Trata-se de uma água "preparada" com a mistura 4:1

de águas oriundas de superfície. Nesta mistura foram introduzidas dosagens de ferro e manganês de modo a similar uma água natural de baixa força iônica com teores elevados destes íons metálicos.

Esta água foi coletada no reservatório-manancial.

Coluna (b) - Água aerada:

- Esta água sofreu o processo de aeração por gravidade a uma altura de 3,30m e que foi coletada no tanque de recepção de água aerada.

Coluna (c) - Água decantada:

- Neste caso, a água foi sedimentada durante um período de 02 (duas) horas em um reator executado exclusivamente para este propósito. Esta água foi coletada no registro acoplado à canalização efluente do tanque de sedimentação.

Coluna (d) - Água filtrada:

- Esta água passou por um filtro de gravidade de fluxo descendente à taxa de filtração constante. A amostra foi coletada no registro acoplado à tubulação efluente do filtro.

Coluna (e) - Água desinfetada:

Água onde foi aplicada uma dosagem de hipoclorito de sódio, NaOCl (derivado de cloro) para a eliminação de coli formes totais.

Uma observação se faz necessária quanto à aplicação de dosagem de desinfetante (hipoclorito de sódio) na água final; a saber:

Tendo em vista que o número mais provável de coliformes to tais variou pouco; ou seja, de 240 a 220 NMP/100ml e que é recomendável um cloro residual em torno de 1,0 mg/l. Foi aplicada no reator de desinfecção e em todos os experimen tos a dosagem de 0,6 ml de NaOCl que corresponde a 1,5mg/l CaCO_3 deste derivado de cloro.

| Parâmetros | Tipo de Amostra | Água | Água | Água | Água | Água |
|---|---------------------------|-------|--------|-----------|----------|-------------|
| | | Bruta | Aerada | Decantada | Filtrada | Desinfetada |
| Cor ($P_t - C_o$) | (mg/l) | 28,0 | 28,0 | 18,0 | 10,0 | 9,0 |
| Turbidez (NTU) | (mg/l) | 7,5 | 7,5 | 6,0 | 5,0 | 4,0 |
| pH Operacional - pH _{op} ou pH | | 7,9 | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,5 |
| Alcalinidade - Al _C | (mg/l CaCO ₃) | 81,0 | 81,0 | 77,0 | 77,0 | 73,0 |
| Cálcio - Ca ²⁺ | (mg/l CaCO ₃) | 64,0 | 64,0 | 60,0 | 60,0 | 58,0 |
| Ferro - Fe ²⁺ | (mg/l) | 1,2 | 1,2 | 0,84 | 0,64 | 0,30 |
| Manganês - Mn ²⁺ | (mg/l) | 1,0 | 1,0 | 0,85 | 0,73 | 0,38 |
| Cloreto - Cl ⁻ | (mg/l) | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 |
| Dureza Total - DT | (mg/l CaCO ₃) | 123 | 123 | 121 | 121 | < 121 |
| Oxigênio Dissolvido - OD | (mg/l) | 1,9 | 4,1 | - | - | - |
| Sulfato - SO ₄ ²⁻ | (mg/l) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Dióxido de Carbono - CO ₂ | (mg/l) | 3,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Sólidos Totais Dissolvidos - STD | (mg/l) | 355 | - | - | - | 355 |
| Coliformes Totais - CT (NMP/100ml) | | 221 | - | 172 | 130 | 0,0 |
| Cloro Residual - Cl. Res. Livre (mg/l) | | - | - | - | - | 0,60 |
| Fôrça Iônica - I (*) | | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 |
| Colunas | | a | b | c | d | e |

Tabela 4 - "Resultados Experimentais da 1.^a Etapa da Pesquisa à 25°C".

. Conjunto de amostra nº 1

(*) Valor calculado

- Não foi feito.

| Parâmetros | Tipo de Amostra | Água | Água | Água | Água | Água |
|---|---------------------------|-------|--------|-----------|----------|-------------|
| | | Bruta | Aerada | Decantada | Filtrada | Desinfetada |
| Cor ($P_t - C_o$) | (mg/l) | 28,0 | 28,0 | 18,0 | 10,0 | 9,0 |
| Turbidez (NTU) | (mg/l) | 7,0 | 7,0 | 5,0 | 4,5 | 3,5 |
| pH Operacional - pH _{op} ou pH | | 8,0 | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,5 |
| Alcalinidade - Alc _G | (mg/l CaCO ₃) | 82,0 | 82,0 | 78,0 | 78,0 | 72,0 |
| Cálcio - Ca ²⁺ | (mg/l CaCO ₃) | 65,0 | 65,0 | 61,0 | 61,0 | 59,0 |
| Ferro - Fe ²⁺ | (mg/l) | 1,2 | 1,2 | 0,80 | 0,64 | 0,28 |
| Manganês - Mn ²⁺ | (mg/l) | 1,0 | 1,0 | 0,87 | 0,75 | 0,40 |
| Cloreto - Cl ⁻ | (mg/l) | 308 | 308 | 308 | 308 | 308 |
| Dureza Total - DT | (mg/l CaCO ₃) | 123 | 123 | 121 | 121 | <121 |
| Oxigênio Dissolvido - OD | (mg/l) | 1,7 | 4,1 | - | - | - |
| Sulfato - SO ₄ ²⁻ | (mg/l) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Dióxido de Carbono - CO ₂ | (mg/l) | 3,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Sólidos Totais Dissolvidos - STD | (mg/l) | 358 | - | - | - | 358 |
| Coliformes Totais - CT (NMP/100ml) | | 212 | - | 175 | 130 | 0,0 |
| Cloro Residual - Cl. Res. Livre (mg/l) | | - | - | - | - | 0,70 |
| Fôrça Iônica - I (*) | | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 |
| Colunas | | a | b | c | d | e |

Tabela 5 - "Resultados Experimentais da 1.^a Etapa da Pesquisa à 25°C".

. Conjunto de amostra nº 2.

(*) Valor calculado

- Não foi feito.

| Tipo de Amostra | | Água | Água | Água | Água | Água |
|---|---------------------------|-------|--------|-----------|----------|-------------|
| Parâmetros | | Bruta | Aerada | Decantada | Filtrada | Desinfetada |
| Cor ($P_t - C_o$) | (mg/l) | 29,0 | 29,0 | 18,0 | 10,0 | 9,0 |
| Turbidez (NTU) | (mg/l) | 6,5 | 6,5 | 5,0 | 4,0 | 3,0 |
| pH Operacional - pH _{op} ou pH | | 7,9 | 8,3 | 8,3 | 8,3 | 8,4 |
| Alcalinidade - Alc _G | (mg/l CaCO ₃) | 81,0 | 81,0 | 77,0 | 77,0 | 73,0 |
| Cálcio - Ca ²⁺ | (mg/l CaCO ₃) | 64,0 | 64,0 | 60,0 | 60,0 | 58,0 |
| Ferro - Fe ²⁺ | (mg/l) | 1,2 | 1,2 | 0,84 | 0,64 | 0,30 |
| Manganês - Mn ²⁺ | (mg/l) | 1,0 | 1,0 | 0,88 | 0,74 | 0,40 |
| Cloreto - Cl ⁻ | (mg/l) | 305 | 305 | 305 | 305 | 305 |
| Dureza Total - DT | (mg/l CaCO ₃) | 122 | 122 | 120 | 120 | ≈120 |
| Oxigênio Dissolvido - OD | (mg/l) | 1,8 | 3,8 | - | - | - |
| Sulfato - SO ₄ ²⁻ | (mg/l) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Dióxido de Carbono - CO ₂ | (mg/l) | 3,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Sólidos Totais Dissolvidos - STD | (mg/l) | 359 | - | - | - | 359 |
| Coliformes Totais - CT (NMP/100ml) | | 221 | - | 177 | 130 | 0,0 |
| Cloro Residual - Cl. Res. livre (mg/l) | | - | - | - | - | 0,65 |
| Fôrça Iônica - I (*) | | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 |
| Colunas | | a | b | c | d | e |

Tabela 6 - "Resultados Experimentais da 1.^a Etapa da Pesquisa à 25°C".

