UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL

COMPARAÇÃO DO TRATAMENTO EM CICLO COMPLETO DE ÁGUA PROVENIENTE DE MANANCIAL SUPERFICIAL E DE ÁGUA SINTÉTICA

Aluno: Juliana Garcia
Orientador: Eng. Paulo Eduardo Nogueira Voltan

Monografia apresentada ao curso de graduação em Engenharia Ambiental da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

São Carlos, SP
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

G216c

Garcia, Juliana
Comparação do tratamento em ciclo completo de água proveniente de manancial superficial e de água sintética / Juliana Garcia ; orientador Paulo Eduardo Nogueira Voltan -- São Carlos, 2010.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

1. Rio Pardo. 2. Água - preparo. 3. Tratamento de água. I. Titulo.

AGRADECIMENTOS

Ao Paulo Eduardo Nogueira Voltan pelos ensinamentos, pela orientação e pela oportunidade de realizar este trabalho. Meu carinho, respeito e gratidão.

A minha mãe, Ivonete de Fátima Garcia, pelo amor incondicional, educação, suporte e por acreditar sempre em mim.

A memória de meu pai, Carlos André Garcia, que tão cedo partiu. Muito obrigada por iluminar minha vida com seu amor, carinho e ensinamentos, que sempre estarão presentes na minha vida.

A minha irmã, Fernanda Garcia, pelo amor, carinho, incentivo, ajuda incondicional e por sempre ter acreditado em mim.

Ao Caio pelo companheirismo, incentivo e compreensão.

Aos professores do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP, pelos ensinamentos adquiridos. Aos funcionários e técnicos deste departamento que sempre se encontram à disposição na prestação de serviços, realizando-os com ânimo e disposição.

Ao Glauberto pela infinita paciência, amizade e incentivo.

E um agradecimento especial a todos que fizeram parte da minha vida durante a graduação em Engenharia Ambiental.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS v

LISTA DE TABELAS ix

LISTA DE ABREVIAÇÕES xi

RESUMO xiii

1 INTRODUÇÃO 1

2 OBJETIVOS 3

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5

3.1 Características da água 5

3.1.1 Turbidez 6

3.1.2 Cor 6

3.1.3 Temperatura 7

3.1.4 Alcalinidade, acidez e pH 7

3.1.5 Outros contaminantes 7

3.2 Tecnologias de tratamento de água 8

3.2.1 Coagulação para remoção de turbidez ou cor 10

3.3 Produção de água sintética com características de mananciais superficiais 13

3.3.1 Turbidez 14

3.3.2 Matéria orgânica dissolvida (MOD) 17

4 MATERIAIS E MÉTODOS 31

4.1 Materiais 31

4.2 Metodologia 33

4.2.1 Coleta e caracterização da água do rio Pardo 35

4.2.2 Preparo e caracterização da água sintética 38

4.2.3 Ensaios no equipamento jarteste 42

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 47

5.1 FASE 1: Construção do diagrama de coagulação da água do rio Pardo..... 47

5.1.1 Etapa 1.1: Caracterização da água do rio Pardo 47

5.1.2 Etapa 1.2: Determinação da dosagem de coagulante e do pH de coagulação adequados para o tratamento em ciclo completo da água do rio Pardo 48

5.2 Fase 2: Construção do diagrama de coagulação da água sintética..... 54

5.2.1 Etapa 2.2: Preparo e caracterização da água sintética 54

5.2.2 Etapa 2.2: Determinação da dosagem de coagulante e do pH de coagulação adequados para o tratamento em ciclo completo da água sintética..... 56

5.3 Fase 3: Simulação do ciclo completo (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) em bancada para comparação do tratamento das duas águas estudadas 63

5.3.1 Comparação entre os diagramas de coagulação das águas de estudo..... 63

5.3.2 Etapas 3.1 e 3.2: Ensaios de simulação do ciclo completo 65

5.3.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DAS ÁGUAS ESTUDADAS 71

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES..... 73

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 75

Anexo A..... 83

Anexo B..... 87

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Principais tecnologias de tratamento de água para consumo humano. Fonte: DI BERNARDO & DANTAS (2005) 9

Figura 3.2 – Diagrama típico de coagulação com sulfato de alumínio e potencial zeta da água com turbidez alta em relação à cor verdadeira. Fonte: DANTAS, 2004 12

Figura 3.3 – Cargas superficiais da partícula de caulinita. Fonte: PAVANELLI, 2001 16

Figura 3.4 – Diagrama de coagulação com cor aparente em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação (Vs = 2,0 cm/min). Fonte: PAVANELLI, 2001. 21

Figura 3.5 – Diagrama de coagulação com cor aparente em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação (Vs = 1,5 cm/min). Fonte: CAMPOS, 2004..... 22

Figura 3.6 - Diagrama de coagulação com cor aparente em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação (Vs = 1,5 cm/min). Fonte: adaptado de CONSTANTINO, 2008 23

Figura 3.7 - Esquema de Fracionamento de MOD. Fonte: SANTOS, 2009 29

Figura 3.8 - Quantificação das frações da MOD do rio Itapanhaú. Fonte: adaptado de SANTOS, 2009 29

Figura 4.1 - Fotografia dos equipamentos utilizados nos ensaios de bancada. Fonte: VOLTAN, 2007 33

Figura 4.2 - Fotografia do kit de Filtros de Laboratório com Meio Filtrante de Areia (FLAs) acoplados ao Jarteste 33

Figura 4.3 – Fluxograma dos procedimentos realizados 35

Figura 4.4 - Rio Pardo na região de Ribeirão Preto 38

Figura 4.5 - Rio Itapanháu 39

Figura 4.6 - Fotografia das instalações de extração 40

Figura 4.7 - Água bruta do rio Itapanhaú e extrato após eluição..... 41

Figura 4.8 - Diálise do extrato eluído 42

Figura 5.1 – Diagrama de coagulação com turbidez remanescente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs1 = 3,0 cm/min)..... 50

Figura 5.2 - Diagrama de coagulação com turbidez remanescente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs2 = 1,5 cm/min)..... 51

Figura 5.3 - Diagrama de coagulação com cor aparente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs1 = 3,0 cm/min)..... 52

Figura 5.4 - Diagrama de coagulação com cor aparente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs2 = 1,5 cm/min)..... 53

Figura 5.5 - Diagrama de coagulação com turbidez remanescente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs1 = 3,0 cm/min)..... 59

Figura 5.6 - Diagrama de coagulação com turbidez remanescente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs2 = 1,5 cm/min)..... 60

Figura 5.7 - Diagrama de coagulação com cor aparente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs1 = 3,0 cm/min)..... 61

Figura 5.8 - Diagrama de coagulação com cor aparente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs2 = 1,5 cm/min)..... 62

Figura 5.9 – Turbidez remanescente na água do rio Pardo e na água sintética (Vs1 de 3,0 cm/min) 67

Figura 5.10 – Turbidez remanescente na água do rio Pardo e na água sintética (Vs2 de 1,5 cm/min) 67

Figura 5.11 - Turbidez remanescente na água do rio Pardo e na água sintética (após filtração)..... 68

Figura 5.12 - Cor aparente remanescente na água do rio Pardo e na água sintética (Vs1 de 3,0 cm/min) 69

Figura 5.13 - Cor aparente remanescente na água do rio Pardo e na água sintética (Vs2 de 1,5 cm/min) 70

Figura 5.14 – Cor aparente remanescente na água do rio Pardo e na água sintética (após filtração) 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Resumo das condições de coagulação da região de cor aparente menor que 50 uH 24

Tabela 3.2 – Métodos de extração de SHA mais utilizados (ROCHA; ROSA, 2003; CHOW et al., 2005) 26

Tabela 4.1 – Características físicas e composição do Caulim Micronizado 31

Tabela 5.1 – Principais características físico-químicas da água do rio Pardo 47

Tabela 5.2 – Principais metais presentes na água do rio Pardo 48

Tabela 5.3 – Características físico-químicas da água sintética 55

Tabela 5.4 - Metais presentes na água sintética 56

Tabela 5.5 – Resumo das condições de coagulação para obtenção de turbidez remanescente menor que 5,00 uT 63

Tabela 5.6 – Resumo das condições de coagulação para obtenção de cor aparente remanescente menor que 20 uH 63

Tabela 5.7 – Dosagem de alcalinizante 64

Tabela 5.8 – Resultados do ensaio de simulação do ciclo completo com a sintética 65

Tabela 5.9 - Resultados do ensaio de simulação do ciclo completo com a água sintética 66

LISTA DE ABREVIAÇÕES

AF – ácidos fúlvicos

AH – ácidos húmicos

AHS – ácido húmico sintético

EESC – Escola de Engenharia de São Carlos

ETA – estação de tratamento de água

FLAs – filtros de laboratório de areia

MOD – matéria orgânica dissolvida

SH – substâncias húmicas

SHA – substancias húmicas aquáticas

SHT – substâncias húmicas de solo turfoso

USP – Universidade de São Paulo

IHSS - International Humic Substances Society

RESUMO

GARCIA, J. **Comparação do tratamento em ciclo completo de água proveniente de manancial superficial e de água sintética**. 2010. Monografia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Frente aos problemas relacionados à poluição dos mananciais e deterioração da qualidade das águas superficiais, se faz necessário o desenvolvimento de pesquisas cada vez mais abrangentes sobre a remoção de contaminantes das águas. Entretanto, observam-se limitações de tempo para a realização de estudos com águas naturais, devido à degradação da qualidade de uma água coletada e a variação sazonal da qualidade da água do manancial. Este trabalho teve como objetivo comparar o tratamento em ciclo completo de água proveniente de manancial superficial e de água sintética preparada em laboratório com características similares às deste manancial, visando avaliar a representatividade da água sintética e a recomendação de sua utilização para pesquisas. Para este estudo, coletou-se água do rio Pardo – Ribeirão Preto/SP, a qual apresentou turbidez de 70 uT e cor verdadeira de 30 uH, e preparou-se a água sintética utilizando água do poço artesiano da EESC-USP, caulinita para conferir turbidez e extrato de MOD composto pelas parcelas hidrofóbica e transfílica ácidas, extraído da água do rio Itapanhaú, para conferir cor verdadeira. Foram realizados ensaios em bancada de simulação do tratamento em ciclo completo. Através dos resultados obtidos, concluiu-se que a água sintética reproduziu as condições de coagulação e tratamento em ciclo completo da água do rio Pardo.

Palavras-chave: **rio Pardo, preparo de águas, águas sintéticas, tratamento em ciclo completo, diagrama de coagulação.**

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem-se agravado continuamente os problemas relacionados à poluição dos mananciais, principalmente em decorrência de lançamentos de esgotos sem qualquer tipo de tratamento e do desenvolvimento agrícola e industrial, exigindo medidas tecnológicas apropriadas ao tratamento da água destinada ao consumo humano.

O conhecimento da qualidade da água bruta e o desenvolvimento de estudos da tratabilidade da mesma são imprescindíveis e fundamentais para a seleção da tecnologia de tratamento a ser utilizada; e, diante da deterioração e da contaminação dos mananciais, tornou-se fundamental que sejam desenvolvidos estudos que englobem o comportamento de contaminantes e a remoção dos mesmos em água.

Estudos de tratabilidade de águas naturais têm limitações, uma vez que necessitam tempo de pesquisa relativamente longos, sendo que a qualidade da água coletada sofre variações significativas ao longo do tempo devido à sua degradação. Diferentes coletas realizadas em um mesmo manancial podem não apresentam as mesmas características, devido a variação sazonal da qualidade das águas naturais, da precipitação e do uso e ocupação do solo da bacia.

As águas sintéticas preparadas em laboratório representam indiretamente as águas naturais, uma vez que não é possível reproduzir totalmente parâmetros como: número e distribuição dos tamanhos das partículas, densidade de cargas negativas superficiais, características da matéria orgânica dissolvida, como quantidade de ácidos fúlvicos e húmicos e distribuição do tamanho molecular; entre outros. Entretanto, estas águas possuem reprodutibilidade, de forma que é possível prepará-la diversas vezes, em diferentes épocas, com as mesmas características, esperando obter os mesmos resultados.

Visando verificar a possibilidade de uso de uma água sintética para desenvolvimento de pesquisas, foram realizados estudos de tratabilidade com uma água coletada no rio Pardo, na região de Ribeirão Preto, e outra sintética preparada em laboratório com propriedades similares às deste manancial. Os ensaios para comparação das águas foram realizados em bancada simulando o tratamento em ciclo completo a fim de comparar as eficiências obtidas com as condições de coagulação (dosagem de coagulante, pH de coagulação e eficiência de remoção de contaminantes) adequadas para tratamento das águas com esta tecnologia.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos principais:

- Preparar uma água sintética com características similares as do rio Pardo;
- Realizar ensaios em bancada de simulação do ciclo completo (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) com a água do rio Pardo e com a água sintética;
- Comparar os resultados obtidos nos ensaios de simulação do ciclo completo com as águas estudadas.

Este trabalho teve como objetivos secundários:

- Caracterizar a água do rio Pardo;
- Realizar ensaios em bancada de coagulação, floculação e sedimentação com a água do rio Pardo para construção dos diagramas de coagulação desta água;
- Selecionar condições de coagulação (dosagem de coagulante e pH de coagulação) para realização do ensaio de simulação do ciclo completo com a água do rio Pardo;
- Realizar ensaios em bancada de coagulação, floculação e sedimentação com a água sintética para construção dos diagramas de coagulação desta água; e
- Selecionar condições de coagulação (dosagem de coagulante e pH de coagulação) para realização do ensaio de simulação do ciclo completo com a água sintética.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Características da água

Visando determinar a tecnologia mais adequada para o tratamento de uma determinada água, é desejável o conhecimento profundo das características da mesma. As características da água são divididas em físicas, químicas e biológicas, sendo que (RICHTER & AZEVEDO NETTO,1991 , DI BERNARDO & DANTAS, 2005):

- As características físicas, embora tenham importância relativamente pequena do ponto de vista sanitário, podem ser determinantes na escolha da tecnologia de tratamento ou condicionantes dos processos e operações nas ETAs. São normalmente fáceis de determinar, sendo as principais: cor, turbidez, sabor, odor, temperatura e condutividade.
- As características químicas são de grande importância, tanto do ponto de vista sanitário quanto econômico, uma vez que a presença de alguns compostos químicos na água bruta podem inviabilizar o uso de certas tecnologias de tratamento e algumas análises, como a determinação de cloretos, nitritos, nitratos e teor de oxigênio dissolvido, e permitem avaliar o grau de poluição do manancial. São determinadas por meio de análises, seguindo métodos adequados e padronizados, sendo as principais características: pH, alcalinidade, acidez, dureza, oxigênio dissolvido, compostos orgânicos, ferro, manganês, cloretos, sulfatos, nitritos e nitratos.
- As características biológicas constituem um elemento auxiliar na interpretação de outras análises, principalmente no que se refere à poluição das águas, e possibilitam a adoção de medidas de controle para prevenir o desenvolvimento e

inativar os organismos indesejáveis do ponto de vista do tratamento. Estas características são determinadas por meio de exames bacteriológicos e hidrobiológicos. Ressalta-se também que tem sido observado um aumento na quantidade de algas nos mananciais superficiais, oferecendo riscos à saúde, devido à liberação de toxinas.

3.1.1 Turbidez

A turbidez das águas é devida à presença de partículas suspensas na água com tamanho variando desde suspensões grosseiras aos colóides. A presença dessas partículas provoca a dispersão e a absorção da luz, dando à água uma aparência nebulosa, esteticamente indesejável e potencialmente perigosa, uma vez que serve de suporte para o desenvolvimento de microoganismos, dificultando a desinfecção e inativação dos mesmos.

Em sua maior parte, a turbidez é provocada pela ação das chuvas que, por meio de seus caminhos de escoamento na superfície do solo, carreiam partículas de areia e argila.

3.1.2 Cor

Nas águas naturais, a cor é atribuída por materiais orgânicos dissolvidos, que se apresentam na forma de macromoléculas. Estes compostos, na maioria substâncias húmicas, quando em contato com oxidantes fortes, como o cloro, reagem e podem formar subprodutos potencialmente carcinogênicos, como trialometanos e ácidos haloacéticos, indesejáveis à saúde. Sua remoção é importante tanto sob o aspecto estético como sanitário (HESSE et al., 1999; VOLK et al., 2000; DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

3.1.3 Temperatura

É importante conhecer a variação de temperatura da água a ser tratada, uma vez que esta influi nas reações de hidrólise do coagulante, na eficiência da desinfecção, na solubilidade dos gases, na sensação de sabor e odor e, em especial, no desempenho das unidades de mistura rápida, floculação decantação e filtração. (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

3.1.4 Alcalinidade, acidez e pH

A alcalinidade da água é importante na coagulação química, pois os coagulantes a base de sais de metais, comumente têm atuação como ácidos em solução, reduzindo a alcalinidade e baixando o valor do pH, sendo necessária, freqüentemente, a adição de alcalinizante para o equilíbrio.

Segundo DI BERNARDO & DANTAS (2005), a acidez da água depende do valor do pH, pois é decorrente do CO_2 que estará presente somente para valores de pH superiores a 4,4 e inferiores a 8,3. Embora de pouco significado sanitário, há interesse em conhecer a acidez, pois o condicionamento final da água em uma estação pode exigir a adição de alcalinizante para manter a estabilidade do carbonato de cálcio e evitar problemas relacionados à corrosão no sistema de abastecimento de água.

O pH mede a concentração do íon hidrogênio ou sua atividade, sendo usado para expressar a intensidade de uma condição ácida ou alcalina de uma solução. Trata-se de um parâmetro importante principalmente nas etapas de coagulação, filtração, desinfecção e controle de corrosão.