. Conjunto de amostra nº 3

(*) Valor calculado

- Não foi feito.

| Parâmetros | Tipo de Amostra | | | | | |
|---|---------------------------|-------------|----------------|---------------|------------------|-------|
| | Água Bruta | Água Aerada | Água Decantada | Água Filtrada | Água Desinfetada | |
| Cor ($P_t - C_o$) | (mg/l) | 28,0 | 28,0 | 18,0 | 10,0 | 9,0 |
| Turbidez (NTU) | (mg/l) | 7,0 | 7,0 | 5,0 | 4,0 | 3,0 |
| pH Operacional - pH _{op} ou pH | | 7,8 | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,5 |
| Alcalinidade - Al _{cG} | (mg/l CaCO ₃) | 82,0 | 82,0 | 78,0 | 78,0 | 72,0 |
| Cálcio - Ca ²⁺ | (mg/l CaCO ₃) | 65,0 | 65,0 | 61,0 | 61,0 | 59,0 |
| Ferro - Fe ²⁺ | (mg/l) | 1,2 | 1,2 | 0,82 | 0,66 | 0,32 |
| Manganês - Mn ²⁺ | (mg/l) | 1,0 | 1,0 | 0,86 | 0,76 | 0,42 |
| Cloreto - Cl ⁻ | (mg/l) | 310 | 310 | 310 | 310 | 310 |
| Dureza Total - DT | (mg/l CaCO ₃) | 125 | 125 | 123 | 123 | < 123 |
| Oxigênio Dissolvido - OD | (mg/l) | 1,8 | 4,0 | - | - | - |
| Sulfato - SO ₄ ²⁻ | (mg/l) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Dióxido de Carbono - CO ₂ | (mg/l) | 3,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Sólidos Totais Dissolvidos - STD | (mg/l) | 360 | - | - | - | - |
| Coliformes Totais - CT (NMP/100ml) | | 240 | - | 221 | 172 | 0,0 |
| Cloro Residual - Cl. Res. Livre (mg/l) | | - | - | - | - | 0,65 |
| Fôrça Iônica - I (*) | | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 |
| Colunas | | a | b | c | d | e |

Tabela 7 - "Resultados Experimentais da 1.^a Etapa da Pesquisa à 25°C".

. Conjunto de amostra nº 4.

(*) Valor calculado.

- Não foi feito.

| Parâmetros | Tipo de Amostra | | | | |
|--|-----------------|-------------|----------------|---------------|------------------|
| | Água Bruta | Água Aerada | Água Decantada | Água Filtrada | Água Desinfetada |
| Cor ($P_E - C_O$) (mg/l) | 28,0 | 28,0 | 18,0 | 10,0 | 9,0 |
| Turbidez (NTU) (mg/l) | 7,0 | 7,0 | 5,0 | 4,0 | 3,3 |
| pH Operacional - pH_{op} ou pH | 7,9 | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,5 |
| Alcalinidade - Alc_G (mg/l $CaCO_3$) | 82,0 | 82,0 | 78,0 | 78,0 | 73,0 |
| Cálcio - Ca^{2+} (mg/l $CaCO_3$) | 65,0 | 65,0 | 61,0 | 61,0 | 59,0 |
| Ferro - Fe^{2+} (mg/l) | 1,2 | 1,2 | 0,83 | 0,65 | 0,30 |
| Manganês - Mn^{2+} (mg/l) | 1,0 | 1,0 | 0,87 | 0,75 | 0,40 |
| Cloreto - Cl^- (mg/l) | 307 | 307 | 307 | 307 | 307 |
| Dureza Total - DT (mg/l $CaCO_3$) | 123 | 123 | 121 | 121 | < 121 |
| Oxigênio Dissolvido-OD (mg/l) | 1,8 | 4,0 | - | - | - |
| Sulfato - SO_4^{2-} (mg/l) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Dióxido de Carbono - CO_2 (mg/l) | 3,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Sólidos Totais Dissolvidos-STD (mg/l) | 358 | - | - | - | 358 |
| Coliformes Totais-CT (NMP/100ml) | 224 | - | 186 | 141 | 0,0 |
| Cloro Residual - $Cl_{Res.livre}$ (mg/l) | - | - | - | - | 0,65 |
| Fôrça Iônica - I (*) | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 |
| Colunas | a | b | c | d | e |

Tabela 8 - "Valores Médios dos Resultados Experimentais da 1.^a Etapa da Pesquisa à 25°C".

. Média de conjunto de amostras.

(*) Valor calculado

- Não foi feito.

5.3 - Resultados das Dosagens Químicas Pertinentes aos Estágios da 2.^a Etapa.

Segundo o exposto na metodologia experimental as dosagens químicas aplicadas na 2.^a Etapa da pesquisa foram realizadas em três (03) estágios, a saber:

- (i) Estágio 1 - Adição de cal ou Ca(OH)_2 para elevar o pH para $\text{pH} \leq 8,5$ de modo a propiciar a remoção dos íons férricos formados após a oxidação de Fe^{2+} durante o processo de aeração;
- (ii) Estágio 2 - Adição de uma concentração maior de cal de modo a elevar o pH para valores tais que $\text{pH} \geq 9,0$. Neste caso, a finalidade principal desta dosagem é a de promover a remoção de íons mangânicos.
- (iii) Estágio 3 - Aplicação em conjunto de um agente oxidante e de uma substância de abrandamento para elevar o pH da água.

Como substância oxidante é empregado um derivado de cloro; ou seja, o hipoclorito de sódio, NaOCl devido ao pequeno porte da ETA.

A substância de abrandamento é novamente a cal, Ca(OH)_2 de modo a permitir um baixo custo de dosagem.

O emprego de um agente oxidante se faz necessário neste estágio para aqueles íons mangânicos remanescentes após a aeração e estágios anteriores.

O procedimento adotado para a determinação das concentrações das substâncias empregadas nos três estágios supramencionados é o seguinte:

(1) Com relação ao Estágio 1:

A dosagem de cal para remoção de ferro fêrrico é de terminada como se segue:

Para 0,021 mmol/l de Fe^{2+} a serem removidos como Fe^{3+} são necessários $3 \times 0,021 = 0,063$ mmol/l de OH^- a serem adicionados.

Tendo em vista que a cal na forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é a substância dosadora então $0,063$ mmol/l de $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0,063 \times 2 \times 50 = 6.3$ mg/l CaCO_3 de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ devem ser aplicados.

Para um reator de 750l é necessário aplicar um volume de 350ml de uma solução preparada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

(2) Estágio 2 - Adição de Cal para elevar o pH:

Neste caso, optou-se por uma determinação em laboratório a fim de se verificar qual a concentração de cal que deve ser aplicada para elevar o pH para valores de $\text{pH} \geq 9,0$. Para tal finalidade, foi aplicada uma água natural de baixa força iônica e isenta de ferro e manganês acondicionada em um reator de 50 litros, dosagens crescentes de cal. Os dados iniciais ou parâmetros iniciais da água bruta foram então determinados em Laboratório.

Para o valor requerido de pH; ou seja, para $\text{pH} > 9,0$, foi

aplicada uma dosagem de 50 mg/l CaCO_3 de Ca(OH)_2 o que corresponde, para um reator de 50 litros, um volume de aplicação de 185 ml.

O procedimento experimental adotado nestas dosagens foi idêntico aqueles empregados nos estágios de tratamento; ou seja:

Após se proceder à mistura durante um período de 05 (cinco) minutos de agitação manual para homogenizá-la foi retirada uma amostra e obtidos os parâmetros pH, Alcalinidade, Alc e Cálcio, Ca^{2+} .

Tais parâmetros foram escolhidos porque permitem uma interpretação mais segura da dosagem.

Permitia-se, então, que a mistura ficasse no reator com períodos de detenção crescentes; ou seja, de 30 minutos até 02 horas (tempo de detenção requerido para o tanque de sedimentação da ETA-Piloto).

Em cada intervalo de 30 minutos, eram retiradas amostras da mistura e analisados estes parâmetros.

Os resultados deste teste, em particular, estão mostrados na Tabela 9, em seguida.

| Tipo de Água | Água Bruta | Água Dosada | Água Decantada (Tempo de detenção, em min.) | | | |
|--|------------|-------------|--|--------|-------|--------|
| | | | 00:30 | 01:00h | 01:30 | 02:00h |
| Parâmetros | | | | | | |
| pH | 8,9 | 9,8 | 9,8 | 9,8 | 9,8 | 9,8 |
| Alc (mg/l CaCO ₃) | 92 | 104 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Ca ²⁺ (mg/l CaCO ₃) | 43 | 58 | 34 | 34 | 34 | 34 |

Tabela 9 - "Resultados da Simulação do Estágio 2. Adição de Cal à uma Água Natural Sem Fe e Mn, I = 0,0075 e T = 25°C.

(3) Estágio 3 - Adição em Conjunto de Hipoclorito de Sódio, NaOCl e de Cal, Ca(OH)₂.

A dosagem do hipoclorito de sódio como agente oxidante foi determinada do seguinte modo: e considerando a oxidação de Mn: A partir de 0,018 mmol/l de Mn²⁺ para ser oxidado para Mn⁴⁺ então $0,018/2 = 0,009$ mmol/l de NaOCl devem ser adicionados; ou seja, $0,9 \approx 1,0$ mg/l CaCO₃ de NaOCl.

Para um reator de 750 litros e uma solução preparada de 10% de NaOCl deve ser adicionado um volume de 2,6 ml deste derivado de cloro.

A determinação da concentração de cal para precipitar Mn⁴⁺ é feita como se segue:

Para precipitar os íons manganês então $4 \times 0,018 = 0,072$

mmol/l de Cal, Ca(OH)_2 devem ser adicionados à solução; ou seja, 7,2 mg/l CaCO_3 de cal.

Em se considerando um volume de reator de 750ℓ, é necessário adicionar uma solução de 400 ml de cal.

5.4 - Resultados Experimentais da 2ª Etapa da Pesquisa.

Na 2ª Etapa da pesquisa a ETA-Piloto foi acrescida de mais uma unidade de tratamento; ou seja, um reator de 750ℓ para o processo de mistura e floculação. Este reator foi aplicado antes do tanque de sedimentação e após o aerador segundo o fluxograma de tratamento proposto na Fig. 4.

Para fins de pesquisa, a aplicação de dosagem química foi feita em três estágios consecutivos, a saber: (Ver Ítem 5.3 deste Capítulo).

(a) Estágio 1: Aplicação de uma dosagem pré-calculada de 6,3 mg/l CaCO_3 de cal que corresponde a 350 ml de solução.

(b) Estágio 2: Após 02 (duas) horas de detenção no sedimentador a água foi dosada mais uma vez.

Neste estágio foi aplicada uma dosagem de 50mg/l CaCO_3 de cal; ou seja, 2775 ml de solução de cal foi

adicionada à água decantada 1.

(c) Estágio 3: Após 02 (duas) horas de sedimentação; isto é, na água decantada 2 foram aplicadas dosagens simultâneas de hipoclorito de sódio, NaOCl e cal; ou seja, de 1,0 mg/ℓ CaCO₃ e 7,2 mg/ℓ CaCO₃, respectivamente.

É mister esclarecer que, na prática, os Estágios 1 e 2 podem se constituir em apenas um estágio; ou seja, adiciona-se cal para elevar o pH de modo que seja proporcionada a remoção de ferro e de manganês (após sua oxidação) na unidade de decantação.

Foram realizados 04 (quatro) conjuntos de experimentos que foram considerados como suficientes para a análise da eficiência, em termos de remoção de ferro e manganês, da ETA-Piloto.

Os resultados experimentais desta etapa do trabalho estão apresentados nas Tabelas 10 a 13 deste Capítulo. Em seguida, apresenta-se na Tabela 14 a listagem dos valores médios destes resultados experimentais.

As tabelas supracitadas apresentam 10 (dez) colunas cuja descrição é feita como se segue:

Coluna (a) - Água bruta:

- Água "preparada" na proporção 4:1 de águas de super

fície e onde foram aplicadas concentrações de ferro e de manganês de 1,2 a 1,0 mg/ℓ, respectivamente.

Coluna (b) - Água aerada:

- Água que passou pelo processo de aeração por gravidade a uma altura de 3,30m do solo.

Coluna (c) - Água dosada 1:

- Água dosada com um volume de 350 ml de cal; ou seja, o Estágio 1 do tratamento químico convencional aplicado na ETA-Piloto.

Coluna (d) - Água decantada 1:

- Água dosada 1 que passou 02 (duas) horas no tanque de sedimentação a fim de precipitar os íons férricos.

Coluna (e) - Água dosada 2:

- Água dosada com um volume de 2775 ml de cal para elevar o pH e dar início à remoção de íons mangânicos. Este se constitui no Estágio 2 do tratamento químico adotado.

Coluna (f) - Água decantada 2

Neste caso, a água dosada 2 passou 02 (duas) horas no sedimentador a fim de provocar a precipitação de íons férricos remanescentes do Estágio 2 (se for o caso) e de grande parte dos íons mangânicos.

Coluna (g) - Água dosada 3:

- Água dosada (i) com um volume de 2,6 ml de hipoclorito de sódio, NaOCl que funciona como agente oxidante dos íons de Mn^{2+} remanescentes e (ii) com um volume de 400ml de cal para controlar o pH (elevar) de modo a promover a remoção de íons manganês.

Coluna (h) - Água decantada 3:

- Água dosada 3 que após sedimentar por um período de detenção de 02 (duas) horas deve estar isenta de íons de ferro e de manganês.

Coluna (i) - Água filtrada:

- O efluente de água decantada 3 que passou por um filtro de gravidade de fluxo descendente e com taxa de filtração constante.

Coluna (j) - Água desinfetada:

- De modo similar à 1ª Etapa da pesquisa, estes valores dizem respeito ao processo de desinfecção empregado na ETA-Piloto; ou seja, aplicação de hipoclorito de sódio, NaOCl (um derivado do cloro) para fins de desinfecção do efluente da água filtrada.

Este composto foi empregado devido ao pequeno porte desta ETA. Ele foi aplicado em concentração de 1,5mg/l $CaCO_3$ de NaOCl ou 0,6ml em todos os conjuntos de experimentos já que os coliformes totais apresentaram praticamente o mesmo teor; ou seja, 230 NMP/100ml de coliformes totais.

| Parâmetros | Tipo de Amostra | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | |
|-----------------------------------|------------------|-------|--------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|
| | | Bruta | Aerada | Dosada 1 | Decantada 1 | Dosada 2 | Decantada 2 | Dosada 3 | Decantada 3 | Filtrada | Desinfetada |
| Cor ($P_t - C_o$) | (mg/l) | 29,0 | 29,0 | 29,0 | 24,0 | 24,0 | 19,0 | 19,0 | 14,0 | 10,0 | 9,0 |
| Turbidez (NTU) | (mg/l) | 6,5 | 6,5 | 7,5 | 6,5 | 8,0 | 6,0 | 9,0 | 7,0 | 6,0 | 5,0 |
| pH Operacional - pH_{op} ou pH | | 7,9 | 8,4 | 8,5 | 8,5 | 9,6 | 9,6 | 9,7 | 9,7 | 9,7 | 9,8 |
| Alcalinidade - Alc_G | (mg/l $CaCO_3$) | 82,0 | 82,0 | 88,0 | 72,0 | 94,0 | 38,0 | 47,0 | 39,0 | 39,0 | 34,0 |
| Cálcio - Ca^{2+} | (mg/l $CaCO_3$) | 65,0 | 65,0 | 71,0 | 55,0 | 77,0 | 21,0 | 29,0 | 21,0 | 21,0 | 15,0 |
| Ferro - Fe^{2+} | (mg/l) | 1,2 | 1,2 | 0,52 | 0,26 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Manganês - Mn^{2+} | (mg/l) | 1,0 | 1,0 | 0,70 | 0,64 | 0,44 | 0,22 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Cloreto - Cl^- | (mg/l) | 305 | 305 | 305 | 305 | 305 | 305 | 305 | 305 | 305 | 305 |
| Dureza Total - DT | (mg/l $CaCO_3$) | 118 | 118 | - | 118 | - | 116 | - | 116 | 116 | < 116 |
| Oxigênio Dissolvido - OD | (mg/l) | 1,8 | 4,0 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Sulfato - SO_4^{2-} | (mg/l) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Dióxido de Carbono - CO_2 | (mg/l) | 3,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Sólidos Totais Dissolvidos-STD | (mg/l) | 355 | - | - | - | - | - | - | - | - | 355 |
| Coliformes Totais - CT | (NMP/100ml) | 240 | - | - | 178 | - | 130 | - | 65 | 23 | 0,0 |
| Cloro Residual - Cl_2 Res.livre | (mg/l) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fôrça Iônica - I (*) | | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 |
| Colunas | | a | b | c | d | e | f | g | h | i | j |

Tabela 10 - "Resultados Experimentais da 2.^a Etapa da Pesquisa à 25°C.
. Conjunto de amostra nº 1
(*) Valor calculado
- Não foi feito.