3.1.5 Outros contaminantes

A elevada parcela de esgotos que não recebe qualquer tipo de tratamento e é despejada em mares, rios, lagos e mananciais, contribui seriamente para deterioração de

mananciais utilizados para abastecimento e da água passível de ser usada como fonte de abastecimento (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Além da deterioração dos mananciais por despejo de esgotos, outros desafios são encontrados no tratamento de águas, como a contaminação com microcontaminantes, como, por exemplo, os defensivos agrícolas, perturbadores endócrinos, algas e cianobactérias e suas toxinas (hepatoxinas e neurotoxinas), entre outros. Quando um manancial é contaminado com microcontaminantes, como os herbicidas, estudos indicam que a tecnologia de tratamento convencional (coagulação/ floculação/ sedimentação/ filtração) não remove tais compostos, sendo necessária a complementação do tratamento (PASCHOALATO ET AL, 2009).

3.2 Tecnologias de tratamento de água

As tecnologias de tratamento de água podem ser resumidas em dois grupos, sem coagulação química e com coagulação química, sendo que ambos os grupos podem ou não ter suas tecnologias precedidas por pré-tratamento, dependendo da qualidade da água bruta a ser tratada.

As principais tecnologias de tratamento de água para consumo humano são apresentadas na Figura 3.1. A tecnologia mais amplamente empregada é a de ciclo completo.

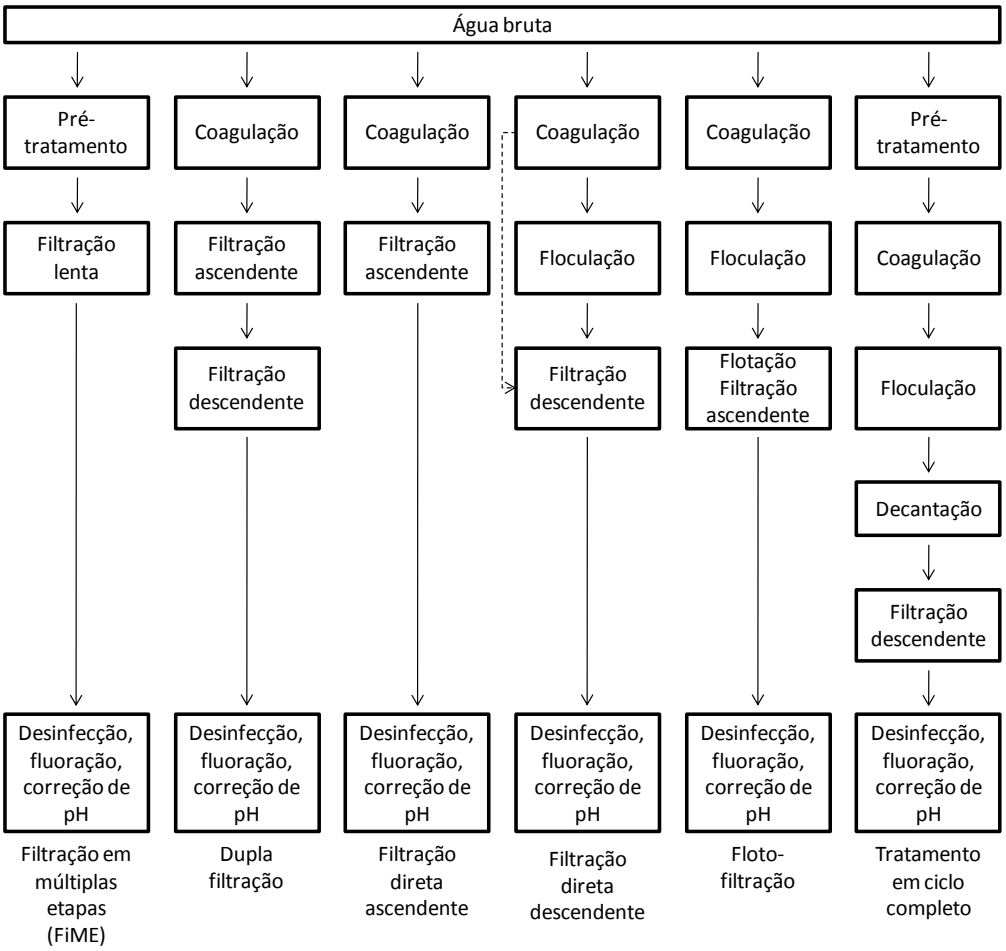

Figura 3.1 – Principais tecnologias de tratamento de água para consumo humano. Fonte: DI BERNARDO & DANTAS (2005)

Observa-se na Figura 3.1, que a coagulação é um dos primeiros passos na maioria dos principais processos de tratamento de água na ETA (Estação de Tratamento de Água), com exceção de tecnologia que envolva filtros lentos. A coagulação é o processo através no qual as forças que tendem a manter as partículas em suspensão separadas são reduzidas através do uso de produtos químicos (coagulantes), misturados rapidamente à água bruta afluente de maneira mecânica ou hidráulica.

Quando é necessária a coagulação química, o desempenho de qualquer tecnologia de tratamento depende, essencialmente, dessa etapa; sendo que em certas situações, pode comprometer o tratamento a tal ponto, que toda a água efluente da ETA

tenha que ser descartada por estar fora dos padrões de potabilidade (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

No Brasil, atualmente estão em vigor, para a água destinada ao consumo humano, os padrões de potabilidade dispostos na Portaria nº 518 do Ministério da Saúde de março de 2004. Estes padrões estabelecidos variam de acordo com a tecnologia a ser utilizada no tratamento.

3.2.1 Coagulação para remoção de turbidez ou cor

A coagulação química é considerada a etapa de maior importância no tratamento de águas com filtros rápidos, precedidos ou não de decantadores e/ou flotadores, a qual é feita por meio da adição de produtos químicos apropriados, seguida de mistura rápida. Usualmente são utilizados sais de alumínio ou de ferro ou polímeros sintéticos como coagulantes. A função desses coagulantes é de desestabilizar partículas pequenas, geralmente de tamanho coloidal carregadas negativamente, remover a matéria orgânica dissolvida (MOD), induzir a floculação e melhorar a filtração (AWWA, 1989).

Atualmente, considera-se a coagulação como sendo o resultado individual ou combinado da ação de quatro mecanismos: a) compressão da dupla camada elétrica; b) adsorção e neutralização; c) varredura; d) adsorção e formação de pontes. O mecanismo da varredura é importante quando se deseja formar flocos de maior tamanho e com velocidades de sedimentação relativamente altas se comparados com flocos obtidos através da coagulação em outros mecanismos.

O mecanismo da varredura é muito utilizado nas estações de tratamento de água nas quais a floculação e sedimentação (ou flotação) antecedem a filtração rápida. De acordo com a dosagem de coagulante adicionada, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água poderá ocorrer a formação de precipitados. As partículas coloidais presentes comportam-se como núcleos de condensação para estes precipitados

(DI BERNARDO & DANTAS, 2005), formando flocos maiores, com maiores velocidades de sedimentação e são mais facilmente removidos na sedimentação.

3.2.1.1 Diagramas de coagulação

ARMITHARAJAH & MILLS (1982) propuseram uma forma mais simples de estudar a coagulação, baseada nos diagramas de solubilidade do alumínio e do ferro. Este procedimento tem sido intensivamente utilizado no Brasil durante as últimas décadas por DI BERNARDO (1983, 1985), DI BERNARDO et al. (1987, 2000), MENDES (1989), PAVANELLI (2001), DI BERNARDO (2000, 2004), VOLTAN (2007), entre outros.

Na Figura 3.2 é apresentado o diagrama típico de coagulação (dosagem de coagulante x pH de coagulação) com sulfato de alumínio no tratamento de diferentes tipos de água naturais e sintéticas, com turbidez relativamente alta se comparada à cor verdadeira. Observa-se que este diagrama, além de apresentar as curvas das espécies hidrolisadas do alumínio, apresenta a delimitação das regiões nas quais predominam os diferentes mecanismos de coagulação. Segundo os autores, o diagrama desenvolvido corresponde a uma situação particular do uso do diagrama de coagulação do sulfato de alumínio, pois as linhas que delimitam as regiões se alteram com as características da água.

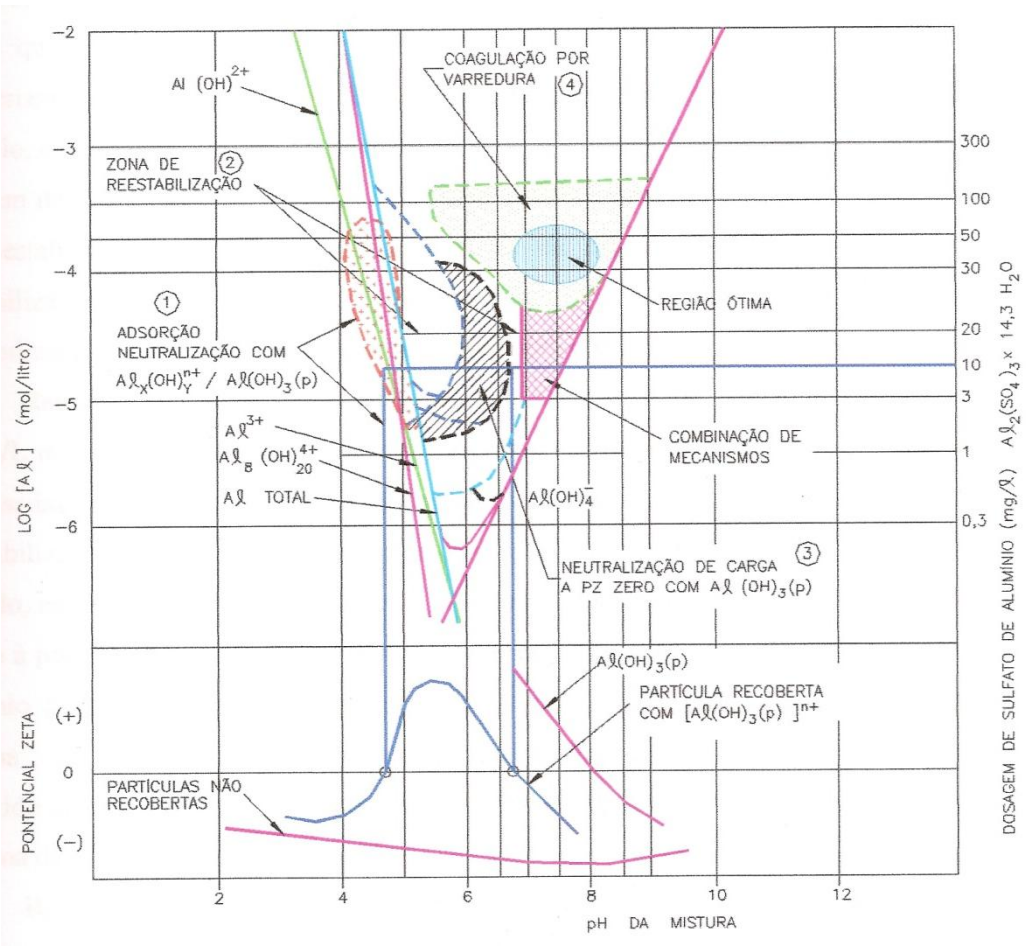

Figura 3.2 – Diagrama típico de coagulação com sulfato de alumínio e potencial zeta da água com turbidez alta em relação à cor verdadeira. Fonte: DANTAS, 2004

Dentre as quatro regiões mostradas no diagrama da Figura 3.3, delineadas pelo pH de coagulação e dosagem de coagulante, destaca-se a da coagulação na varredura (região 4) com pH normalmente entre 6,0 e 8,0, e com dosagens de sulfato de alumínio maiores que 30 mg/L. Esta região é relativamente ampla para uma mesma eficiência.

É importante esclarecer que não há dosagem de pH ótima de coagulação, tampouco pH de coagulação ótimo. Na verdade existe uma combinação de valores "dosagem de coagulação x pH de coagulação" apropriada para cada situação, levando em conta a necessidade de utilização de alcalinizante ou acidificante, os custos dos produtos químicos, a turbidez remanescente desejada, etc. Para seleção desta combinação, PAVANELLI (2001) e VOLTAN (2007) reforçam a importância de se

construir o diagrama de coagulação para cada água de estudo e, assim, definir as regiões que apresentarem maior remoção de impurezas (turbidez e cor, principalmente). Os autores também recomendam que, quando estes diagramas forem realizados para avaliar a remoção por sedimentação, é importante avaliar os parâmetros para, pelo menos, duas velocidades de sedimentação, de forma a se obter maior segurança na escolha do par de valores "dosagem de coagulação x pH de coagulação".

3.3 Produção de água sintética com características de mananciais superficiais

Para a escolha das tecnologias de tratamento adequadas para um manancial e obtenção dos parâmetros de projeto, visando remover os contaminantes envolvidos, é fundamental a realização a realização de estudos de tratabilidade em bancada ou escala piloto. Diante da crescente deterioração da qualidade da água dos mananciais e da introdução de microcontaminantes (defensivos agrícolas, estimuladores endócrinos, toxinas de algas, etc...), se faz necessária a realização de estudos cada vez mais complexos visando que englobem o comportamento a remoção dos mesmos

Os estudos de tratabilidade de águas naturais têm limitações, uma vez que necessita tempo de pesquisa e volume de água relativamente grandes. As principais limitações são:

- quando o volume total de água necessário para a realização da pesquisa é coletado de uma única vez, observa-se que a degradação natural da água altera consideravelmente a qualidade da mesma, sendo que, no final da pesquisa, a água poderá possuir características totalmente diferentes das iniciais, comprometendo os resultados obtidos (fator observado principalmente após 20 a 30 dias após a coleta); e

- quando são realizadas diversas coletadas, ao longo do desenvolvimento da pesquisa, as características das águas coletadas, mesmo sendo do mesmo manancial, não são as mesmas. Sabe-se que na água ocorrem alterações de qualidade sazonais e de acordo com a precipitação, uso e ocupação do solo da bacia, entre outros.

Visando contornar esta dificuldade, tem sido amplamente utilizada a preparação em laboratório de águas com características similares à mananciais superficiais, sendo que esta prática é freqüentemente utilizada para realização de pesquisas na Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) desde a década de 80. Observa-se na literatura o uso de águas sintéticas, preparadas em laboratório, principalmente para representação de água com turbidez elevada (PAVANELLI, 2001; DANTAS, 2004; VOLTAN, 2007, entre outros) e de água com cor elevada (CAMPOS, 2004; SLOBODA, 2007; SANTOS, 2009, entre outros).

A água sintética possui reprodutibilidade, de forma que é possível prepará-la diversas vezes, em diferentes épocas, com as mesmas características, esperando obter os mesmos resultados, o que é imprescindível para a realização de pesquisas. Entretanto, esta água representa indiretamente a água natural, uma vez que não é possível reproduzir totalmente parâmetros como: número e distribuição dos tamanhos das partículas; densidade de cargas negativas superficiais; características da matéria orgânica dissolvida, como quantidade de ácidos fúlvicos e húmicos e distribuição do tamanho molecular; entre outros.

3.3.1 Turbidez

Em sua maior parte, a turbidez é provocada por pela ação das chuvas, que, por meio de seus caminhos de escoamento, na superfície do solo, carreiam partículas de

areia e argila. As argilas são formadas basicamente por argilominerais compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, com certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos, matéria orgânica, partículas de quartzo, pirita, calcita e outros minerais residuais. Dentre as principais argilas tem-se a caulinita, montmorilonita, ilita e moscovita (PAVANELLI, 2001). Verifica-se que, para conferir turbidez a uma determinada água, a caulinita é frequentemente utilizada (PAVANELLI, 2001; DANTAS, 2004; VOLTAN, 2007; SANTOS, 2009; entre outros).

A morfologia da caulinita se apresenta sob o formato de plaquetas superpostas, sendo que em suas superfícies predominam uma camada recoberta por átomos de oxigênio e outra camada composta por grupos hidroxilas. Segundo VAN OLPHEN apud PAVANELLI (2001) – "Devido a esse aspecto e a substituições isomórficas no reticulo cristalino, essas faces assumem carga residual negativa (para pH>2). No entanto, nas faces menores, esse reticulado cristalino é interrompido, deixando uma deficiência de cargas negativas pela presença de íons positivos fortemente polarizantes.". Esta descrição pode ser visualizada pela Figura 3.3.

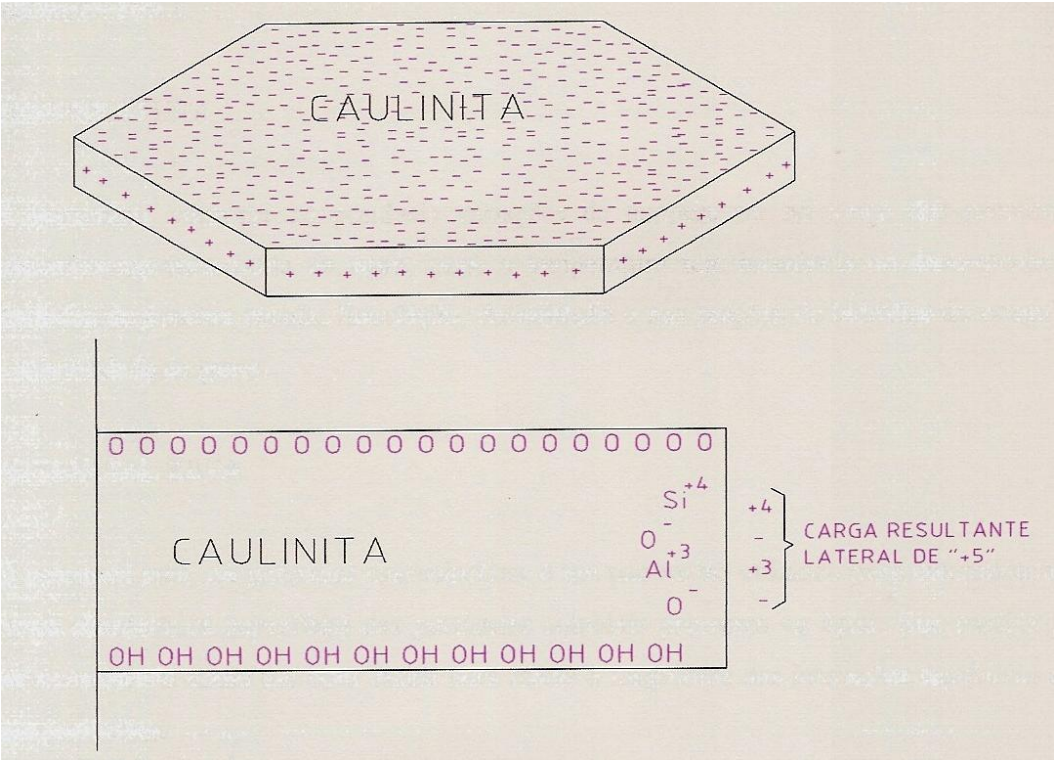

Figura 3.3 – Cargas superficiais da partícula de caulinita. Fonte: PAVANELLI, 2001

Uma limitação do uso da caulinita está relacionada com o tamanho e da distribuição de tamanho das partículas, que no caso deste produto comercial, encontra-se numa faixa fixa. Segundo DI BERNARDO & DANTAS (2005), águas que apresentam a mesma turbidez podem conter partículas de tamanhos diferentes e quantidades diferentes, concorrendo para condições de coagulação diferentes, o que não ocorre quando a turbidez de diferentes águas é conferida com a caulinita.

Uma forma mais representativa de conferir turbidez a água é através do uso de suspensão de argila. Porém, o uso de suspensão de argila é mais indicado para pesquisas nas quais se deseja representar um manancial superficial específico, um estudo de caso, pois o solo utilizado para preparo desta suspensão é coletado na bacia do manancial estudado, sendo uma fonte de material argiloso representativa somente do manancial em questão. O método de preparo desta suspensão e as considerações pertinentes podem ser encontrados no trabalho de KURODA (2002).

Apesar do uso da suspensão de argila ser mais representativo para conferir turbidez na representação de mananciais específicos, a necessidade de investigação das possíveis fontes de material argiloso, a determinação e a coleta de solo adequado para preparo da suspensão e a quantidade de suspensão necessária, podem inviabilizar o uso da suspensão em alguns trabalhos.

3.3.2 Matéria orgânica dissolvida (MOD)

A matéria orgânica natural presente em águas naturais pode ser subdividida em matéria orgânica dissolvida (MOD) e matéria orgânica particulada (MOP). A MOD é operacionalmente definida como a fração que atravessa o filtro de poros de 0,45 µm, e essa fração constitui a maior parte da matéria orgânica presente em águas naturais (aproximadamente 80%). A MOD presente em águas naturais possui vários compostos orgânicos como, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, polímeros e substâncias húmicas (SH), sendo que a maior parte está na forma de SH, as quais correspondem cerca de 50 a 70 % da MOD (AIKEN, 1985).

As SH podem ser classificadas como substâncias orgânicas biogênicas, polieletrofílicas com propriedades similares às de biocolóides, de coloração escura, de natureza heterogênea, elevada massa molecular, estrutura complexa e indefinida (STEVENSON, 1982).

As SH são também citadas por EDZWALD (1987) como macromoléculas ácidas, amorfas, predominantemente aromáticas e quimicamente complexas, consistindo em uma mistura complexa de compostos orgânicos naturais. Presentes nos solos, turfas, sedimentos e águas, essas substâncias formam-se por reações químicas e bioquímicas de degradação e transformação de restos de plantas e animais e pela atividade de síntese de micro organismos. O principal processo é a oxidação de substratos hidrolisados

monoméricos, para conduzir a polímeros macromoleculares de cor mais ou menos escura e massa molecular elevada (ROCHA & ROSA, 2003).

Quando presentes em altas concentrações, as SH são responsáveis pela coloração castanha natural de corpos d'água. A cor pode variar de um castanho claro amarelado ao preto, dependendo do estágio de decomposição do material, da composição e da concentração (IHSS, 2007). A cor observada é devido à absorbância da luz por essas substâncias (EDZWALD, 1987).

De acordo com a Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, as substâncias húmicas aquáticas (SHA) são compostas por ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF); enquanto as SH extraídas de solo turfoso (SHT) apresentam, além desses dois ácidos, humina em sua composição.

Além dessa diferença, as parcelas de AH e AF que compõem as SHA e as SHT diferem. Enquanto as SHT são formadas principalmente por AH (CAMPOS, 2004), as SHA são formadas principalmente por AF (SLOBODA, 2007), sendo que os AF contribuem com 90% das SH dissolvidas nas águas naturais e os 10 % restantes consistem de AH (MALCOLM, 1985).

Os AH e os AF são compostos similares, porém, há algumas diferenças entre eles. Os AH possuem um conteúdo maior de carbonos aromáticos, estrutura mais condensada, maior massa molar (podendo atingir centenas de milhares de Daltons) e menor teor de oxigênio que os AF. Essas diferenças acarretam diferenças significativas no tratamento de águas com mesma coloração, mas com SH com propriedades distintas (DANTAS et al, 2007), pois os AF permanecem estáveis em solução pela repulsão de cargas negativas, devido à dissociação dos compostos oxigenados, requerendo maior concentração de coagulante (cargas positivas) para que ocorra a desestabilização; enquanto os AH, por apresentarem uma menor concentração de grupos oxigenados,

possuem maior força de atração entre moléculas, formando desta forma agregados maiores.

3.3.2.1 Remoção de MOD

Vários métodos podem ser utilizados para remoção de SH em processos de tratamento de água, como a coagulação, oxidação, adsorção em carvão ativado e filtração em membrana. A escolha mais adequada da técnica depende de vários fatores como a natureza das SH, temperatura, custos e mão de obra disponível (BENINI, 2003).

Por apresentarem grandes moléculas, as SH em água podem ser separadas através de membranas filtrantes (ODEGAARD et al., 1999). As cargas negativas permitem a separação através da troca iônica e adsorção em carvão ativado ou óxidos metálicos, sendo que a adsorção das SH diminui com o aumento do pH (O'MÉLIA et al., 1999). Ainda podem ser oxidadas por ozônio, peróxido de hidrogênio e cloro embora apresentem riscos sanitários pela formação de subprodutos indesejados.

Para a escolha do processo de remoção deve-se considerar que as SH são polieletrólitos aniônicos e o grau de ionização depende do pH da solução em que se encontram (NARKIS & REBHUN, 1977). Apresentam características semelhantes aos colóides, o que permite serem removidas por meio de coagulação seguida da separação dos flocos formados, seja por sedimentação ou flotação. A coagulação é o processo mais utilizado e um dos mais econômicos (RATNAWEERA et al., 1999).

Durante o processo de coagulação usando sais de ferro ou de alumínio, as SH carregadas negativamente podem interagir com espécies hidrolisadas positivas do metal, formando complexos insolúveis na forma de humatos ou fulvatos (mecanismo de neutralização de cargas) ou podem ser adsorvidas no precipitado de hidróxido de ferro ou alumínio (mecanismo de varredura) JONHSON & AMIRTHARAJAH (1983).

Na coagulação de SH com o sulfato de alumínio tem sido creditada a ocorrência destes mecanismos em função do pH de coagulação. Na faixa de pH de 6,0 a 8,0, região em que há predominância do precipitado de alumínio, a remoção ocorre no mecanismo de varredura, enquanto que na faixa de pH de 4,0 a 5,5, tem sido assumido que as SH sejam removidas por neutralização de cargas. Porém, ARMITHARAJAH & MILLS (1982) afirmam que as condições de coagulação mudam de acordo com as características da água, sendo fundamental a construção do diagrama de coagulação para cada água de estudo.

PAVANELLI (2001), CAMPOS (2004) e CONSTANTINO (2008), realizaram estudos de remoção de diferentes SH dissolvidas na água por meio de coagulação, floculação e sedimentação. Os trabalhos foram realizados com água de estudo com cor verdadeira devido a SH dissolvida de 100 uH, sendo que PAVANELLI (2001) utilizou ácido húmico sintético (AHS), CAMPOS (2004) utilizou SHT e CONSTANTINO (2008) utilizou SHA. Nas Figuras 3.4 a 3.6 são apresentados os diagramas de coagulação, para remoção por sedimentação, obtidos pelos autores como uso de sulfato de alumínio como coagulante.

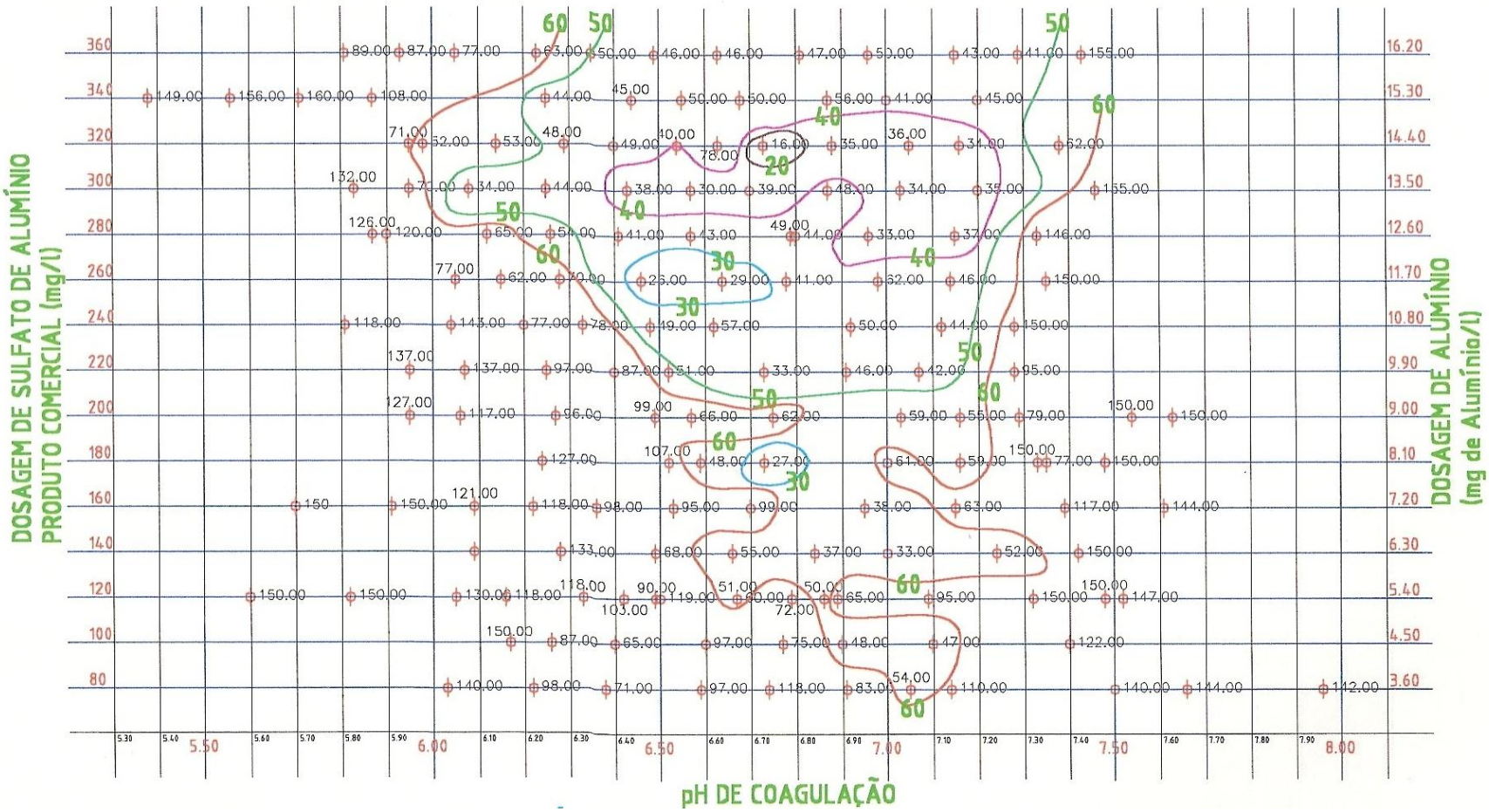

Figura 3.4 – Diagrama de coagulação com cor aparente em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação (Vs = 2,0 cm/min).
Fonte: PAVANELLI, 2001

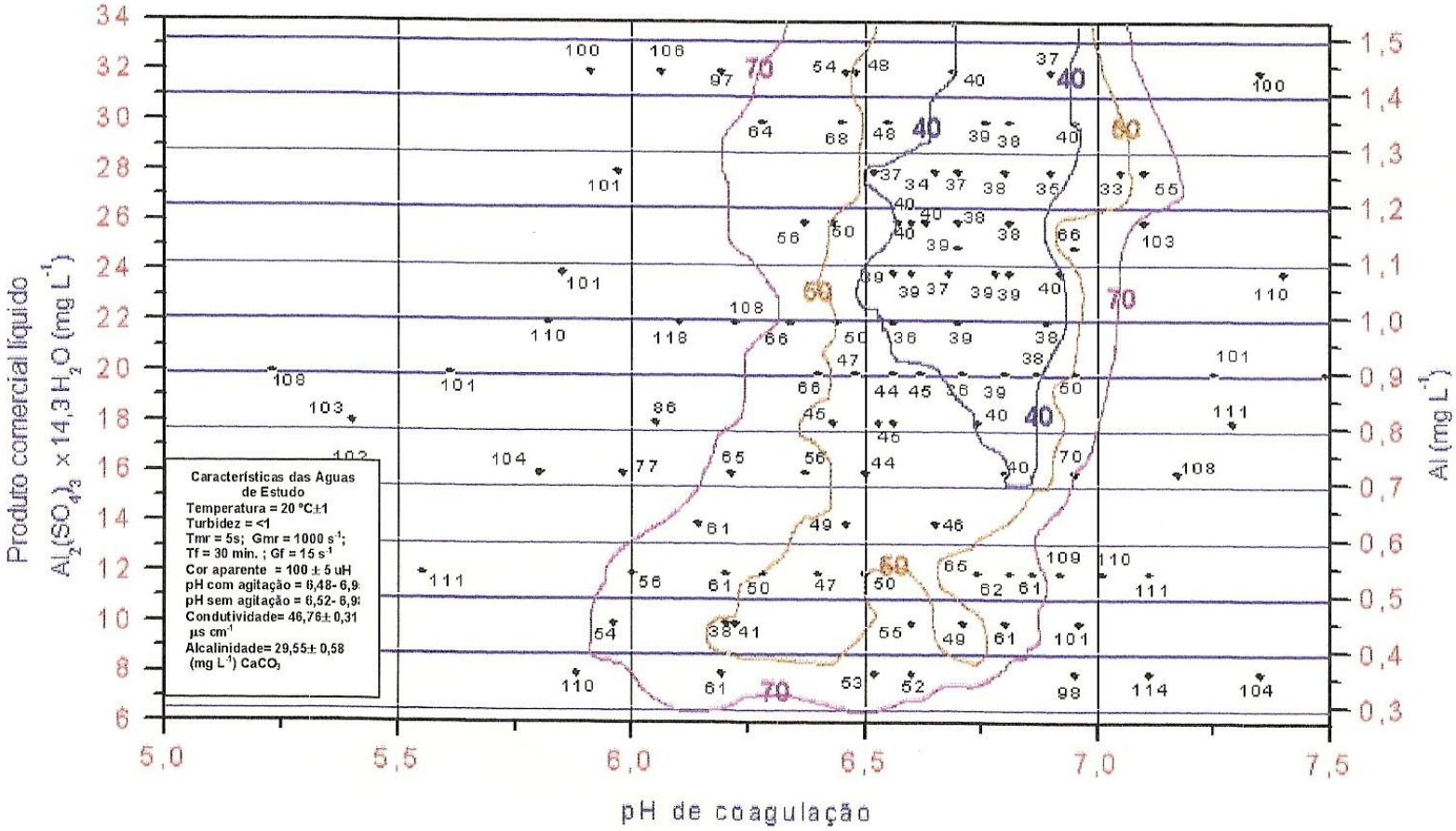

Figura 3.5 – Diagrama de coagulação com cor aparente em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação (Vs = 1,5 cm/min).
Fonte: CAMPOS, 2004

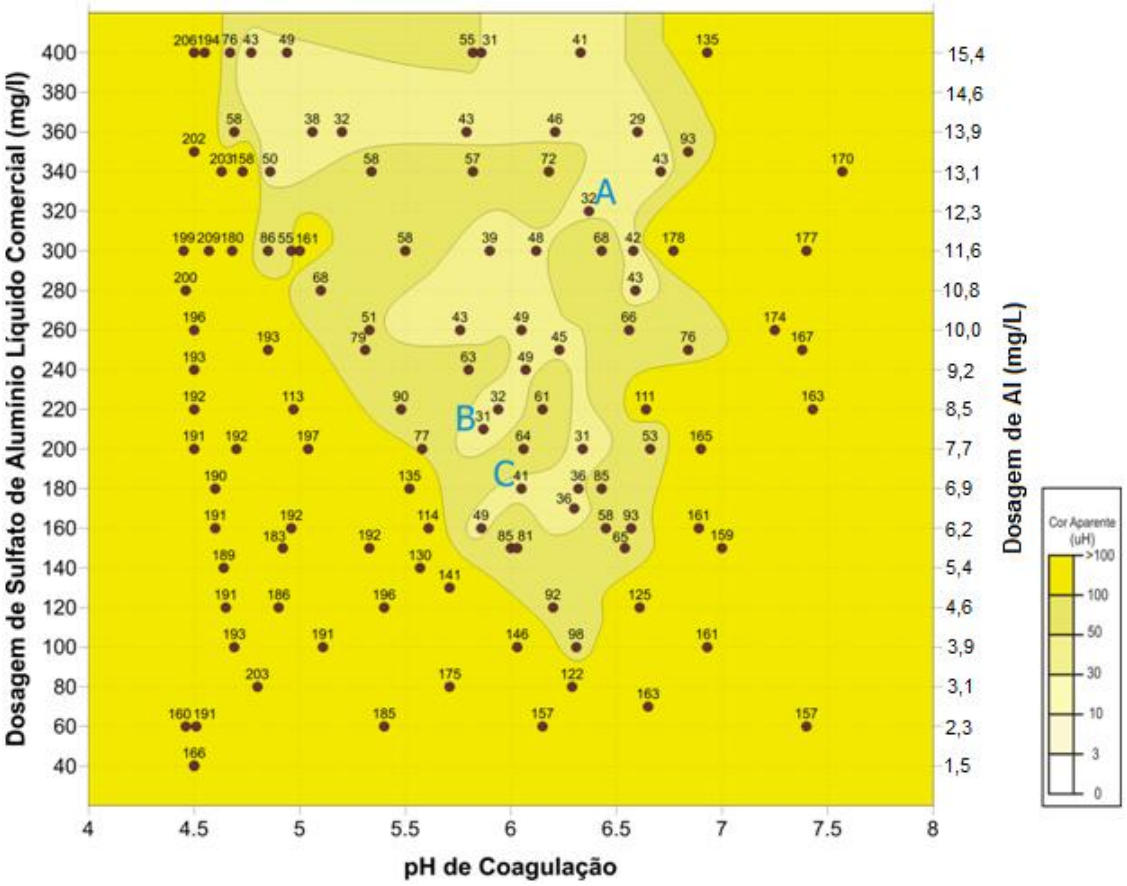

Figura 3.6 - Diagrama de coagulação com cor aparente em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação (Vs = 1,5 cm/min). Fonte: adaptado de CONSTANTINO, 2008

Ressalta-se que, apesar dos autores terem utilizado o produto comercial líquido do mesmo coagulante, as características dos produtos comerciais não são iguais. Sendo assim, visando evitar erros de comparação, foi feito o cálculo para determinação da dosagem em termos de alumínio do diagrama de CONSTANTINO (2008), e foram comparadas as dosagens utilizadas de coagulante em de dosagem de alumínio.