| Parâmetros | Tipo de Amostra | | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | |
|---|-----------------|------------------------|-------|--------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|----------|-------------|
| | | | Bruta | Aerada | Dosada 1 | Decantada 1 | Dosada 2 | Decantada 2 | Dosada 3 | Decantada 3 | Filtrada | Desinfetada |
| Cor ($P_t - C_0$) | (mg/D) | | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 23,0 | 23,0 | 18,0 | 18,0 | 13,0 | 10,0 | 9,0 |
| Turbidez (NTU) | (mg/l) | | 6,0 | 6,0 | 7,0 | 6,0 | 8,0 | 6,0 | 9,0 | 7,0 | 6,0 | 5,5 |
| pH Operacional | - | pH _{Op} ou pH | 7,9 | 8,3 | 8,6 | 8,6 | 9,6 | 9,6 | 9,7 | 9,7 | 9,7 | 9,8 |
| Alcalinidade - Alc _G | (mg/l | CaCO ₃) | 82,0 | 82,0 | 88,0 | 71,0 | 94,0 | 39,0 | 47,0 | 38,0 | 38,0 | 33,0 |
| Cálcio - Ca ²⁺ | (mg/l | CaCO ₃) | 65,0 | 65,0 | 71,0 | 54,0 | 77,0 | 22,0 | 29,0 | 20,0 | 20,0 | 15,0 |
| Ferro - Fe ²⁺ | (mg/l) | | 1,2 | 1,2 | 0,51 | 0,27 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Manganês - Mn ²⁺ | (mg/l) | | 1,0 | 1,0 | 0,71 | 0,65 | 0,45 | 0,22 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Cloreto - Cl ⁻ | (mg/l) | | 303 | 302 | 303 | 303 | 303 | 303 | 303 | 303 | 303 | 303 |
| Dureza Total - DT | (mg/l | CaCO ₃) | 117 | 117 | - | 117 | - | 115 | - | 115 | 115 | < 115 |
| Oxigênio Dissolvido - OD | (mg/l) | | 1,7 | 4,0 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Sulfato - SO ₄ ²⁻ | (mg/l) | | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Dióxido de Carbono - CO ₂ | (mg/l) | | 3,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Sólidos Totais Dissolvidos-STD | (mg/l) | | 360 | - | - | - | - | - | - | - | - | 360 |
| Coliformes Totais - CT | (NMP/100ml) | | 221 | - | - | 179 | - | 120 | - | 66 | 21 | 0,0 |
| Cloro Residual - Cl. Res. Livre | (mg/l) | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,90 |
| Fôrça Iônica - I | (*) | | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 |
| Colunas | | | a | b | c | d | e | f | g | h | i | j |

Tabela 11 - "Resultados Experimentais da 2.^a Etapa da Pesquisa à 25°C".

. Conjunto de amostra nº 2

(*) Valor calculado

- Não foi feito.

| Parâmetros | Tipo de Amostra | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água |
|----------------------------------|------------------|-------|--------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|----------|-------------|
| | | Bruta | Aerada | Dosada 1 | Decantada 1 | Dosada 2 | Decantada 2 | Dosada 3 | Decantada 3 | Filtrada | Desinfetada |
| Cor ($P_t - C_o$) | (mg/l) | 29,0 | 29,0 | 29,0 | 24,0 | 24,0 | 19,0 | 19,0 | 14,0 | 10,0 | 9,0 |
| Turbidez (NTU) | (mg/l) | 6,5 | 6,5 | 7,5 | 6,0 | 7,5 | 5,5 | 8,5 | 6,5 | 5,5 | 5,0 |
| pH Operacional - pH_{op} ou pH | | 7,8 | 8,4 | 8,5 | 8,5 | 9,5 | 9,5 | 9,6 | 9,6 | 9,6 | 9,7 |
| Alcalinidade - Alc_G | (mg/l $CaCO_3$) | 82,0 | 82,0 | 87,0 | 70,0 | 93,0 | 38,0 | 46,0 | 39,0 | 39,0 | 34,0 |
| Cálcio - Ca^{2+} | (mg/l $CaCO_3$) | 65,0 | 65,0 | 70,0 | 53,0 | 76,0 | 20,0 | 28,0 | 22,0 | 22,0 | 16,0 |
| Ferro - Fe^{2+} | (mg/l) | 1,2 | 1,2 | 0,51 | 0,26 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Manganês - Mn^{2+} | (mg/l) | 1,0 | 1,0 | 0,70 | 0,64 | 0,43 | 0,23 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Cloreto - Cl^- | (mg/l) | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 |
| Dureza Total - DT | (mg/l $CaCO_3$) | 118 | 118 | - | 118 | - | 116 | - | 116 | 116 | < 116 |
| Oxigênio Dissolvido - OD | (mg/l) | 1,8 | 4,0 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Sulfato - SO_4^{2-} | (mg/l) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Dióxido de Carbono - CO_2 | (mg/l) | 3,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Sólidos Totais Dissolvidos-STD | (mg/l) | 358 | - | - | - | - | - | - | - | - | 358 |
| Coliformes Totais - CT | (NMP/100mL) | 231 | - | - | 177 | - | 125 | - | 64 | 22 | 0,0 |
| Cloro Residual - Cl. Res. livre | (mg/l) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,95 |
| Fôrça Iônica - I (*) | | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 |
| Colunas | | a | b | c | d | e | f | g | h | i | j |

Tabela 12 - "Resultados Experimentais da 2ª Etapa da Pesquisa à 25°C".

. Conjunto de amostra nº 3

(*) Valor Calculado

- Não foi feito

| Parâmetros | Tipo de Amostra | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água |
|----------------------------------|------------------|-------|--------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|----------|-------------|
| | | Bruta | Aerada | Dosada 1 | Decantada 1 | Dosada 2 | Decantada 2 | Dosada 3 | Decantada 3 | Filtrada | Desinfetada |
| Cor ($P_t - C_o$) | (mg/l) | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 22,0 | 22,0 | 19,0 | 19,0 | 14,0 | 10,0 | 9,0 |
| Turbidez (NTU) | (mg/l) | 6,0 | 6,0 | 7,0 | 6,0 | 8,0 | 6,0 | 9,0 | 7,0 | 6,0 | 5,5 |
| pH Operacional - pH_{OP} ou pH | | 7,9 | 8,4 | 8,6 | 8,6 | 9,6 | 9,6 | 9,7 | 9,7 | 9,7 | 9,8 |
| Alcalinidade - Alc_C | (mg/l $CaCO_3$) | 82,0 | 82,0 | 88,0 | 71,0 | 94,0 | 39,0 | 47,0 | 38,0 | 38,0 | 34,0 |
| Cálcio - Ca^{2+} | (mg/l $CaCO_3$) | 65,0 | 65,0 | 71,0 | 55,0 | 77,0 | 22,0 | 29,0 | 21,0 | 21,0 | 15,0 |
| Ferro - Fe^{2+} | (mg/l) | 1,2 | 1,2 | 0,52 | 0,27 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Manganês - Mn^{2+} | (mg/l) | 1,0 | 1,0 | 0,71 | 0,67 | 0,45 | 0,22 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Cloreto - Cl^- | (mg/l) | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 |
| Dureza Total - DT | (mg/l $CaCO_3$) | 117 | 117 | - | 117 | - | 115 | - | 115 | 115 | <115 |
| Oxigênio Dissolvido - OD | (mg/l) | 1,9 | 4,1 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Sulfato - SO_4^{2-} | (mg/l) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Dióxido de Carbono - CO_2 | (mg/l) | 3,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Sólidos Dissolvidos - STD | (mg/l) | 359 | - | - | - | - | - | - | - | - | 359 |
| Coliformes Totais - CT | (NMP/100mL) | 230 | - | - | 178 | - | 126 | - | 65 | 22 | 0,0 |
| Cloro Residual - Cl. Res. livre | (mg/l) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,90 |
| Fôrça Iônica - I (*) | | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 |
| Colunas | | a | b | c | d | e | f | g | h | i | j |

Tabela 13 - "Resultados Experimentais da 2.^a Etapa da Pesquisa à 25°C".
 . Conjunto de amostra nº 4
 (*) Valor calculado
 - Não foi feito.