Comparando-se os diagramas de coagulação obtidos nos trabalhos de PAVANELLI (2001), CAMPOS (2004) e CONSTANTINO (2008), verifica-se que o uso de diferentes SH, para conferir o mesmo valor de cor à água, concorre para diferentes condições de coagulação.

Na Tabela 3.1 é apresentado um resumo das condições de coagulação das três águas que resultaram cor aparente menor que 50 uH (região de maior remoção obtida por CONSTANTINO, 2008).

Tabela 3.1 – Resumo das condições de coagulação da região de cor aparente menor que 50 uH

	Faixa de pH	**Dosagens de sulfato de alumínio em termos de alumínio (mg/L)**	**Velocidade de Sedimentação (cm/min)**
Água com Ácido Húmico Sintético (Pavanelli, 2001)	6,2 a 7,3	9,9 – 16,2*	2
Água com SHT (CAMPOS, 2004)	6,4 a 7,1	0,7 – 1,5*	1,5
Água com SHA (CONSTANTINO, 2008)	4,7 a 6,7	6,2 – 15,4*	1,5

*dosagem máxima estudada

Observa-se nas Figuras 3.4 a 3.6 e na Tabela 3.1 que para valores de cor aparente remanescente inferiores a 50 uH, a água preparada com SHA necessitou dosagens menores de coagulante, em termos de alumínio, que a água preparada com AHS e dosagens muito maiores que a água preparada com SHT. O menor valor de dosagem de coagulante, que resultou cor aparente menor que 50 uH, para a água preparada com SHA foi cerca de 8 vezes maior obtido para a água preparada com SHT e cerca de um terço menor que o obtido para a água com AHS. As diferenças observadas nas dosagens, provavelmente estão relacionadas com a composição química dos compostos utilizados, tamanho das moléculas e densidade de cargas negativas superficiais.

É importante ressaltar que PAVANELLI (2001) estudou uma velocidade de sedimentação de 2,0 cm/min, enquanto CAMPOS (2004) e CONSTANTINO (2008) utilizaram velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min. Sendo assim, talvez fossem

obtidos valores de cor aparente remanescente menor que 50 uH para menores dosagens de coagulante.

Observa-se, ainda, que as faixas de pH nas quais foram obtidos valores de cor aparente remanescente menores que 50 uH foram semelhantes para a água preparada com AHS e para a água preparada com SHT, com valores de 6,2 a 7,3 e de 6,4 a 7,1, respectivamente. Já para a água preparada com SHA, tal eficiência de remoção ocorreu em uma faixa de pH mais baixa, com valores de 4,7 a 6,7.

Além das diferenças observadas com relação à dosagem de coagulante e pH de coagulação, verificou-se a abrangência da região de eficiência de interesse, ou seja, o número de pontos com valores de cor aparente remanescente menores que 50 uH. As águas que apresentaram região de eficiência com maior abrangência foram: a preparada com AHS e a preparada com SHT, porém enquanto a água preparada com SHT não apresentou valores de cor aparente menores que 30 uH, a preparada com AHS apresentou resultados de cor aparente com até 11 uH. A água preparada com SHA, além de apresentar região com pouca abrangência, com exceção da dosagem de 13,9 mg/L de alumínio, também não alcançou resultados de cor aparente remanescente menores que 30 uH.

As condições de coagulação de águas com SH além de resultarem diferentes para diferentes tipo de SH utilizadas, CAMPOS (2004) e SLOBODA (2007) verificaram que diferentes massas molares de tais substâncias também resultam diferentes condições de coagulação.

Neste trabalho, devido às diferenças de composição e com relação às condições de coagulação, visando obter uma condição de coagulação mais próxima da observada em águas naturais, optou-se pelo uso das frações de ácidos hidrofóbicos e de ácidos

transfílicos de MOD, extraídas de uma água natural com cor elevada, ao invés do uso de AHS, de SHT e de SHA (somente ácidos hidrofóbicos – AH e AF).

3.3.2.2 Extração de MOD

Vários métodos de extração de SHA são empregados, sendo os principais: liofilização, precipitação, ultrafiltração, extração com solventes e adsorção (AIKEN, 1985; BURBA et al., 1995; ASTER et al., 1996). Na Tabela 3.2 são apresentados os principais métodos de extração utilizados, suas vantagens e desvantagens.

Tabela 3.2 – Métodos de extração de SHA mais utilizados (ROCHA; ROSA, 2003; CHOW et al., 2005)

MÉTODO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Liofilização	- Método brando; - Alto fator de concentração.	- Solutos são concentrados, menos os voláteis.
Precipitação	- Eficaz para águas com alto teor de COD.	- Ineficiente para grandes volumes de amostra.
Ultrafiltração	- Fracionamento dos solutos por tamanho molecular; - Grandes volumes de amostra.	- Interação com a membrana; - Entupimento da membrana.
Extração com Solventes	- Exclusão de sais inorgânicos.	- Método lento; Interações irreversíveis amostra/solvente.
Resinas XAD (adsorção)	- Alto fator de concentração; - Maior capacidade de sorção; - Fácil eluição.	- Uso de ácidos e bases fortes alteram levemente as características da MOD, podendo ser irreversíveis; - Aumenta a polaridade da MOD; - Degradação oxidativa; - Contaminações da amostra proveniente da resina; - Necessário grande volume de amostra de água bruta.

Fonte: SLOBODA, 2007.

A extração das SHA utilizando o método em coluna empacotada com resina XAD não-iônicas macroporosas de éster acrílico é atualmente recomendada pela *International Humic Substances Society* (IHSS).

Na literatura, são encontrados diversos trabalhos desenvolvidos com extrato de SHA extraído da água do rio Itapanháu (SLOBODA, 2007; DANTAS et al., 2007; CONSTANTINO, 2008; SANTOS, 2009; entre outros), devido aos seu elevado teor de matéria orgânica. No trabalho desenvolvido por SANTOS (2009), foi realizada a caracterização da MOD, fracionando-se as parcelas que a compõe e definindo a porcentagem que cada parcela representa.

Para fracionamento da MOD, SANTOS (2009) utilizou dois litros de água do rio Itapanhaú e resina XAD, conforme recomendado pela IHSS e apresentado do esquema da Figura 3.7. A seguir são descritos os passos utilizados pela autora:

a. Acidificação da água do rio Itapanhaú a pH de 2,0 e filtração em membrana com 0,45 µm de abertura;
b. Percolação da água acidificada e filtrada em resina macroporosa XAD-8, para adsorção da fração hidrofóbica da MOD;
c. Percolação do efluente da resina macroporosa XAD-8 em resina XAD-4 para adsorção da fração transfílica da MOD;
d. Medição do volume total da fração hidrofílica (HPI) da MOD presente no efluente da resina macroporosa XAD-4. Amostra identificada como HPI;
e. Eluição da resina XAD-8 com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L para obtenção da fração hidrofóbica ácida (HPOA), sendo o extrato eluído neutralizado com ácido clorídrico 0,1 mol/L e passado por resina de troca catiônica fortemente ácida para remoção de sais que prejudicariam a leitura do carbono orgânico. Amostra final identificada como HPOA;
f. Extração da fração hidrofóbica neutra (HPON) da resina XAD-8 desempacotada, previamente lavada com água deionizada. A resina desempacotada foi colocada em cartuchos e introduzida no extrator Soxhlet.

Para a extração foi utilizada solução de acetonitrila 75 % (v/v) e temperatura próxima de 50 °C. O processo de extração durou 48 horas e o extrato obtido através deste processo foi colocado no rotaevaporador, a uma temperatura de 90 °C e sob vácuo, para remoção de acetonitrila, sendo o extrato secado até quase secar, reidratado com água deionizada e colocado novamente no rotaevaporador. A amostra final foi identificada como HPON;

g. Eluição da resina XAD-4 com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L para obtenção da fração transfílica ácida (TPHA); e sendo o extrato eluído neutralizados com ácido clorídrico 0,1 mol/L e passados por resina de troca catiônica fortemente ácida para remoção de sais que prejudicariam a leitura do carbono orgânico. Amostra final identificada como TPHA;

h. Extração da fração transfílica neutra (TPHN) da resina XAD-4 desempacotada, previamente lavada com água deionizada. A extração da fração transfílica neutra (TPHN) da resina XAD-4, foi efetuada através do mesmo processo utilizado para extração da fração hidrofóbica neutra (HPON) da resina XAD-8. A amostra final foi identificada como TPHN.

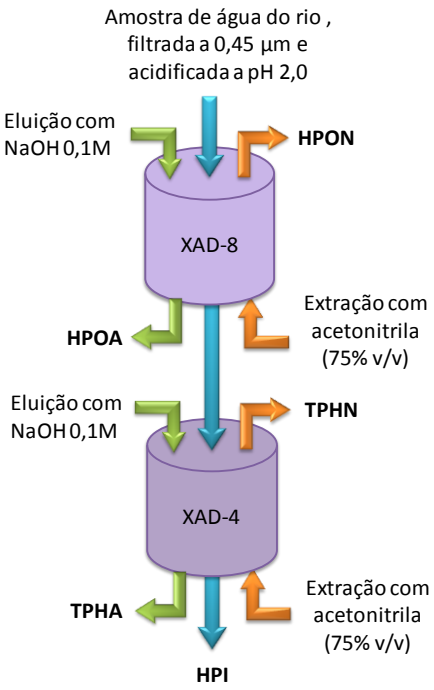

Figura 3.7 - Esquema de Fracionamento de MOD. Fonte: SANTOS, 2009

Na Figura 3.8 é apresentado o gráfico com os resultados da caracterização da MOD da água do rio Itapanhaú, ou seja, com as frações que a compõem e a porcentagem que cada fração corresponde da MOD. Nota-se, na Figura 3.8 que a maior proporção de MOD da água do rio Itapanhaú é representada pela fração ácida hidrofóbica (HPOA).

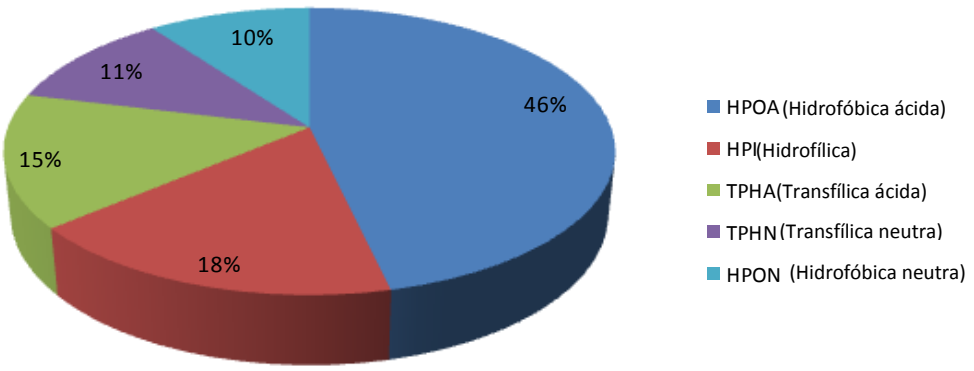

Figura 3.8 - Quantificação das frações da MOD do rio Itapanhaú. Fonte: adaptado de SANTOS, 2009

Visando obter a maior parcela de ácidos húmicos e fúlvicos presentes na água natural, recomenda-se a utilização da extração em resinas XAD-8 (responsável pelos ácidos hidrofóbicos) seguida da resina XAD-4 (tranfílicos). Sendo assim, o extrato obtido através da eluição das resinas contém ácidos húmicos e fúlvicos hidrofóbicos (aproximadamente 46% do total) e transfilicos (aproximadamente 15% do total), contendo aproximadamente 61% do total da MOD.

Para extração das parcelas hidrofóbica e transfilica ácidas de MOD neste trabalho, utilizou-se o mesmo método de SANTOS (2009), que se baseou nos métodos utilizados por SLOBODA (2007) e DANTAS et al (2007), nas recomendações da literatura e nas recomendações do IHSS de extração de SHA.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capitulo são apresentados os materiais, os equipamentos e a metodologia utilizados para a realização do trabalho.

4.1 Materiais

Foi utilizado sulfato de alumínio líquido comercial $Al_2(SO_4)_3$ x 14,3 H_2O , com 50 % de Al_2O_3, como coagulante, preparando-se solução com concentração final de 20 mg/L do produto comercial. Para correção do pH de coagulação, foram utilizadas soluções de ácido clorídrico HCl a 0,1 N e de hidróxido de sódio NaOH com concentração de 0,4 $mol.L^{-1}$. As soluções foram preparadas semanalmente, com água deionizada.

Para conferir turbidez à água de estudo preparada, foi utilizada caulinita, com nome comercial de Caulin Micronizado, em pó, de cor branca, isento de carbonatos. Na Tabela 4.1 são apresentadas as principais características deste produto.

Tabela 4.1 – Características físicas e composição do Caulim Micronizado

Propriedades Físicas	
Peso específico (g/cm³)	2,60 ± 0,05
Densidade aparente solta (g/cm³)	0,47 ± 0,02
Densidade aparente compacta (g/cm³)	0,57 ± 0,02
pH (solução 5 %)	7,70 ± 1,00
Composição	**Porcentagem expressa em dióxidos**
SiO_2 (dióxido de silício)	47,3
Al_2O_3 (óxido de alumínio)	36,3
Fe_2O_3 (oxido de ferro)	0,63
TiO_2 (dióxido de titânio)	0,51
CaO (óxido de cálcio)	< 0,05
MgO (oxido de magnésio)	< 0,10
MnO (oxido de manganês)	< 0,01
Na_2O (oxido de sódio)	0,52
K_2O (oxido de potássio)	9,3

Fonte: CIA COMERCIAL PROMINÉRIOS (2002)

Os equipamentos utilizados para a execução dos ensaios e para medição dos parâmetros monitorados, estão descritos a seguir:

- Potenciômetro modelo 420A da marca ORION com eletrodo combinado para medição de pH;
- Turbidímetro modelo 2100P da marca HACH e cubeta para medição da turbidez;
- Espectofotômetro de leitura digital, modelo DR4000 da marca HACH, com duas cubetas para medição da cor aparente e da cor verdadeira;
- Reatores de bancada, jarteste, da marca NOVA ÉTICA, com seis jarros com capacidade de 2 L cada, provido de eixos com paletas e rotações de variação programável entre 20 e 600 rpm;
- Kit de filtros de laboratório de areia (FLAs): kit composto por seis filtros de acrílico preenchidos com 15 cm de areia e suporte para acoplamento no jarteste; no trabalho em questão foi utilizada a areia com grãos entre 0,30 e 0,42 mmv;
- Equipamentos diversos: cronômetro digital, termômetro de bulbo, balança eletrônica da marca METTLER, vidrarias variadas e copos descartáveis com volume de 50 mL para efetuar coletas.

Na Figura 4.1 são mostrados alguns dos equipamentos utilizados nos ensaios em bancada e na Figura 4.2 é mostrado o equipamento jarteste com o kit de FLAs acoplado.

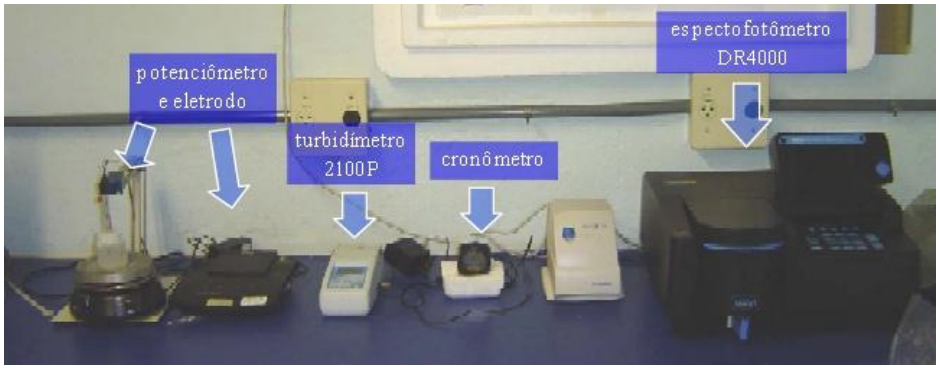

Figura 4.1 - Fotografia dos equipamentos utilizados nos ensaios de bancada. Fonte: VOLTAN, 2007

Figura 4.2 - Fotografia do kit de Filtros de Laboratório com Meio Filtrante de Areia (FLAs) acoplados ao Jarteste

4.2 Metodologia

O trabalho foi realizado com duas águas de estudo: a água bruta coletada do rio Pardo e a água sintética preparada em laboratório com características similares às desta. Foi utilizado um único coagulante, o sulfato de alumínio líquido comercial. Os procedimentos foram agrupados em 3 fases, com duas etapas em cada, descritas a seguir

e ilustradas pelo fluxograma apresentado na Figura 4.3. Ressalta-se que todos os ensaios foram realizados em reatores estáticos, no equipamento de jarteste.

Fase 1: Construção do diagrama de coagulação da água do rio Pardo

- Etapa 1.1: Coleta e caracterização da água do rio Pardo (item 4.2.1).
- Etapa 1.2: Ensaios coagulação, floculação e sedimentação para determinação da dosagem de coagulante e do pH de coagulação adequados para o tratamento em ciclo completo desta água (itens 4.2.3 e 4.2.3.1).

Fase 2: Construção do diagrama de coagulação da água sintética

- Etapa 2.1: Preparo e caracterização de uma água em laboratório com propriedades similares às da água do rio Pardo (item 4.2.2).
- Etapa 2.2: Ensaios coagulação, floculação e sedimentação para determinação da dosagem de coagulante e do pH de coagulação adequados para o tratamento em ciclo completo desta água (itens 4.2.3 e 4.2.3.1).

Fase 3: Simulação do ciclo completo (coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia) em bancada para comparação do tratamento das duas águas estudadas

- Etapa 3.1: Ensaios de simulação do tratamento em ciclo completo da água do rio Pardo, com dosagem de coagulante e do pH de coagulação determinados através na Fase 1 (itens 4.2.3 e 4.2.3.2).
- Etapa 3.2: Ensaios de simulação do tratamento em ciclo completo da água sintética, com dosagem de coagulante e do pH de coagulação determinados na Fase 2 (itens 4.2.3 e 4.2.3.2).

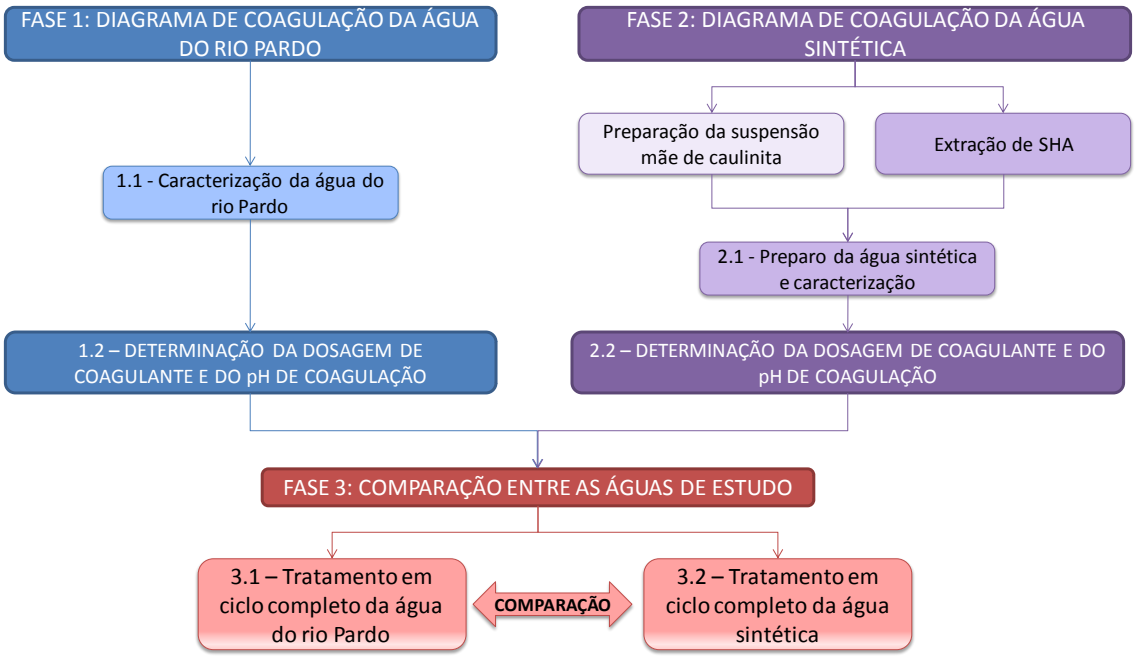

Figura 4.3 – Fluxograma dos procedimentos realizados

Os ensaios das Etapas 1.2 e 2.2 foram realizados seguindo mesma metodologia de execução, assim como os ensaios das etapas 3.1 e 3.2.

4.2.1 Coleta e caracterização da água do rio Pardo

O rio Pardo nasce no município mineiro de Itapiúna, localizado na região centro-sul de Minas Gerais. Em território mineiro, percorre cerca de 100 km, passando pelos municípios de Caldas, Botelhos, Bandeira do Sul e Poços de Caldas. Em terras paulistas percorre cerca de 450 km, adentrando no Estado de São Paulo pelo município de Caconde, passando por importantes municípios como São José do Rio Pardo, Mococa, Ribeirão Preto, Sertãozinho e Barretos, e desaguando no Rio Grande, no município de Colômbia. Possui área de drenagem de 35.414 km^2, sendo que 17.400 km^2 pertencem ao seu principal afluente, o rio Mogi-Guaçu. A Bacia Hidrográfica do Rio Pardo abrange diretamente 39 cidades, sendo 9 em Minas Gerais e 30 em São Paulo (CETESB, 1994).

O rio Pardo enquadra-se na Classe 2, segundo consta no Decreto nº 10.755, de 22 de novembro de 1977, que dispõem sobre o enquadramento (CONAMA nº 357, Art. 2º, inciso

XX – enquadramento: estabelecimento de uma meta ou objetivo de qualidade da água (classe) a ser, obrigatoriamente, alcançado ou mantido em um segmento de corpo de água, de acordo com os usos preponderantes pretendidos, ao longo do tempo) dos corpos d'água receptores na classificação prevista no Regulamento da Lei nº 997, de 22 de maio de 1976, aprovado pelo Decreto Estadual nº 8.468, de 08 de setembro de 1976.

Segundo FALEIROS (2008), no município de Barretos, localizado no nordeste do estado de São Paulo, existe um grande interesse em captar a água do rio Pardo para o abastecimento público. Importantes municípios, como Ribeirão Preto, podem futuramente passar a apresentar o mesmo interesse, uma vez que praticamente 100% de sua população (aproximadamente 540 mil habitantes) consomem água subterrânea proveniente do Aqüífero Guarani, e a crescente demanda tem causado preocupação ao Departamento de Água e Esgoto do município (DAERP), pelo rebaixamento do nível estático e dinâmico do aqüífero.

Devido a este interesse no uso do rio Pardo como fonte de abastecimento e ao comprometimento da qualidade da água deste manancial pelo lançamento de esgotos, sendo que nem todo esgoto lançado no rio recebe tratamento adequado, como o que ocorre em Ribeirão Preto, onde parte do esgoto não é encaminhado para a estação de tratamento de esgotos (BONÁDIO, 2005), e pela contaminação com agrotóxicos utilizados nas plantações de cana de açúcar por passar pelo maior pólo sucroalcooleiro do mundo (PASCHOALATO et al, 2009), é necessário um estudo criterioso da remoção de contaminantes para utilização deste manancial como fonte de abastecimento

No Estado de São Paulo o rio Pardo é dividido em duas Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos(UGRHIs) pela Lei nº 9034/94, UGRHI 04-Pardo e UGRHI 12-Baixo Pardo/Grande.

A UGRHI 4 situa-se na porção norte do Estado de São Paulo, sendo composta por 23 municípios; possui área de drenagem de aproximadamente 8.818 km2, sendo constituída

pelo rio Pardo, desde sua nascente até a foz do rio Mogi-Guaçu, com 240 km de extensão. O uso do solo é urbano-industrial e agrícola. Existe uma expressiva presença de culturas temporárias como cana-de-açúcar (329.924 ha), além de pastagens (261.999 ha) e fruticultura (83.611 ha). A água é usada para abastecimento público e industrial, afastamento de efluentes domésticos e industriais e irrigação de plantações. Os principais tipos de indústrias presentes no perímetro da UGRHI 4 são de extração e refino de óleos vegetais, papel e celulose e usinas de açúcar e álcool.

A UGRHI 12 é composta por 12 municípios, possui área de drenagem de aproximadamente 7.249 km2, sendo constituída pelo rio Pardo, desde a foz do rio Mogi-Guaçu até a foz no Rio Grande (120 km) e Rio Grande, desde a Usina Porto Colômbia até a usina de Marimbondo (140 km). Quanto ao uso do solo, além dos núcleos urbanos dos municípios, há atividade rural bastante expressiva. Caracteriza-se pela presença de culturas temporárias com predomínio de cana-de-açúcar (392.441 ha). As pastagens (157.222 ha) e a fruticultura (97.171 ha) também são significativas. A água é usada para abastecimento público e industrial, afastamento de efluentes domésticos e industriais e irrigação de plantações. As principais indústrias presentes no perímetro desta UGRHI são alimentícias além de usinas de açúcar e álcool.

Para realização da pesquisa, no dia 10 de fevereiro de 2010, foi coletada água do rio Pardo em um ponto localizado no bairro Piripau, no município de Ribeirão Preto. O ponto foi escolhido por indicação do DAERP (Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto), tendo em vista que este local poderá ser utilizado futuramente como captação para uma ETA do município, uma vez que está localizado à montante da estação de tratamento de esgoto (ETE).

A água do rio Pardo foi coletada no período de chuvas, sendo representativa deste período conforme valores de turbidez e cor verdadeira verificados para este manancial por BONÁDIO (2005), FALEIROS (2008) e ROSA (2008).

Figura 4.4 - Rio Pardo na região de Ribeirão Preto

A água coletada neste manancial foi armazenada em reservatório de 1500L de capacidade e foi caracterizada, de modo que fossem determinados os principais parâmetros físico-químicos e os principais metais presentes.

4.2.2 Preparo e caracterização da água sintética

A água sintética foi preparada a partir da água do poço profundo da EESC-USP. Para conferir cor verdadeira a essa água foi adicionado extrato de MOD composto pelas parcelas hidrofóbica e transfílica ácidas filtrado em membrana de 0,45 µm, de modo que a cor verdadeira final resultasse em torno de 20 uH (cor verdadeira da água coletada do rio Pardo); e para conferir turbidez foi empregado o sobrenadante da suspensão-mãe de caulinita, de modo que a turbidez final resultasse em torno de 70 uT (turbidez da água coletada do rio Pardo).

A água sintética foi caracterizada para comparação com a água do rio Pardo e verificação da representatividade da mesma. Foram determinados, na caracterização, os principais parâmetros físico-químicos e os principais metais presentes.

4.2.2.1 Suspensão-mãe de caulinita

A suspensão-mãe de argila foi preparada conforme a metodologia proposta por DANTAS (2004), misturando 1000 gramas de caulinita a 50 litros de água deionizada e agitando por 2 horas. Após 10 horas de repouso, o sobrenadante foi coletado da suspensão-mãe e armazenado em recipientes adequados. Segundo CAMPOS (1980), este preparo tem a finalidade de reduzir os erros na preparação das amostras e também remover as partículas de argila (caulinita) de maior tamanho.

4.2.2.2 Extrato de substâncias húmicas aquáticas (SHA)

- Coleta e caracterização da água do rio Itapanhaú

O Rio Itapanháu pertence ao Parque Estadual da Serra do Mar, localizado no 11º Grupo de Unidades de Gerenciamento de Recurso Hídricos (UGRHIs), sétima UGRHI-Baixada Santista, município de Bertioga-SP. Devido ao seu elevado teor de matéria orgânica dissolvida, principalmente de SHA, este manancial vem sendo estudado em outras instituições (UNESP/Araraquara, IQSC/USP e UNAERP).

Durante a pesquisa foi realizada uma coleta de água no Rio Itapanhaú, com total de 8.000 L de água bruta coletada, com a finalidade de se obter um extrato com as parcelas hidrofóbica e transfílica ácida da MOD, pois este apresenta um elevado teor de matéria orgânica dissolvida.

Figura 4.5 - Rio Itapanháu

Na ocasião da coleta, realizada dia 20/10/2009, a água apresentava cor verdadeira de 298 uH, turbidez de 5,20 uT, carbono orgânico dissolvido de 14,3 mg/L e pH de 5,52.

- Extração das parcelas hidrofóbica e transfílica ácidas da MOD

A extração das parcelas hidrofóbica e tranfílica ácidas da MOD foi realizada através do método de adsorção em resinas macroporosa não iônica de éster acrílico (XAD 4 e XAD 8), indicado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, desenvolvido por Thurman e Malcom (1981). Foram montadas duas instalações de extração, conforme fotografia da Figura 4.6.

Figura 4.6 - Fotografia das instalações de extração

Na extração, a água que contém grande quantidade de substâncias húmicas foi percolada através da resina macroporosa XAD-8, a fim de reter, adsorver, os ácidos húmicos e fúlvicos hidrofóbicos e, em seguida, na resina XAD-4, para os ácidos transfilicos. Assim, o extrato formado representa mais de 50 % da MOD deste rio, conforme apresentado no trabalho de SANTOS (2009).

Durante a extração foi monitorada a absorbância a 254 nm da água clarificada e a vazão de entrada, fixada em 25 mL/min (valor dentro da faixa recomendada no

manual das resinas). Cada ciclo de extração durava, em média, 48 horas e permitia a percolação de aproximadamente 20 litros de água bruta.

Os compostos adsorvidos nas duas resinas foram eluídos empregando-se solução de hidróxido de sódio na concentração de 0,10 mol/L, com vazão aproximadamente 5,0 mL/min, e o percolado, líquido de cor escura altamente básico – pH da ordem de 13, foi denominado extrato de MOD composto pelas parcelas hidrofóbica e transfílica ácidas. O extrato foi armazenado em recipiente plástico, a 4º C. A Figura 4.7 apresenta a fotografia comparativa do extrato após eluição com a água bruta coletada no rio Itapanhaú.

Figura 4.7 - Água bruta do rio Itapanhaú e extrato após eluição

Após a eluição, era feita a regeneração da resina: lavagem com água deionizada; lavagem com metanol e lavagem com água deionizada para remoção do metanol.

Foi ajustado o pH do extrato de SHA extraído da coluna, para o pH da água de estudo, com ácido clorídrico (que reagindo com NaOH formou água e NaCl). Em seguida foi submetido à diálise, com o intuito de remover o sal formado. Para tanto, o extrato de SHA foi envolto por sacos de folha de celofane com alta porosidade e mergulhado em água corrente, proveniente do poço artesiano do Campus da USP de

São Carlos, até teste negativo de cloretos. O extrato obtido foi armazenado em geladeira.

A Figura 4.8 apresenta a fotografia da diálise do extrato eluído.

Figura 4.8 - Diálise do extrato eluído

4.2.3 Ensaios no equipamento jarteste

Os ensaios no equipamento jarteste foram feitos de acordo com a seqüência e procedimentos descritos, adaptados de VOLTAN (2007):

a. Programar o equipamento jarteste para o ensaio a ser realizado. Inserir os tempos de agitação previamente calibrados no equipamento e as respectivas agitações. Realizar um teste para aferir se o tempo de agitação programado está condizente com o tempo que realmente se deseja manter a agitação;

b. Adicionar a água bruta, mantida a uma temperatura de 25 °C, aos jarros. A adição deve ser efetuada com o auxílio de uma jarra, distribuindo-se porções de 200 a 300 mL do conteúdo desta jarra em cada jarro, proporcionando, assim, uma distribuição homogênea entre os 6 jarros;

c. Colocar os volumes correspondentes às dosagens do coagulante nas cubetas do equipamento;

d. Colocar, com o auxílio de pipetas, os volumes correspondentes ao acidificante ou alcalinizante dentro dos jarros;

e. Ligar o aparelho, com as paletas giratórias abaixadas, e acionar o cronômetro ao mesmo tempo em que iniciar o programa preestabelecido. Todos os programas começam com rotação de 93 rpm, agitando a água dos jarros para misturar o acidificante ou alcalinizante por 50 s, antes de adicionar o coagulante;

f. Passados os 50 s iniciais, a rotação das paletas deve estar naquela respectiva ao gradiente de velocidade médio da mistura rápida (Gmr). Neste instante deve ser adicionado o coagulante. Logo após a adição do coagulante deverá ser realizada a leitura do pH de coagulação da água de cada jarro;

g. Após o tempo estabelecido para mistura rápida (Tmr), a programação do equipamento deverá ajustar a rotação das paletas para aquela correspondente ao gradiente de velocidade médio da floculação (Gf).

h. Após o tempo de floculação (Tf), desligar o aparelho e levantar as paletas;

i. Com o aparelho desligado realizar as coletas nos tempos preestabelecidos, para representar as velocidades de sedimentação (Vs). A velocidade de sedimentação deve ser calculada dividindo a altura média entre a superfície de água e o tubo de coleta pelo intervalo de tempo entre o fim da agitação e o tempo médio de coleta;

j. Efetuar, 5 segundos antes da coleta, descarte para que a água coletada não sofra interferência da água remanescente na mangueira de coleta;

k. Coletar as amostras no tempo de 10 segundos, começando 5 segundos antes e com termino 5 segundos após o tempo de coleta;

l. Medir os parâmetros desejados, turbidez e cor aparente, nas amostras coletadas do sobrenadante;

m. Nos ensaios de simulação de ciclo completo, após a última coleta de água de água decantada, retirar a barra de coleta, instalar o suporte com os kit de filtros de laboratório de areia (FLAs) e iniciar a filtração;

n. Efetuar a filtração com a taxa de filtração preestabelecida e, após o tempo de filtração, coletar a água filtrada;

o. Medir os parâmetros desejados: turbidez, cor aparente, absorvância e COD, nas amostras coletadas do filtrado;

p. Limpar os jarros do equipamento jarteste com água corrente. Os demais equipamentos devem ser limpos também, de acordo com as recomendações dos fabricantes. Os frascos de coleta devem ser limpos com água corrente e enxaguados com água deionizada.