| Parâmetros | Tipo de Amostra | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água | Água |
|---|---------------------------|-------|--------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|----------|-------------|
| | | Bruta | Aerada | Dosada 1 | Decantada 1 | Dosada 2 | Decantada 2 | Dosada 3 | Decantada 3 | Filtrada | Desinjetada |
| Cor ($P_t - C_o$) | (mg/l) | 28,5 | 28,5 | 28,5 | 23,0 | 23,0 | 19,0 | 19,0 | 14,0 | 10,0 | 9,0 |
| Turbidez (NTU) | (mg/l) | 6,3 | 6,3 | 7,3 | 6,3 | 8,0 | 6,0 | 9,0 | 7,0 | 6,0 | 5,3 |
| pH Operacional | - pH _{Op} ou pH | 7,9 | 8,4 | 8,6 | 8,6 | 9,6 | 9,6 | 9,7 | 9,7 | 9,7 | 9,8 |
| Alcalinidade - Alc _G | (mg/l CaCO ₃) | 82,0 | 82,0 | 88,0 | 71,0 | 94,0 | 38,5 | 47,0 | 38,5 | 38,5 | 34,0 |
| Cálcio - Ca ²⁺ | (mg/l CaCO ₃) | 65,0 | 65,0 | 71,0 | 54,0 | 77,0 | 21,0 | 29,0 | 21,0 | 21,0 | 15,0 |
| Ferro - Fe ²⁺ | (mg/l) | 1,2 | 1,2 | 0,52 | 0,27 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Manganês - Mn ²⁺ | (mg/l) | 1,0 | 1,0 | 0,71 | 0,65 | 0,44 | 0,22 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Cloreto - Cl ⁻ | (mg/l) | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 | 304 |
| Dureza Total | (mg/l CaCO ₃) | 118 | 118 | - | 118 | - | 118 | - | 116 | 116 | < 116 |
| Oxigênio Dissolvido-OD | (mg/l) | 1,8 | 4,0 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Sulfato - SO ₄ ²⁻ | (mg/l) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Dióxido de Carbono - CO ₂ | (mg/l) | 3,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Sólidos Totais Dissolvidos-STD(mg/l) | | 358 | - | - | - | - | - | - | - | - | 358 |
| Coliformes Totais - CT (NMP/100ml) | | 231 | - | - | 178 | - | 125 | - | 65 | 22 | 0,0 |
| Cloro Residual-Cl. Res. livre (mg/l) | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,90 |
| Fôrça Iônica - I | | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 | 0,010 |
| Colunas | | a | b | c | d | e | f | g | h | i | j |

Tabela 14 - "Valores Médios dos Resultados Experimentais da 2ª Etapa da Pesquisa à 25°C".
 . Média de conjunto de amostra; (*) Valor calculado; - Não foi feito.

A discussão e posteriores conclusões pertinentes à eficiência da ETA-Piloto não somente com relação à remoção de ferro e manganês mas também de certas unidades de tratamento e com base nas tabelas aqui apresentadas são mostradas no Capítulo seguinte deste trabalho.

Algumas sugestões tanto para a melhor "performance" das unidades da ETA-Piloto para remover o ferro e manganês como para outros tratamentos a serem aplicados e comparados com o tratamento químico aqui exposto, são também apresentados neste mesmo Capítulo.

CAPÍTULO 6

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS, CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 - Generalidades

A pesquisa foi realizada em duas etapas que envolvem o funcionamento de uma Estação de Tratamento de Água executada em modelo reduzido (aqui denominada de ETA-Piloto, Ver Fig. 6) para a remoção de ferro e manganês de águas naturais.

Esta ETA apresentou o seguinte sistema de tratamento de água: aeração, sedimentação, mistura e floculação (incluída apenas na 2.^a Etapa da pesquisa), filtração e desinfecção.

Na 1.^a Etapa, a ETA-Piloto funcionou com os processos de aeração, sedimentação, filtração e desinfecção. Por conseguinte, para a análise da remoção de íons de ferro e de manganês será considerada apenas a "performance" de cada unidade de tratamento; ou seja, de acordo com o seu próprio funcionamento sem auxílio de dosagem química para a remoção destes íons.

A aplicação de dosagem química na 2.^a Etapa foi feita em três estágios distintos conforme exposto na metodologia experimental (Ver Capítulo 4); ou seja, adição de Cal em

concentrações diferentes (Estágios 1 e 2) e de Cal e Hipoclorito de Sódio, NaOCl (Estágio 3).

Estes três estágios de aplicação de dosagem química visaram dois objetivos específicos, a saber:

- (1) adição de substância de abrandamento para elevação de pH de modo a facilitar a rápida oxidação de Fe^{2+} e Mn^{2+} para posterior precipitação de íons férricos e manganésicos;
- (2) adição de agente oxidante (além da oxidação proporcionada pelo sistema de aeração) para a completa oxidação de íons remanescentes (no caso particular, os íons manganosos).

Com este procedimento, procurou-se aumentar a eficiência da ETA-Piloto em relação à remoção de ferro e manganês.

Os resultados mostrados nas Tabelas 4 a 7 para a 1.^a Etapa da pesquisa e das Tabelas 10 a 13 para a 2.^a Etapa dizem respeito ao levantamento de parâmetros físico-químicos e bacteriológicos determinados em período praticamente contínuo; ou seja, tão logo foi efetuado o levantamento da 1.^a Etapa procedeu-se ao funcionamento e coleta de dados da 2.^a Etapa da pesquisa.

As Tabelas 8 e 14 mostram os resultados experimentais médios obtidos nas tabelas supramencionadas para a 1.^a e 2.^a Etapas da pesquisa, respectivamente (Ver Capítulo 5).

Com a finalidade de objetivar as conclusões pertinentes

tes ao funcionamento da ETA-Piloto com relação à remoção de ferro e manganês nas duas etapas da pesquisa é apresentada inicialmente uma discussão do comportamento dos principais parâmetros nela envolvidos.

Isto é feito com base nas Tabelas 8 e 14 supracitadas para cada etapa de funcionamento da ETA-Piloto investigada, respectivamente.

É mister salientar que após as conclusões são também apresentadas algumas sugestões pertinentes a este tipo de estudo.

Antes de proceder às discussões dos resultados das duas etapas da pesquisa é mister frisar que todos os dados obtidos se referem apenas a águas naturais de baixa força iônica ($I < 0,10$) e à temperatura de 25°C .

Não foram analisadas a influência da variação da temperatura e da força iônica na remoção de íons de ferro e de manganês.

(i) Discussão dos Resultados da 1.^a Etapa:

É conveniente salientar que para a interpretação da eficiência ou "performance" das unidades de tratamento se torna necessária a análise e discussão dos parâmetros importantes ao desenvolvimento da pesquisa entre efluentes de cada unidade. Em outras palavras o resultado efluente de uma unidade é comparado àquele da próxima unidade de tratamento.

Com vistas a facilitar a discussão, os parâmetros serão agrupados, pela ordem de importância ao objetivo da pesquisa (ou seja, remoção de ferro e manganês) em suas classes distintas, a saber:

(a) - Parâmetros Físicos

a.1 - Cór: A diminuição da cor se tornou mais acentuada após a decantação; ou seja, quando os teores de ferro e de manganês são menores ou insignificantes.

Cerca de 10 mg/ℓ da cor foi removida na decantação, 8 mg/ℓ na filtração e 1mg/ℓ na desinfecção.(Valores médios).

a.2 - Turbidez: De modo similar a cor, a diminuição na concentração de turbidez só foi notada a partir da decantação da água.

No sedimentador, aproximadamente 2 unidades de turbidez foram removidas enquanto que na filtração e desinfecção (com tempo de detenção de 1 hora para mistura da dosagem desinfetante na água) cerca de 1 unidade foi removida.

(b) - Parâmetros Químicos

b.1 - pH: Observaram-se duas variações no valor de pH da água. A primeira foi verificada após a aeração; ou seja, ao ser oxigenada a água e reduzido o teor de CO₂ desta o pH se eleva.

A segunda variação(também uma elevação de pH) ocorreu após

a desinfecção da água com composto de cloro, isto é, hipoclorito de sódio, NaOCl .

O valor máximo de pH alcançado nesta etapa da pesquisa foi em torno de 8,5 (efluente da água desinfetada).

- b.2 - Oxigênio Dissolvido, O.D: A quantidade de oxigênio dissolvido após a aeração aproximadamente igual (4,0 mg/l) é cerca da concentração de saturação deste parâmetro.
- b.3 - Ferro, Fe^{2+} : Com o aumento de pH para $\text{pH} > 8.0$ e após a decantação observou-se uma redução em torno de 0,4 mg/l. Uma redução semelhante (0,35 mg/l) foi observada após a desinfecção da água filtrada. Entretanto, após a filtração a remoção não foi significativa, tendo em vista também que o pH não variou.
- b.4 - Manganês, Mn^{2+} : O comportamento da remoção do teor de manganês foi similar ao de ferro. Entretanto, observa-se que na desinfecção a redução foi maior (cerca de 0,4 mg/l) em relação aos efluentes do sedimentador e filtro aproximadamente (0,12 mg/l).
- b.5 - Alcalinidade, Alc e Cálcio, Ca^{2+} : É sabido que os parâmetros Alcalinidade (e também Acidez) e Cálcio mudam com a adição ou remoção de dosagem química. Entretanto, observa-se que após a decantação as concentrações destes parâmetros diminuíram e permaneceram constantes após a filtração.

b.6 - CO₂: Após a aeração o teor de CO₂ da água foi completamente eliminado. Isto também pode ser verificado pelo alto valor de pH (pH > 8,3) da água. A concentração inicial ou de água bruta (mesmo na presença de um valor alto de pH) pode indicar a presença de matéria orgânica.

(c) - Parâmetro Bacteriológico

Coliformes Totais: com relação à decantação houve uma redução de cerca de 38 no número mais provável por 100ml. Excetuando a eliminação total pela desinfecção a maior remoção de coliformes se verificou na filtração aproximadamente (45 NMP/100ml).