Para a realização dos ensaios de simulação de tratamento em ciclo completo para as duas águas, foram realizados todos os procedimentos descritos acima e utilizadas as condições de coagulação selecionadas nos ensaios para determinação das condições de coagulação; e para a realização dos ensaios de bancada para determinação das condições de coagulação (dosagem de coagulação e pH de coagulação), foram realizados os procedimentos, com exceção dos apresentados nos itens m, n e o.

4.2.3.1 Ensaios para determinação das dosagens de coagulante e do pH de coagulação

O mecanismo de coagulação para este estudo foi o da varredura, apropriado para a sedimentação de flocos e, desta forma, para a tecnologia de ciclo completo. Como o objetivo destes ensaios foi a determinação do pH de coagulação e da dosagem de coagulante que resultassem maiores eficiências para o tratamentos das águas estudadas (obtenção de turbidez remanescente menor que 5 uT e cor verdadeira remanescente menor que 20 uH), os seguintes parâmetros foram adotados com referência ao trabalho feito por PAVANELLI (2001): tempo de mistura rápida (Tmr) igual a 10 s, gradiente de velocidade médio da mistura rápida (Gmr) igual a1000 s^{-1}, tempo de floculação igual a 20 min e gradiente de velocidade médio da floculação (Gf) de 25 s^{-1}. Os ensaios foram feitos para duas velocidades de sedimentação, Vs1 de 3,0 cm/min e Vs2 de 1,5 cm/min. As velocidades de sedimentação escolhidas são usuais em projetos de decantadores de ETAs.

Nos ensaios foram feita uma variadas as dosagens de coagulante e as dosagens de alcalinizante visando obter diversas combinação de valores de dosagem de coagulante e de pH de coagulação. Com essas combinações, foram construídos diagramas de coagulação para remoção de turbidez e de cor aparente para cada velocidade de sedimentação estudada, totalizando quatro diagramas para cada água.

Com os diagramas construídos, foram traçadas curvas de isoeficiência para analise dos resultados e seleção das condições de coagulação a serem utilizadas nos ensaios de simulação de ciclo completo.

4.2.3.2 Realização de ensaios para simulação do ciclo completo em bancada

Os ensaios para simulação de ciclo completo em bancada foram efetuados utilizando-se as condições de coagulação, dosagem de coagulante e pH de coagulação,

selecionadas através dos diagramas de coagulação e utilizando mesmos parâmetros de coagulação (Gmr e Tmr), floculação (Gf e Tf) e sedimentação (Vs1 e Vs2) utilizados nos ensaios para determinação das condições de coagulação. Para a filtração foi utilizada areia tipo I, com grãos entre 0,30 e 0,59 mm e tamanho efetivo de 0,42 mm, taxa de filtração entre 60 e 100 m^3/m^2dia e tempo de filtração de 20 minutos.

A comparação dos resultados foi feita por meio de gráficos construídos com a eficiência obtida para as duas águas estudadas, água bruta do rio Pardo e água sintética, para todos os parâmetros monitorados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios e os parâmetros medidos e adotados, bem como a discussão dos resultados encontrados.

5.1 FASE 1: Construção do diagrama de coagulação da água do rio Pardo

5.1.1 Etapa 1.1: Caracterização da água do rio Pardo

Nas Tabelas 5.1 e 5.2 são apresentados os resultados da caracterização da água do rio Pardo.

Tabela 5.1 – Principais características físico-químicas da água do rio Pardo

Parâmetro	unidade	Água rio Pardo
Absorvância	cm^{-1}	1,43
Alcalinidade	mg $CaCO_3$/L	23,1
Condutividade elétrica	uS cm^{-1}	66,4
Cor aparente	uH	153
Cor verdadeira	uH	20
Cloretos	mg Cl^-/L	0,1
Dureza	mg $CaCO_3$/L	15
Fluoreto	mg F^-/L	0,05
Nitrogênio Amoniacal	mg N/L	0,1
Nitrogênio Nitrato	mg N/L	6,42
Nitrogênio Nitrito	mg N/L	0,01
pH		6,53
Sólidos totais	mg/L	101
Sólidos totais fixos	mg/L	79
Sólidos totais voláteis	mg/L	22
Sólidos suspensos	mg/L	22
Sólidos suspensos fixos	mg/L	15
Sólidos suspensos voláteis	mg/L	7
Sólidos dissolvidos	mg/L	79
Sólidos dissolvidos fixos	mg/L	64
Sólidos dissolvidos voláteis	mg/L	15
Sulfato	mg SO_4^{2-}/L	<1
Turbidez	NTU	68,2

Tabela 5.2 – Principais metais presentes na água do rio Pardo

Metal	unidade	Água rio Pardo
Magnésio	mg/L	0,65
Cálcio	mg/L	3,61
Sódio	mg/L	1
Potássio	mg/L	2
Zinco total	mg/L	0,15
Chumbo total	mg/L	0,02
Cádmio total	mg/L	<0,0006
Níquel total	mg/L	0,014
Ferro total	mg/L	0,95
Manganês total	mg/L	0,1
Cobre total	mg/L	0,013
Cromo total	mg/L	0,015
Alumínio total	mg/L	0,53

5.1.2 Etapa 1.2: Determinação da dosagem de coagulante e do pH de coagulação adequados para o tratamento em ciclo completo da água do rio Pardo

Os ensaios desta série foram realizados segundo a metodologia descrita nos itens 4.2.3 4.2.3.1. Procurou-se trabalhar na faixa de pH de 6,0 a 8,0, recomendada para coagulação por mecanismo de varredura com sulfato de alumínio.

Foram realizados ensaios com dosagens entre 35 e 110 mg/L de coagulante, variando o pH de coagulação, buscando as regiões em que fossem observadas mesma remoção de turbidez e cor aparente. Verificou-se que, ao adicionar o coagulante sem a utilização de alcalinizante, o pH de coagulação tornava-se muito baixo para a ocorrência da coagulação na varredura da água do rio Pardo (pH abaixo de 6,0 para dosagens maiores que 60 mg/L). Assim, em nenhum ensaio foi utilizado acidificante para variação do pH. A variação do pH de coagulação com a utilização de alcalinizante foi realizada para o preenchimento de todas as regiões dos gráficos de “dosagem de coagulante *versus* pH de coagulação” com os valores de turbidez remanescente e cor aparente remanescente dos ensaios.

Foram realizados 11 ensaios, totalizando 66 pontos no diagrama, para cada parâmetro (cor e turbidez) e cada velocidade de sedimentação. Os resultados dos ensaios desta etapa são mostrados nas Tabelas A.1 a A.2 do Anexo A, nas quais encontram-se: as dosagens de sulfato de alumínio comercial líquido e de alcilinizante, o pH ao final da coagulação, a cor aparente e a turbidez remanescente do sobrenadante para os diferentes tempos de sedimentação.

De posse destes resultados, foi possível a construção dos diagramas de coagulação. Nestes diagramas foram traçadas as curvas isoeficiência de cor aparente, delimitando regiões com valores menores que 50, 35 e 20 uH, e de turbidez remanescente, delimitando regiões com valores menores que 10 r 5 uT. Assim, foram determinadas as regiões de maior eficiência de remoção para cada parâmetro monitorado e cada velocidade de sedimentação. Estes diagramas estão mostrados nas Figuras 5.1 e 5.2, para turbidez remanescente e velocidades de sedimentação de 3,0 e de 1,5 cm/min, respectivamente, e nas Figuras 5.3 e 5.4, para cor aparente remanescente e velocidades de sedimentação de 3,0 e de 1,5 cm/min, respectivamente.

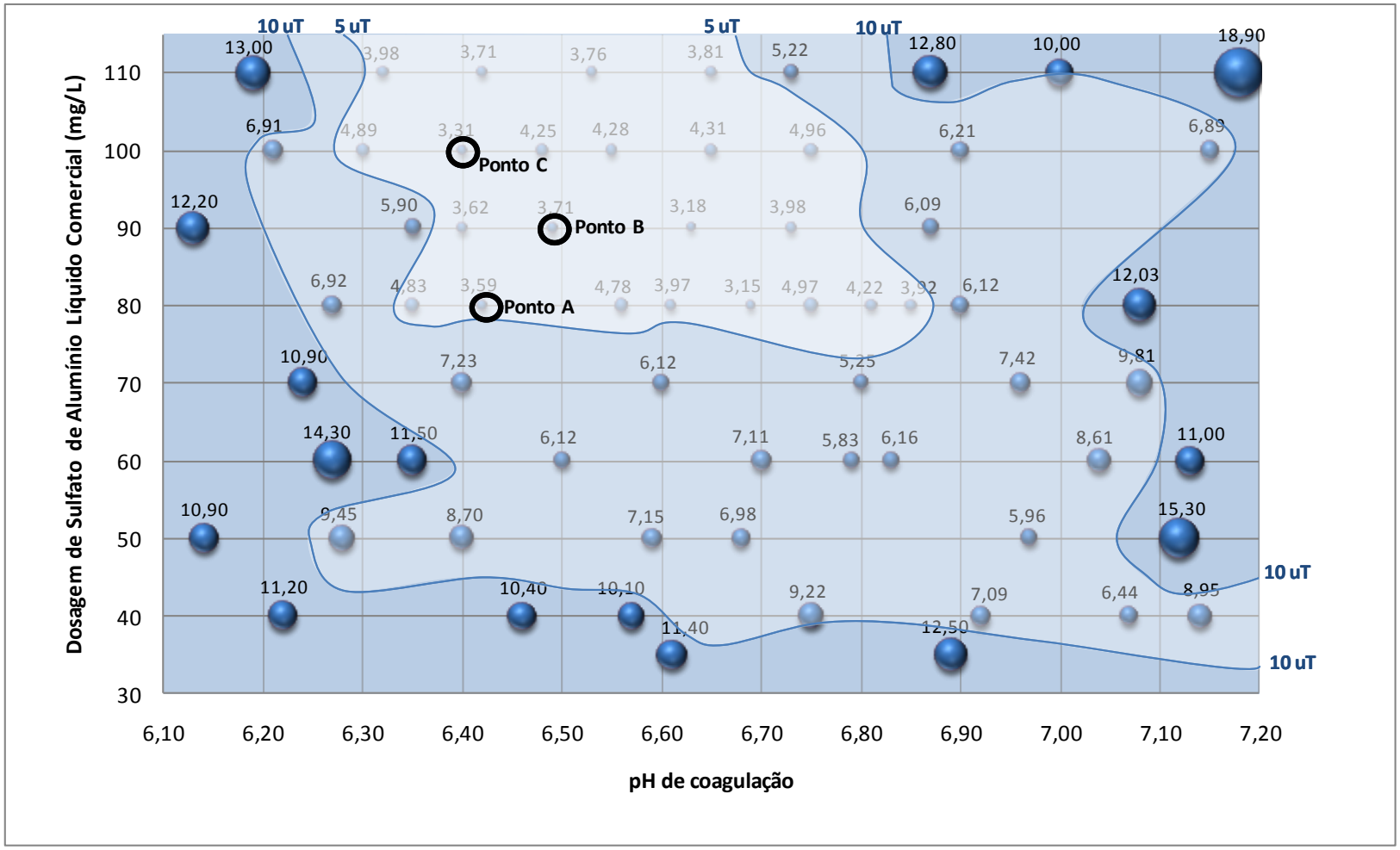

Figura 5.1 – Diagrama de coagulação com turbidez remanescente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs1 = 3,0 cm/min)

Água do rio Pardo

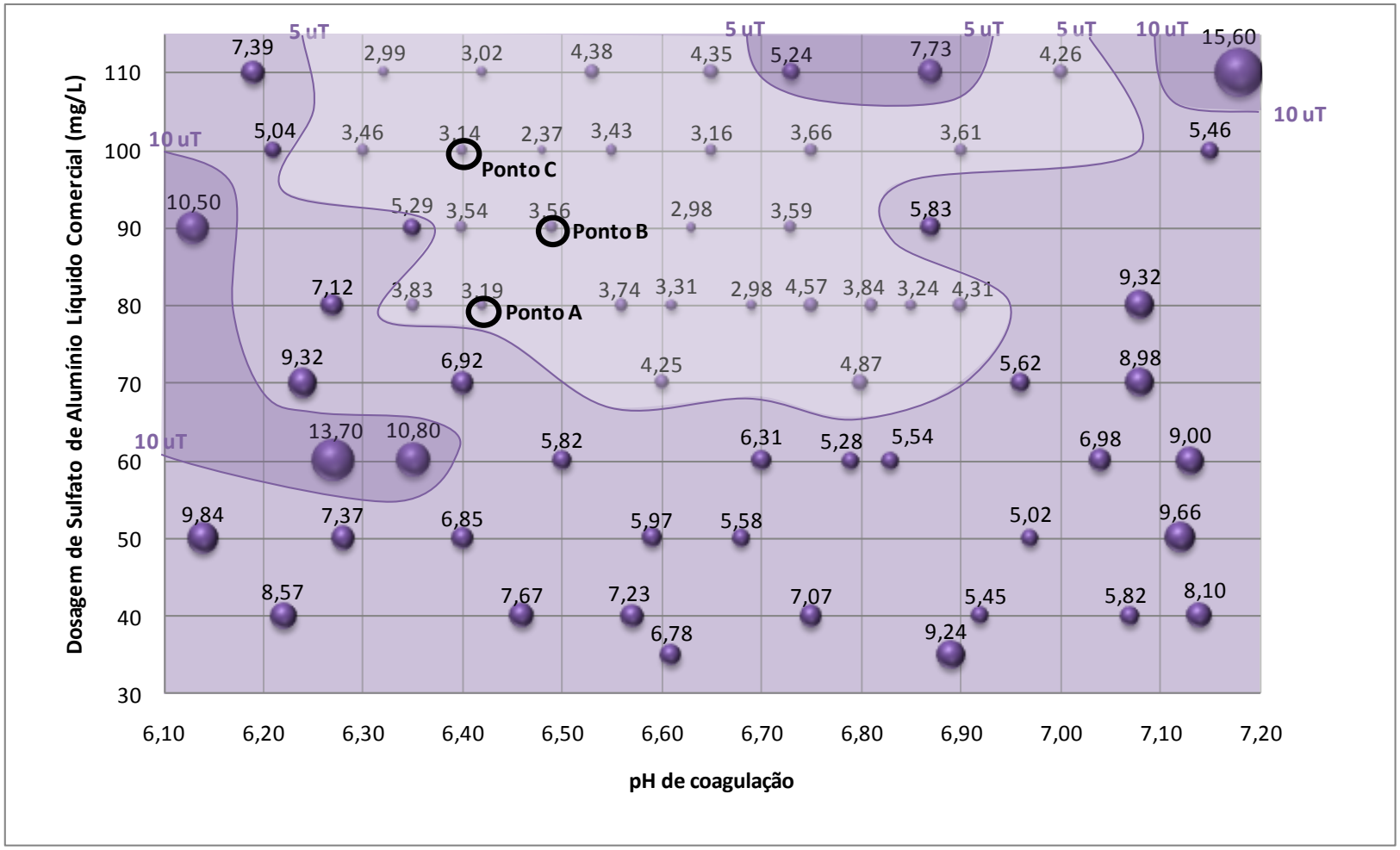

Figura 5.2 - Diagrama de coagulação com turbidez remanescente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs2 = 1,5 cm/min)