(ii) Discussão dos Resultados da 2.^a Etapa.

Nesta Etapa, a discussão envolverá o comportamento dos parâmetros de interesse à pesquisa não somente em função da performance de cada unidade de tratamento mas também considerando a influência das dosagens químicas aplicadas nos três estágios de tratamento.

Estes estágios, conforme visto anteriormente, envolveram a aplicação de (a) dosagens de cal para elevar o pH para auxiliar a remoção de ferro (Estágio 1) e para auxiliar a oxidação de Mn²⁺ e posterior precipitação de íons manganês (Estágio 2) e (b) dosagem concomitante de cal e hipoclorito de sódio, NaOCl visando à completa oxidação de Mn²⁺ e posterior elimina

ção dos íons mangânicos remanescentes.

De modo similar à exposição da discussão dos resultados da 1.^a Etapa da pesquisa, também aqui serão agrupados os parâmetros nela envolvidos de acordo com sua classificação; a saber:

(a) - Parâmetros Físicos:

a.1 - Côr: A redução do teor de côr pode ser observada a partir da decantação após cada estágio de aplicação de dosagem química.

Em todos os três estágios; ou seja, nas águas decantadas de 1 a 3, a remoção foi praticamente a mesma (cerca de 5mg/l. Um teor aproximadamente (4,0 mg/l) foi observado após a filtração da água.

a.2 - Turbidez: Em todos os estágios de dosagem química houve uma variação na turbidez de água; ou seja, ocorre uma elevação do teor e posterior diminuição no efluente do processo de sedimentação para cada estágio. Houve também remoção de turbidez no efluente da filtração em quantidade similar àquela do Estágio 1. Quanto ao efluente de água desinfetada, este apresentou uma turbidez menor com redução em torno de 1,0 NTU.

(b) - Parâmetros Químicos

- b.1 - pH: De modo similar à 1.^a Etapa, o pH aumentou após a aeração. O aumento gradativo de pH pode ser observado após cada estágio de dosagem química. O maior aumento se deu, obviamente, após o Estágio 2; ou seja, após a adição de 50 mg/l CaCO_3 de cal. O pH da água final ou água desinfetada apresenta um valor bem acima do valor aceitável para distribuição geral; ou seja, $\text{pH} > 9,5$.
- b.2 - Oxigênio Dissolvido, O.D: Também nesta etapa, a oxigenação fornecida pelo sistema de aeração da ETA-Piloto resultou em um valor equivalente à metade do valor de saturação de O_2 .
- b.3 - Ferro, Fe^{2+} : A partir da elevação do pH para $\text{pH} > 8,5$ a concentração de ferro decresceu até ser removido no Estágio 1 de aplicação de dosagem química.
- b.4 - Manganês, Mn^{2+} : Observa-se que, a cada estágio inicial de tratamento (dosagem de cal para elevação de pH para valores de $\text{pH} > 9,0$) o teor de manganês decresceu sendo totalmente removido na aplicação do Estágio 3.
- b.5 - Alcalinidade, Alc e Cálcio, Ca^{2+} : Ambos os parâmetros sofreram algumas variações durante o tratamento químico aplicado. Com dosagem, houve aumento dos seus teores (excetuando a desinfecção com hipoclorito de

sódio) enquanto que após a decantação, estes teores diminuíram de forma significativa.

b.6 - CO_2 : Similarmente ao que aconteceu na 1.^a Etapa também aqui houve a expulsão do teor de CO_2 de água.

(c) - Parâmetro Bacteriológico:

Coliformes Totais: O comportamento de redução do número mais provável de coliformes totais por 100ml de solução foi similar nos dois primeiros estágios de aplicação de dosagem química. Esta redução aumentou gradativamente no Estágio 3 e na filtração, sendo totalmente efetuada na desinfecção.

A seguir, apresenta-se além das conclusões pertinentes às duas etapas de pesquisa e a conclusão final também de algumas sugestões a ela relacionadas.

De modo similar ao procedimento aplicado para a discussão dos resultados da 1.^a e 2.^a Etapas da pesquisa, apresenta-se a seguir as conclusões a elas pertinentes.

6.2 - Conclusões da 1.^a Etapa da Pesquisa.

1) - Côr: Este parâmetro está bastante ligado à concentração de íons de ferro e manganês. Quanto maior a concentração destes íons tanto mais acentuada será a cor da água. Por conseguinte, com a sua remoção este teor

diminuirá.

2) - Turbidez: Constatou-se que a maior remoção se verificou na filtração. Como se sabe, os filtros são considerados como bastante eficientes na remoção deste parâmetro. A pequena remoção observada na coluna (e), água desinfetada, se deve ao curto tempo de detenção após a adição de hipoclorito de sódio, NaOCl, para efetuar a desinfecção.

3) - pH: Com a aeração, o pH da água sobe. Desta forma há condição dos íons ferrosos oxidarem e precipitarem como íons férricos no sedimentador. O novo aumento de pH, foi verificado na desinfecção com NaOCl. Concluiu-se, portanto, que se não há dosagem química não haverá alteração no valor de pH com exceção da aeração.

O efluente do tratamento aplicado mostrou um pH da ordem de 8,5 que se encontra dentro da faixa de pH das águas naturais ($6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$). Portanto, esta água pode ser distribuída para fins de consumo.

4) - Ferro - Fe^{2+} : A partir da decantação, observou-se a remoção de ferro. Entretanto, caso o tempo de detenção fosse maior que o aplicado (02 horas); ou seja, de acordo com o que é aplicado em ETAs Convencionais (04 às 06 horas), esta remoção seria mais acentuada ou mesmo efetuada por completo.

A redução observada na desinfecção se deve à oxidação dos íons ferrosos e valor de pH acima de 8,0.

- 5) - Manganês - Mn^{2+} : De modo similar ao ferro, a remoção de manganês se verificou após a decantação mesmo sendo em pequeno teor. Entretanto, na desinfecção a redução observada foi maior devido à aplicação de dosagem química na forma de composto de cloro. Por conseguinte, houve oxidação de Mn^{2+} para Mn^{4+} e pequena precipitação durante o curto intervalo de tempo de 1 (uma) hora requerido para mistura do agente desinfetante.
- 6) - Oxigênio Dissolvido - O.D: Concluí-se que a quantidade de oxigênio dissolvido após a aeração é suficiente para atingir a metade da concentração de saturação. Tal concentração é maior do que a requerida para a oxidação dos íons ferrosos (Ver Eq. 19).
- 7) - Dióxido de Carbono - CO_2 : Com o aumento do pH e fornecimento de O_2 à água por meio do sistema de aeração ocorreu a eliminação total de CO_2 da água.
- 8) - Coliformes Totais - CT: Observou-se redução de Coliformes Totais a partir da decantação e uma remoção total após a desinfecção com hipoclorito de sódio. Entretanto, excetuando-se esta desinfecção a maior remoção se verificou na filtração.
- É conveniente salientar que o cloro residual em ambas as etapas foi admitido como sendo de cerca de 0,6 a 1,0 mg/l.

Em relação aos parâmetros Dureza Total e Cloretos concluí-se que o primeiro diminui de acordo com a redução do teor de Cálcio da água enquanto que o segundo se manteve constante. Isto é válido para as duas etapas da pesquisa.

Em relação à "performance" de cada unidade de tratamento da ETA-Piloto aplicada nesta etapa, concluí-se o seguinte:

- (a) O sistema de aeração empregado e que simula de modo simples um aerador de "cascata" ou "escada" foi eficiente tanto no fornecimento de oxigênio para a oxidação de íons ferrosos e manganosos quando na expulsão de CO_2 . Portanto, em uma Estação de Tratamento de Água - ETA Convencional os aeradores empregados serão também eficientes com relação à estas finalidades.

- (b) A decantação de duas horas se mostrou deficiente com relação à remoção de ferro. Isto se explica pelo fato de que o tempo requerido para sedimentação das partículas e determinado em projeto (Ver Capítulo 4) é insuficiente para esta remoção. Outrossim, em ETAs Convencionais a remoção será mais acentuada uma vez que o tempo mínimo de detenção é em tôrno de 08 à 12 horas.

(c) O sistema de filtração empregado simulando um fil
tro rápido de gravidade de fluxo descendente se
mostrou bastante eficiente.

Esta eficiência diz respeito não somente à redu
ção de turbidez mas também de Coliformes Totais .
Com relação à redução de teores de ferro e manga
nês o sistema de filtração empregado é também con
siderado como satisfatório; ou seja, o filtro po
de ser considerado como um bom removedor destes
íons. Entretanto, a sua eficiência pode ser aumen
tada caso o tempo requerido para a filtração seja
também aumentado (por exemplo, a utilização de
filtros de fluxo ascendente).

(d) Quanto a desinfecção não há realmente nada de no
vo para se concluir. Ela cumpre o seu objetivo bá
sico; ou seja, há eliminação total de organismos
patogênicos.

6.3 - Conclusões da 2.^a Etapa da Pesquisa.

1) - Côr: Conclui-se que a partir da aplicação de dosagem
química, a redução do teor de cor ocorrida em cada
processo de sedimentação se deve tanto a redução nos
teores de ferro e manganês da água quanto à própria se
dimentação.

Na filtração e desinfecção houve também redução deste

parâmetro uma vez que nestes processos existe um certo tempo de detenção.

2) - Turbidez: Cada dosagem química implicou no aumento da turbidez. Outrossim, em cada estágio de aplicação de dosagem química este parâmetro diminuiu significativamente após a decantação. Semelhantemente à 1.^a Etapa, ocorreu uma redução apreciável após a filtração.

3) - pH: De modo similar à 1.^a Etapa, houve aumento do pH após a aeração. Após cada adição de dosagem química nos Estágios 1, 2 e 3, respectivamente o pH aumentou gradativamente segundo o esperado; ou seja, a adição de cal e também de hipoclorito de sódio implicaram no aumento do pH.

O efluente do tratamento aplicado nesta 2.^a Etapa conduziu a um pH bastante elevado tanto após a filtração (pH = 9,7) quanto após desinfecção (pH = 9,8). Por conseguinte, caso não seja aplicada uma recarbonatação na água para diminuir o pH, esta não é adequada para distribuição ao consumidor.

Outrossim, é conveniente salientar que este aspecto não foi considerado na pesquisa devido a dificuldade de adicionar CO_2 à água; ou seja, esta pós-estabilização de água não constituía um objetivo do trabalho.

4) - Ferro - Fe^{2+} : Com a elevação do pH para $\text{pH} > 8,5$ (bem acima de $\text{pH} \geq 5,5$; como exposto no Capítulo 2) e a par

- 8) - Coliformes Totais - CT: Observou-se que a redução do número mais provável de coliformes totais por 100 ml se verificou a partir da decantação e após a aplicação de dosagem química nos Estágios 1 e 2, respectivamente. Entretanto, a redução mais acentuada se verificou no Estágio 3 (aplicação de hipoclorito de sódio que além de ser agente oxidante também é agente desinfectante) e na filtração. Obviamente na desinfecção houve uma remoção total.

Tendo em vista que nesta Etapa da pesquisa, foi aplicado um tratamento químico para a remoção de ferro e manganês da água investigada as conclusões pertinentes à "performance" das unidades de tratamento aplicadas pós dosagem química são as seguintes:

- (a) Com aplicação de dosagem química (adição de Cal para elevar o pH) antes da decantação, a eficiência deste processo com relação a remoção de ferro foi mais significativa que aquela da 1.^a Etapa embora fosse adotado o mesmo tempo de detenção (02 horas) no sedimentador. Com relação ao manganês, este só foi removido com a elevação do pH para valores de $\text{pH} > 9,0$, embora houve também influência do tempo de detenção do sedimentador que, após a aplicação dos três estágios, fez um total de seis (06) horas.
- (b) O comportamento do sistema de filtração foi semelhante

aquele da 1.^a Etapa com relação à remoção de turbidez e de coliformes totais tendo em vista que após o Estágio 3 todo o ferro e manganês da água haviam sido removidos.

(c) - A conclusão referente a desinfecção é semelhante aquela da 1.^a Etapa da pesquisa.

A pesquisa mostrou que na 1.^a e 2.^a Etapas de funcionamento da ETA-Piloto houve redução e a remoção de íons de ferro e manganês, respectivamente.

Na 2.^a Etapa, tais íons foram removidos conforme esperado e devido ao tratamento químico aplicado. Conclui-se, portanto, que a remoção de manganês implica na existência de dosagem química com substâncias oxidante e de abrandamento; ou seja, para elevação do pH para valores de $\text{pH} > 9,0$.

Na 1.^a Etapa caso o tempo de detenção fosse aumentado para cerca de 08 horas (no mínimo) todo o ferro teria sido removido. No entanto, a remoção de manganês só pode ser efetuada com dosagem química. Portanto, esta etapa não se aplica para a remoção de manganês.

O tratamento proposto nesta etapa pode somente ser aplicado para remover ferro e sob a condição de que o tempo de detenção seja longo (entre 08 e 12 horas no mínimo).

6.4 - Sugestões

A seguir são apresentadas sugestões relacionadas com a pesquisa; a saber:

- (1) - Sugere-se, a realização de um estudo com o emprego de substâncias oxidantes, tais como: Permanganato de Potássio, KMnO_4 ; Cloro, Cl_2 ; Hipoclorito de Sódio, NaOCl ; etc, levando-se em consideração os custos envolvidos e a eficiência de cada uma destas substâncias.
- (2) - Com respeito ao sistema de aeração, empregado em ETAs, pode-se sugerir o emprego de um outro tipo de aerador, como por exemplo, o de bandejas com leito de pedra ou de coque.
- Este leito, conforme cita a Literatura, tem o objetivo de suportar camadas de óxidos dos íons de ferro e manganês que aumentam a velocidade das reações de oxidação destes íons.
- Para tal finalidade, é conveniente que seja feito um estudo para a avaliação da eficiência deste tipo de aerador, com relação à remoção de ferro e manganês.
- (3) - Quando o tratamento químico convencional (conforme 2.^a Etapa da Pesquisa) se constitui na única solução para a remoção de íons de manganês, sugere-se que, para minimizar os custos da aplicação de dosagem química (substância de abrandamento, oxidante, etc), seja aplicada a teoria de Loewenthal *et alii* (1986).
- Esta aplicação diz respeito ao cálculo das dosagens químicas em se utilizando meios gráficos tais como os Diagramas de "pH x Alcalinidade x Acidez" e o "Modificado de Caldwell-Lawrence" à uma temperatura e força iônica especificadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 14th edition, Washington, 1976. 1193p.
2. ASSUMPÇÃO, R. M. V; MÓRITA, T. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1968. p. 81.
3. AZEVEDO NETTO, J. M. *Tratamento de Águas de Abastecimento*. Editora da USP, São Paulo, 1966. 329 p.
4. CAVALCANTI, B.F. *Residual Liquid Junction Potentials in Binary Chloride Systems*, M.Sc. Thesis. Dept. Civ. Eng., Cape Town, South Africa, 1981. p. 3.3/5.
5. CAVALCANTI, B.F.; CEBALLOS, B.O. & ARAÚJO, S.M. *Controle de Qualidade da Água do Sistema de Distribuição de Água de Campina Grande-Pb*. Relatório FINEP, DEC, CCT, UFPb, C. Grande, 1982. p. 33/4.
6. CLARK, J.W.; VIESSMAN, W.Jr. & HAMMER, M.J. *Water Supply and Pollution Control*. New Mexico St. Univ. and Univ. of Nebraska, USA, 1971. p. 406/9.
7. FAIR, G.M; GEYER, J.C. & OKUN, D.A. *Water and Wastewater Engineering Vol. 2 Water Purification and Wastewater Treatment and Disposal*. John Wiley & Sons, Inc. New

- York, USA, 1968. p. 24-1/18, 29-15/20.
8. HAMMER, M. J. *Sistemas de Abastecimento de Água e Esgotos*. Ed. Livros Técnico e Científico, Rio de Janeiro, 1979. p. 251/8, 263/72, 275/8.
 9. HARDENBERGH, W.A. *Abastecimento e Purificação da Água*. 3^a Ed. Missão Norte Americana de Cooperação Econômica e Técnica do Brasil - USAID, Rio de Janeiro, 1964. p. 382/6, 405/6.
 10. HUISMAN, L. *Rapid Sand Filtration. Lecture Notes*. Delft Univ. of Technology, Netherlands, 1976. p. 2-1/51, 3-1/27, 4-1/51.
 11. HUISMAN, L. *Sedimentation and Flotation. Lecture Notes*. Delft Univ. of Technology, Netherlands, 1976. p. 1-1/3, 3-1/9.
 12. KLEIJN, H.F.W. *Water Chemie, Deel 1. Apostila*. University of Delft, Holland, 1976. p. 14.1.1/7.3.
 13. LLOYD, A.; GRZESKOWIAK, R. & MENDHAM. *The Removal of Manganese in Water Treatment Clarification Process*. Water Res., Vol. 17, nº 11, Great Britain, 1983. p. 1517/23.
 14. LOEWENTHAL, R.E. & MARAIS, G.V.R. *Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory and Application*. Ann Arbor Sc, Michigan USA, 1973. p. 79/92.