Água do rio Pardo

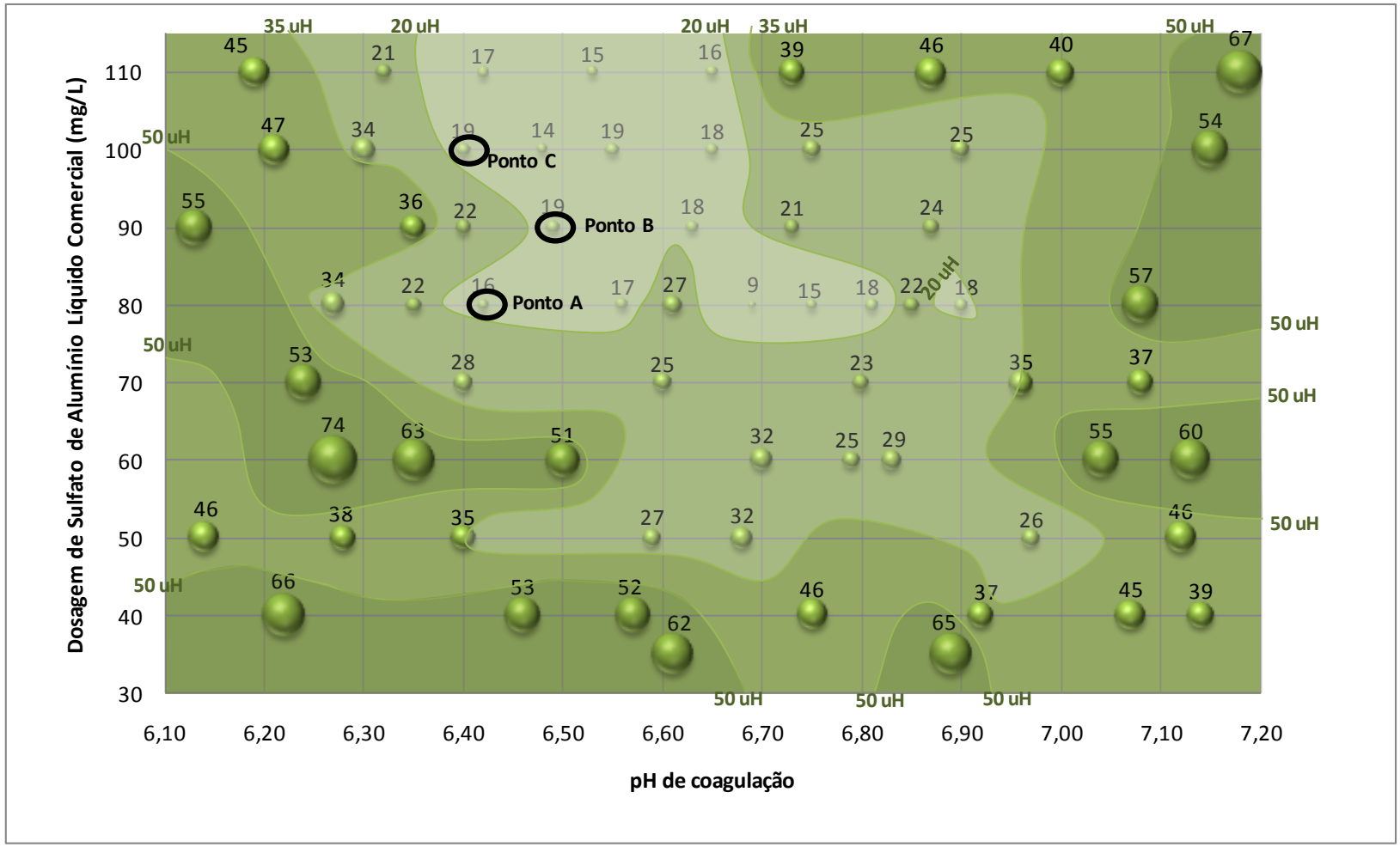

Figura 5.3 - Diagrama de coagulação com cor aparente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs1 = 3,0 cm/min)

Água do rio Pardo

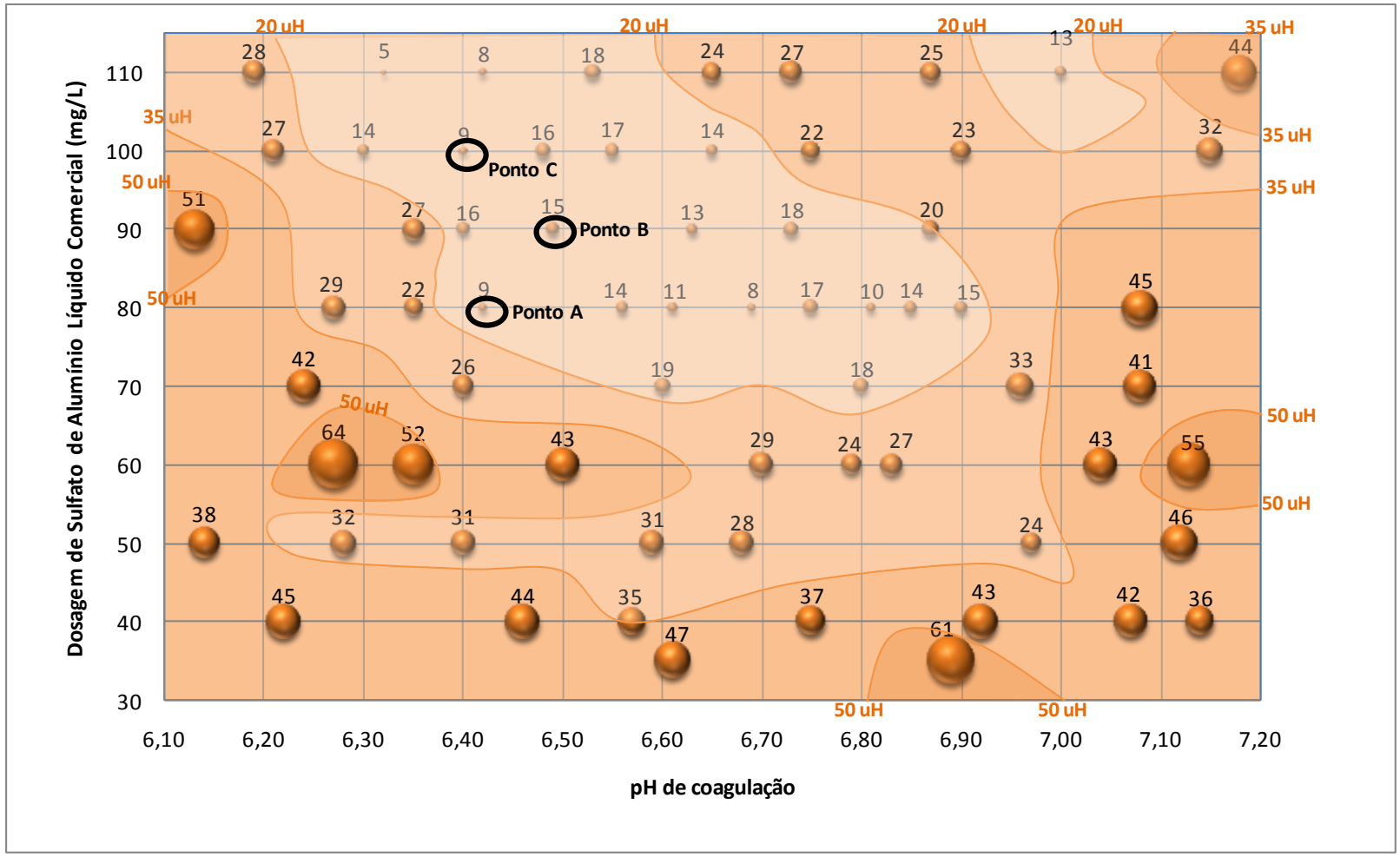

Figura 5.4 - Diagrama de coagulação com cor aparente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs2 = 1,5 cm/min)

Água do rio Pardo

Para poder comparar as condições de coagulação desta água com as da água sintética, foram escolhidos três pontos “dosagem de coagulante *versus* pH de coagulação” dentro das regiões de maior remoção para realização do ensaio de simulação do ciclo completo com a água do rio Pardo. Este ensaio teve como objetivo reproduzir os resultados encontrados nesta etapa. Os pontos escolhidos foram: A, com dosagem de coagulante de 80 mg/L e pH de coagulação de 6,42; B, com dosagem de coagulante de 90 mg/L e pH de coagulação de 6,49; C, com dosagem de coagulante de 100 mg/L e pH de coagulação de 6,40.

5.2 Fase 2: Construção do diagrama de coagulação da água sintética

5.2.1 Etapa 2.2: Preparo e caracterização da água sintética

No preparo desta água de estudo, utilizou-se água bruta proveniente do poço artesiano da EESC-USP, suspensão mãe de caulinita para conferir turbidez e extrato de substancias húmicas aquáticas filtrado em membrana de 0,45µm, visando conferir cor verdadeira, conforme a metodologia descrita no item 4.2.2

Para preparo da água de estudo, foram necessários 50 mL de extrato de MOD composto pelas parcelas hidrofóbica e transfílica ácidas e 500 mL de suspensão mãe de caulinita para cada 100 L de água do poço artesiano da EESC-USP. Sendo assim, para este trabalho foram preparados 50 L de suspensão mãe de caulinita, conforme metodologia apresentada no item 4.2.2.1, e obtidos 4 L de extrato de MOD composto pelas parcelas hidrofóbica e transfílica ácidas com sucesso através da extração, conforme metodologia apresentada no item 4.2.2.2, suficientes para o preparo de até 8000 L de água de estudo.

Visando obter alcalinidade semelhante à da água do rio Pardo, adicionou-se bicarbonato de sódio à água sintética.

Nas Tabelas 5.3 e 5.4, são apresentadas as principais características físico-químicas da água sintética.

Tabela 5.3 – Características físico-químicas da água sintética

Parâmetro	unidade	Água sintética
Absorvância	cm^{-1}	1,762
Alcalinidade	mg $CaCO_3$/L	26
Condutividade elétrica	uS cm^{-1}	61,2
Cor aparente	uH	390
Cor verdadeira	uH	20
Cloretos	mg Cl^-/L	0,5
Dureza	mg $CaCO_3$/L	18
Fluoreto	mg F^-/L	0,15
Nitrogênio Amoniacal	mg N/L	0,13
Nitrogênio Nitrato	mg N/L	4,88
Nitrogênio Nitrito	mg N/L	0,01
pH		7,01
Sólidos totais	mg/L	117
Sólidos totais fixos	mg/L	106
Sólidos totais voláteis	mg/L	11
Sólidos suspensos	mg/L	21
Sólidos suspensos fixos	mg/L	19
Sólidos suspensos voláteis	mg/L	2
Sólidos dissolvidos	mg/L	96
Sólidos dissolvidos fixos	mg/L	87
Sólidos dissolvidos voláteis	mg/L	9
Sulfato	mg $SO_4^{2-/}$L	<1
Turbidez	NTU	70

Tabela 5.4 - Metais presentes na água sintética

Metal	unidade	Água sintética
Magnésio	mg/L	0,65
Cálcio	mg/L	5,61
Sódio	mg/L	3
Potássio	mg/L	5,1
Zinco total	mg/L	0,217
Chumbo total	mg/L	0,03
Cádmio total	mg/L	<0,0006
Níquel total	mg/L	0,034
Ferro total	mg/L	0,206
Manganês total	mg/L	0,012
Cobre total	mg/L	0,022
Cromo total	mg/L	0,029
Alumínio total	mg/L	1,12

Observa-se nas Tabelas 5.3 e 5.4 e comparando os resultados com os das Tabelas 5.1 e 5.2, que as características físico-químicas apresentadas pela a água sintética resultaram semelhantes às características da água bruta do rio Pardo. Os únicos parâmetros que resultaram consideravelmente discrepantes foram: pH, cor aparente, cálcio e potássio. O pH influencia nas dosagens de alcalinizante necessárias para ajuste do pH. Já o cálcio e potássio podem alterar a força iônica da água, assim como a alcalinidade, condutividade e potencial zeta, e, consequentemente, a coagulação química.

5.2.2 Etapa 2.2: Determinação da dosagem de coagulante e do pH de coagulação adequados para o tratamento em ciclo completo da água sintética

Assim como os ensaios realizados com a água do rio Pardo, item 5.1.2, os ensaios desta série foram realizados segundo metodologia descrita nos itens 4.2.3 e 4.2.3.1. Os ensaio foram feitos para duas velocidades de sedimentação, Vs1 de 3,0 cm/min e Vs2 de 1,5 cm/min.

Para a água sintética foram realizados ensaios com dosagens de coagulante entre 30 e 100 mg/L, variando o pH de coagulação, buscando regiões em que fossem observadas mesma remoção de cor aparente e turbidez, regiões com valores de cor aparente menor que 50, 35 e 20 uH e regiões com turbidez menor que 10 e 5 uT. A variação do pH foi realizada visando preencher as regiões em gráficos com "dosagem de coagulante *versus* pH de coagulação" com os valores de turbidez e cor aparente remanescentes dos ensaios.

Foram realizados 11 ensaios, totalizando 66 pontos do diagrama de coagulação para cada para cada parâmetro monitorado e cada velocidade de sedimentação. Os resultados dos ensaios desta etapa estão mostrados nas Tabelas do Anexo B, Tabelas B.1 a B.2, nas quais encontram-se: as dosagens de sulfato de alumínio liquido comercial e de alcalinizante, o pH medido ao final da coagulação, a cor aparente e a turbidez remanescente para os diferentes tempo de coagulação.

Os valores de turbidez e cor aparente remanescente foram plotados em diagramas de coagulação ("dosagem de coagulante *versus* pH de coagulação"). Nestes diagramas foram traçadas, curvas de isoeficiência para determinar as regiões de maior remoção de turbidez e cor aparente (curvas de turbidez igual a 10 e 5 uT e curvas de cor aparente igual a 50, 35 e 20 uH), para cada velocidade de sedimentação. Estes diagramas estão mostrados nas Figuras 5.5 e 5.6 para turbidez remanescente e velocidades de sedimentação de 3,0 e de 1,5 cm/min, e nas Figuras 5.7 e 5.8 para cor aparente remanescente e velocidades de sedimentação de 3,0 e de 1,5 cm/min, respectivamente.

Foram escolhidos três pontos "dosagem de coagulante *versus* pH de coagulação" dentro das regiões de maior remoção para realização do ensaio de simulação do ciclo completo com a água sintética para verificar a reprodução dos resultados obtidos no

diagrama. Os pontos escolhidos foram: D, com dosagem de coagulante de 80 mg/L e pH de coagulação de 6,42; E, com dosagem de coagulante de 90 mg/L e pH de coagulação de 6,55; F, com dosagem de coagulante de 100 mg/L e pH de coagulação de 6,50.

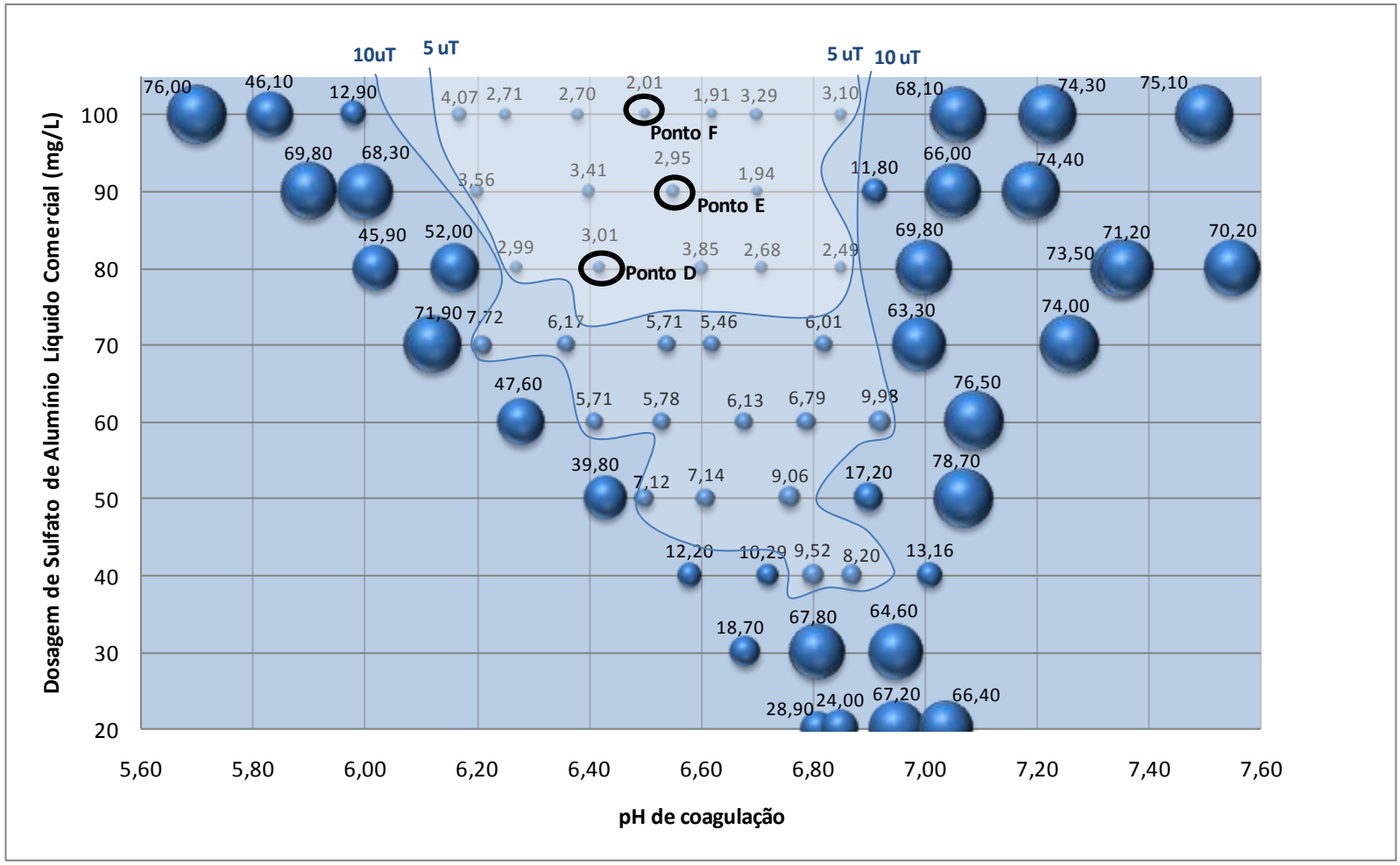

Figura 5.5 - Diagrama de coagulação com turbidez remanescente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs1 = 3,0 cm/min)