15. OHLWEILER, O. A. *Química Analítica Quantitativa*. Ed. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1974. V. 3, p. 698/700.
16. OVERMAN, M. *Water - Solution to a Problem of Supply and Demand*. The Open University, United Kingdom, 1976. p. 156/168.
17. *Processos Simplificados para Exame e Análise de Água*. Faculdade de Saúde Pública, USP, São Paulo, 1985. p. 131/4.
18. SANTOS FILHO, D.F. *Tecnologia de Tratamento de Água*. 3ª Ed, Liv. Nobel, São Paulo, 1985. p. 32/4.
19. SNOEYINK, V. L. & JENKINS, D. *Water Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1980. p.156/92, 282/98, 316/22, 378/86.
20. STEEL, E.W. *Abastecimento d'Água e Sistema de Esgotos*. Ed. Técnica, Rio de Janeiro, 1966. p. 413/15.
21. STEEL, E.W. & MCGREE, T.J. *Water Supply and Sewerage*. McGraw-Hill, Inc. USA, 1979. p. 192/4, 210/67, 274/92, 309/10.
22. STUMM, W. & MORGAN, J.J. *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. Wiley-Interscience, USA, 1970. p.118/49, 525/47.

23. VAN RAALTEN, C.W. & CAVALCANTI, B.F. *Instalações de Tratamento de Água*. Apostila do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Saneamento, Escola Politécnica-UFPb, C. Grande-Pb, 1972. p. 11/50.

ANEXO I

PADRÕES DE POTABILIDADE E OUTROS PADRÕES
DE INTERESSE À PESQUISA

Neste Anexo, estão apresentadas as Tabelas I.1 e I.2; ou seja, "Padrões de Potabilidade segundo órgãos Internacionais e Nacional (ABNT)" e "Padrões de Qualidade de Águas Naturais para Fins Industriais" (Ref. Netto, A., 1966), respectivamente.

Índices em Miligramas/litro (p.p.m.)

| Características | U.S.P.H.S. | | ABNT | | Org. Mundial de Saúde | |
|-----------------------------|------------|----------|-----------------|-------|---|-----------|
| | | | Recom | Toler | Permissível | Excessivo |
| Físicas | | | | | | |
| Turbidez (síl.) | 10 | (1) | 1 | 5 | 5 | 25 |
| Cor (esc.cobalto) | 20 | (1) | 10 | 30 | 5 | 50 |
| Odor ou cheiro | Aus. | de odor | Inobjetável | | Inobjetável | |
| Sabor | Aus. | de sabor | Inobjetável | | Inobjetável | |
| Químicos | | | | | | |
| Manganês (em Mn) | - | | - | 0,1 | 0,1 | 0,5 |
| Chumbo (em Pb) | 0,1 | | - | 0,1 | 0,1 | - |
| Cobre | 3,0 | (2) | - | 3,0 | 1,0 | 1,5 |
| Zinco | 15,0 | (2) | - | 15,0 | 5,0 | 15,0 |
| Ferro (em Fe) | 0,3 | (3) | - | 0,3 | 0,3 | 1,0 |
| Magnésio (em Mg) | 125,0 | (2) | | | 5,0 | 15,0 |
| Arsênio (em As) | 0,05 | | | 0,10 | 0,2 | - |
| Selênio (em As) | 0,05 | | - | 0,05 | 0,05 | - |
| Cromo(hexavalente) | 0,05 | | - | 0,05 | 0,05 | - |
| Flúor | 1,5 | | 1,0 | 1,5 | - | - |
| Cloretos (Cl) | 250,0 | (2) | - | 250 | 200 | 600 |
| Comp.fenol(fenol) | 0,001 | (2) | - | 0,001 | 0,001 | 0,002 |
| Sulfatos (SO ₄) | 250,0 | (2) | - | 250 | 200 | 400 |
| Dureza (CaCO ₃) | | | 100 | 200 | | |
| Cloro livre | | | 0,2 | 0,5 | | |
| Nitrog. nítrico | | | | | - | 50 |
| Sólidos totais | 500 | (1000) | 500 | 1.000 | 500 | 1.500 |
| Cianetos (em CN) | | | | | 0,01 | - |
| Cálcio (em Ca) | | | | | 75 | 200 |
| pH | | | pHs | 6 | 7,0-8,5 > 6,5 ou < 9,2 | |
| Bacteriológicos | | | | | | |
| | 0,92 | | Tratadas | | 90% tempo inf. 1. 100% tempo inf. 10) | |
| N.M.P. Coliformes 100ml | | | Naturais | | 90% tempo inf. 10) 100% tempo inf. 20) | |

- (1) Para águas filtradas
- (2) Limites recomendados ou sugeridos, porém não exigidos
- (3) Para Ferro e Manganês em conjunto.

Tabela 1 - "Padrões de Potabilidade segundo Órgãos Internacionais e Nacional (ABNT)".

Qualidade das Águas para Fins Industriais
Usos diversos (Limites em mg/litro)

| Emprego ou indústria | Turb. | Cor | Dureza (CaCO ₃) | Ferro (Fe) | Mang. (Mn) | Sol. tot. (CaCO ₃) | Alcalin. (CaCO ₃) | Odor, Sabor | H ₂ S | Observ. |
|---------------------------------|-------|--------|-----------------------------|------------|------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------|------------------|--|
| Ar condicion. | | | | 0,5 | 0,5 | | | Baixo | 1 | Não corr. |
| *Cozinha | 10 | 10 | | 0,2 | 0,2 | | | Baixo | 0,2 | |
| *Cervejaria, clara | 10 | | | 0,1 | 0,1 | 500 | 75 | Baixo | 0,2 | pH 6,5-7,0 |
| escura | 10 | | | 0,1 | 0,1 | 1000 | 150 | Baixo | 0,2 | NaCl < 275 pH 7,0 |
| *Conservas, enlat. | | | | | | | | | | |
| Legumes | 10 | | 25-75 | 0,2 | 0,2 | | | Baixo | 1 | |
| Outras | 10 | | | 0,2 | 0,2 | | | Baixo | 1 | |
| *Bebidas carbonat. (gasosas) | 2 | 10 | 200 | 0,1 | 0,2 | 100 | 50 | Baixo | 0,2 | Cor org. mais O ₂ consum. < 10 |
| *Confeitos, doces, & conservas | | | | 0,2 | 0,2 | 100 | | Baixo | 0,2 | |
| Resfriamento | 50 | | 50 | 0,5 | 0,5 | | | | 5 | Não corr. |
| *Inds. Aliment. | 10 | | | 0,2 | 0,2 | | | Baixo | | |
| *Gelo | 5 | 5 | | 0,2 | 0,2 | | | Baixo | | SiO ₂ < 10 |
| Lavanderia | | | 50 | 0,2 | 0,2 | | | | | |
| *Plásticos, claros ou sem cor | 2 | 2 | | 0,02 | 0,02 | 200 | | | | |
| *Papel e polpa | | | | | | | | | | |
| Ordinário | 50 | 20 | 180 | 1,0 | 0,5 | | | | | |
| Kraft | 25 | 15 | 100 | 0,2 | 0,1 | 300 | | | | Isenta de areia, não corrosiva |
| Soda e sulfite | 15 | 10 | 100 | 0,1 | 0,05 | 200 | | | | |
| Boa qualidade | 5 | 5 | 50 | 0,1 | 0,05 | 200 | | | | |
| Rayon (viscose.: Produção polpa | 5 | 5 | 8 | 0,05 | 0,03 | 100 | 50 | | | Não lodos. Al ₂ O ₃ < 8 SiO ₂ < 25 Cu < 5 pH 7,8-8,3 |
| Manufatura | 0,3 | | 55 | 0,0 | 0,0 | | | | | |
| Curtimento | 20 | 10-100 | 50-135 | 0,2 | 0,2 | | 135 Hidrox.8 | | | |
| Inds. textis | | | | | | | | | | |
| Em geral | 5 | 20 | 10 | 0,25 | 0,25 | | | | | Compos. const. alumina res. < 0,5 |
| Tinturaria | 5 | 5-20 | 10-20 | 0,25 | 0,25 | 200 | | | | |
| Lavagem de lâ | | 70 | 10 | 1,0 | 1,0 | | | | | |
| Ataduras, gases | 5 | 5 | 10 | 0,2 | 0,2 | | | | | |

* - Exigem águas potáveis.

Os limites indicados para o Fe são aplicáveis para o Fe quando presente sem o Mn, ou para a soma Fe mais Mn quando o último estiver também presente.

Tabela 2 - "Padrões de Qualidade de Águas Naturais para Fins Industriais". (Ref. Netto, A. 1966)