Água sintética

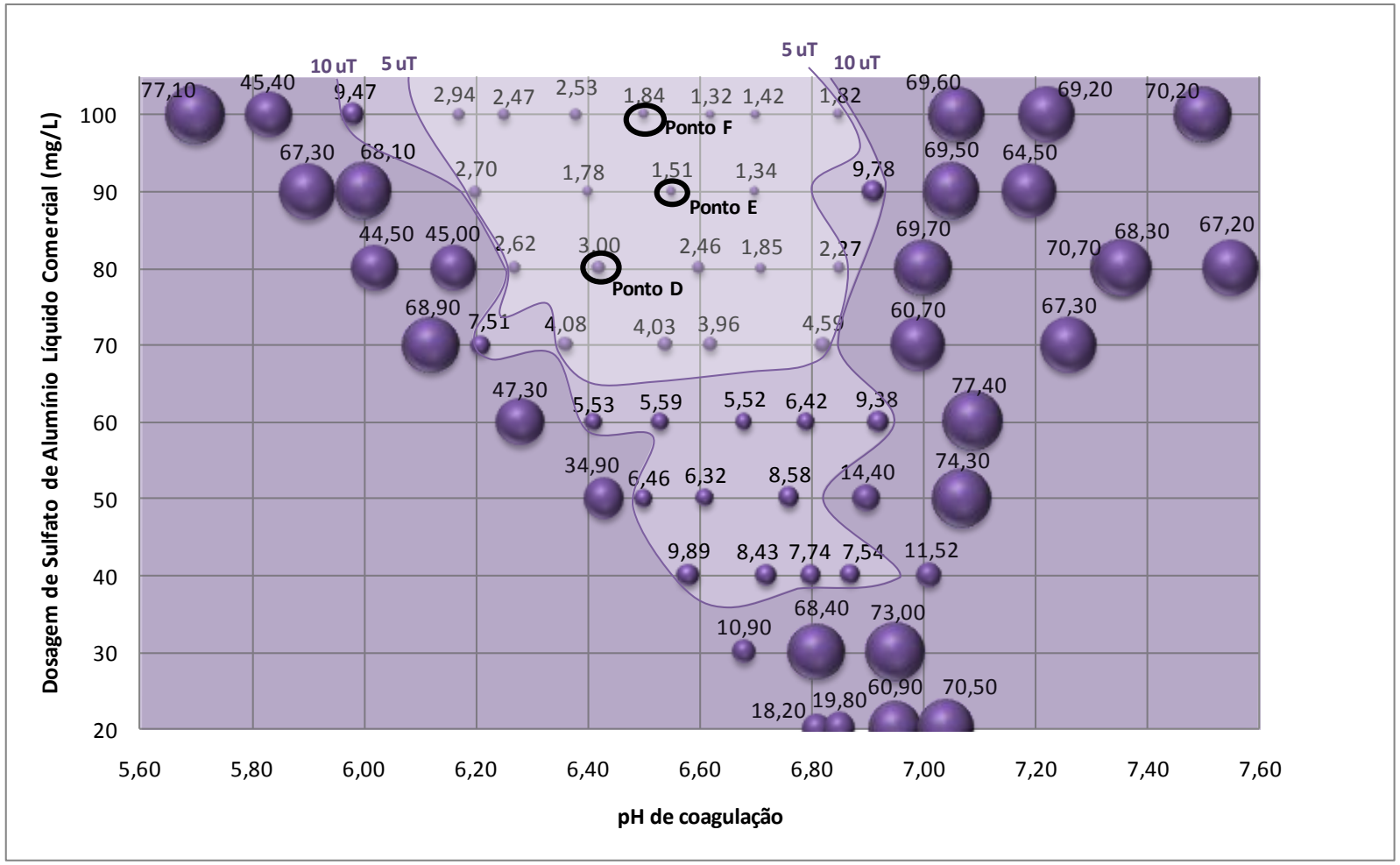

Figura 5.6 - Diagrama de coagulação com turbidez remanescente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs2 = 1,5 cm/min)

Água sintética

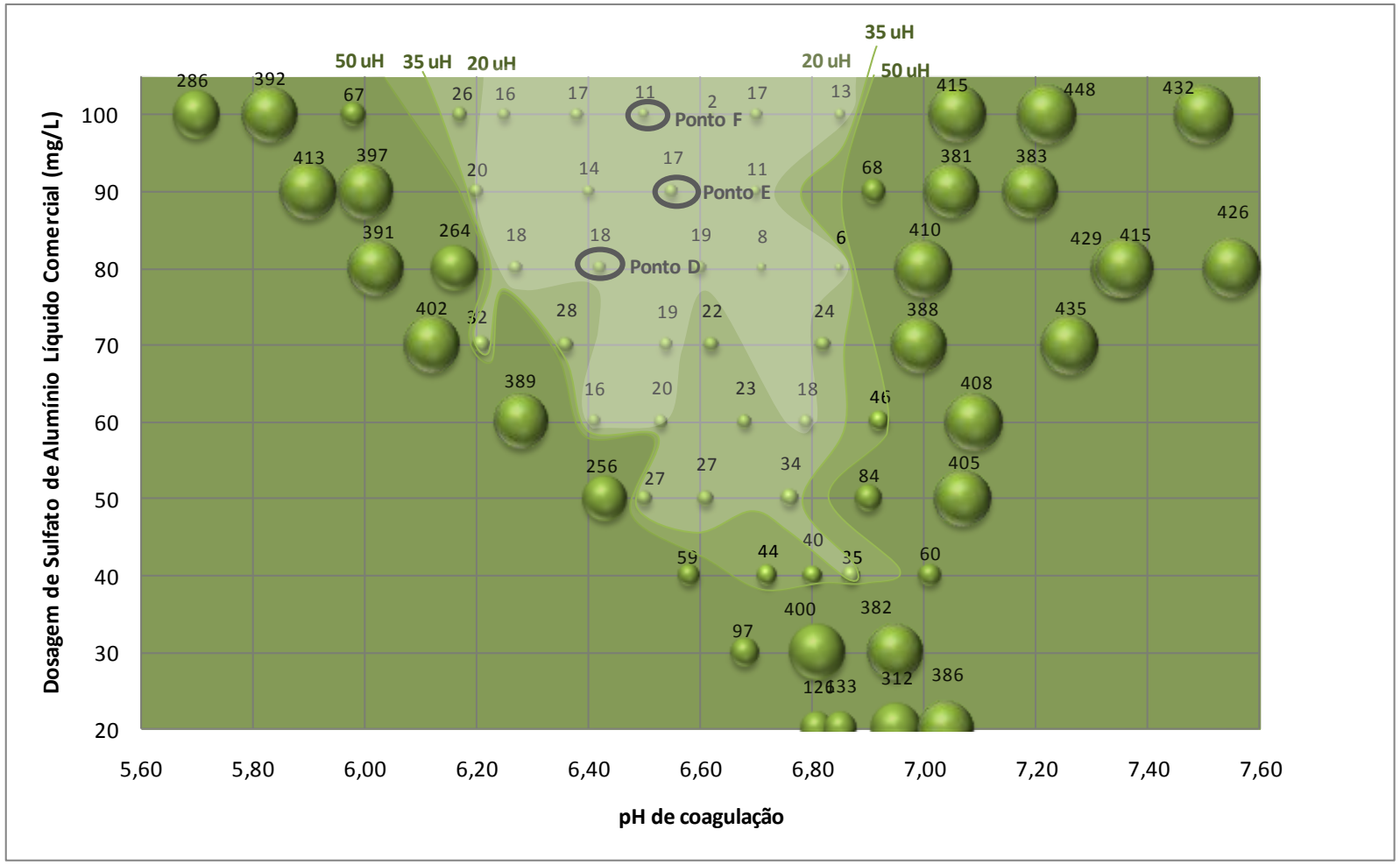

Figura 5.7 - Diagrama de coagulação com cor aparente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs1 = 3,0 cm/min)

Água sintética

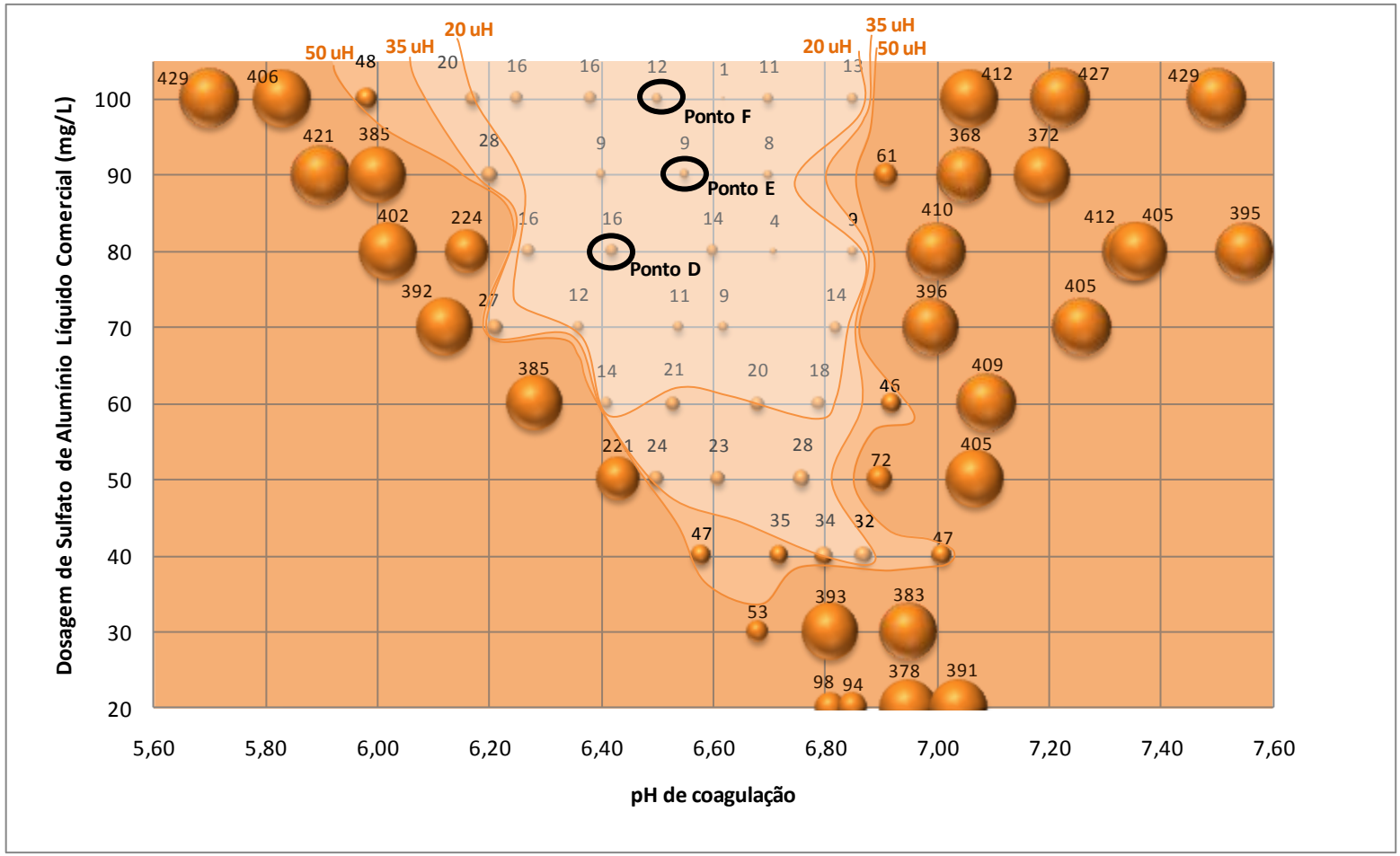

Figura 5.8 - Diagrama de coagulação com cor aparente em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação (Vs2 = 1,5 cm/min)

Água sintética

5.3 Fase 3: Simulação do ciclo completo (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) em bancada para comparação do tratamento das duas águas estudadas

5.3.1 Comparação entre os diagramas de coagulação das águas de estudo

A Tabela 5.5 apresenta um resumo das condições de coagulação encontradas nos estudos de tratabilidade das águas do rio Pardo e sintética, visando obtenção de turbidez remanescente menor que 5,00 uT, e a Tabela 5.6 apresenta um resumo das condições para obtenção de cor aparente remanescente menor que 20 uH, para as duas velocidades de sedimentação estudadas.

Tabela 5.5 – Resumo das condições de coagulação para obtenção de turbidez remanescente menor que 5,00 uT

	Faixa de pH	**Dosagens de sulfato de alumínio produto comercial líquido (mg/L)**	**Velocidade de Sedimentação (cm/min)**
Água do rio Pardo	6,3 a 6,9	80 – 100*	3,0
Água sintética	6,1 a 6,9	80 – 100*	3,0
Água do rio Pardo	6,3 a 7,0	70 – 100*	1,5
Água sintética	6,1 a 6,9	70 - 100*	1,5

*dosagem máxima estudada

Tabela 5.6 – Resumo das condições de coagulação para obtenção de cor aparente remanescente menor que 20 uH

	Faixa de pH	**Dosagens de sulfato de alumínio produto comercial líquido (mg/L)**	**Velocidade de Sedimentação (cm/min)**
Água do rio Pardo	6,4 a 6,8	80 – 100*	3,0
Água sintética	6,2 a 6,9	60 – 100*	3,0
Água do rio Pardo	6,3 a 6,9	70 – 100*	1,5
Água sintética	6,1 a 6,9	60 – 100*	1,5

*dosagem máxima estudada

Comparando as Figuras 5.5 a 5.8, obtidas para a água sintética, as Figuras 5.1 a 5.4, obtidas para a água do rio Pardo, e os resultados apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6, observa-se que apesar de os diagramas de coagulação das águas terem resultado diferentes, as regiões de maior remoção, regiões de interesse nas quais foram selecionados pontos para análise comparativa de eficiência, resultaram semelhantes.

Desta forma, as condições de coagulação selecionadas para tratamento em ciclo completo da água do rio Pardo e da água sintética são semelhantes, de forma que foi possível selecionar pontos com mesmas dosagens de coagulantes e pH de coagulação semelhantes. A única diferença observada entre as condições de coagulação das águas foi com relação à dosagem de alcalinizante para obtenção dos valores do pH de coagulação. Na Tabela 5.7 são apresentadas as dosagens de alcalinizante utilizadas para cada água estudada de acordo com a dosagem de coagulante selecionada.

Tabela 5.7 – Dosagem de alcalinizante

	Dosagem de sulfato de alumínio produto comercial líquido (mg/L)		
	80	**90**	**100**
Água do rio Pardo pH = 6,53	20,0	21,6	26,0
Água sintética pH = 7,10	10,0	14,0	16,0

Observa-se que, na Tabela 5.7, as dosagens de alcalinizante utilizadas para ajuste do pH de coagulação da água sintética foram menores que as dosagens utilizadas para a água do rio Pardo, correspondendo, em alguns pontos, a metade do valor de alcalinizante utilizado para a água deste manancial. Isso se deve, principalmente, a diferença do pH das águas. Entretanto, a variação da dosagem de alcalinzante para as diferentes águas não foi linear, o que indica que está diferença, além de estar associada ao pH, pode estar associada também ao consumo da alcalinidade pelo coagulante nas águas estudadas e a origem desta alcalinidade (sistema de equilíbrio com o gás carbônico, presença de carbonatos, entre outros fatores).

5.3.2 Etapas 3.1 e 3.2: Ensaios de simulação do ciclo completo

Os ensaios desta série foram realizados segundo a metodologia descrita nos itens 4.2.3 e 4.2.3.2 e foram realizados com o intuito de simular o tratamento em ciclo completo da água do rio Pardo e da água sintética, visando validação dos pontos selecionados e comparação das eficiências obtidas de remoção de turbidez e de cor aparente.

Estes ensaios foram realizados em réplica: cada dois jarros foram submetidos às mesmas condições de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Os resultados estão mostrados nas Tabelas 5.8 e 5.9, para a água do rio Pardo e a água sintética, respectivamente. Foram construídos gráficos para cada um dos parâmetros observados nestes ensaios, mostrados nas Figuras 5.9 a 5.16, comparando os resultados obtidos para as duas águas.

Tabela 5.8 – Resultados do ensaio de simulação do ciclo completo com a sintética

Jarro	Dosagens de produtos químicos (mg/L)		pH de Coag.	Água decantada Vs1= 3,0 cm/min		Água decantada Vs2= 1,5 cm/min		Água filtrada após 20 min		
	Sulfato de Alumínio	Hidróxido de Sódio		Turb. (uT)	Cor (uH)	Turb. (uT)	Cor (uH)	Turb. (uT)	Cor (uH)	Abs (cm-1)
1 (A)	80	20,0	6,44	4,58	27	4,25	25	1,01	3	0,151
2 (A)	80	20,0	6,42	3,73	29	3,72	25	0,89	2	0,128
3 (B)	90	21,6	6,46	3,72	19	3,12	12	0,37	1	0,074
4 (B)	90	21,6	6,47	3,65	17	3,25	16	0,36	1	0,072
5 (C)	100	26,0	6,38	3,1	16	2,59	8	0,38	1	0,068
6 (C)	100	26,0	6,37	3,33	17	2,55	8	0,35	1	0,073

Tabela 5.9 - Resultados do ensaio de simulação do ciclo completo com a água sintética

Jarro	Dosagens de produtos químicos (mg/L)		pH de Coag.	Água decantada Vs1= 3,0 cm/min		Água decantada Vs2= 1,5 cm/min		Água filtrada após 20 min		
	Sulfato de Alumínio	Hidróxido de Sódio		Turb. (uT)	Cor (uH)	Turb. (uT)	Cor (uH)	Turb. (uT)	Cor (uH)	Abs (cm-1)
1 (D)	80	10,0	6,41	3,79	28	3,55	21	0,75	2	0,177
2 (D)	80	10,0	6,44	4,15	30	3,42	20	0,74	1	0,156
3 (E)	90	14,0	6,61	3,22	14	2,81	12	0,35	1	0,068
4 (E)	90	14,0	6,60	3,25	13	2,78	10	0,36	1	0,067
5 (F)	100	16,0	6,45	3,61	16	3,14	9	0,37	1	0,054
6 (F)	100	16,0	6,43	3,54	17	3,07	9	0,42	1	0,032

Observa-se, nas Figuras 5.9 e 5.10, que os valores de turbidez remanescente da água decantada resultaram semelhantes para as duas águas estudadas, apresentando variações inferior a 1,00 uT. Verificou-se que, para as dosagens de 80 e 90 mg/L, os valores de turbidez da água sintética decantada resultaram ligeiramente inferiores que os da água do rio Pardo, para ambas as velocidades de sedimentação estudadas, enquanto para a dosagem de 100 mg/L, ocorreu o inverso. Entretanto, todos os resultados observados apresentaram remoção satisfatória para a água decantada no tratamento em ciclo completo (tubidez menor que 5,00 uT).

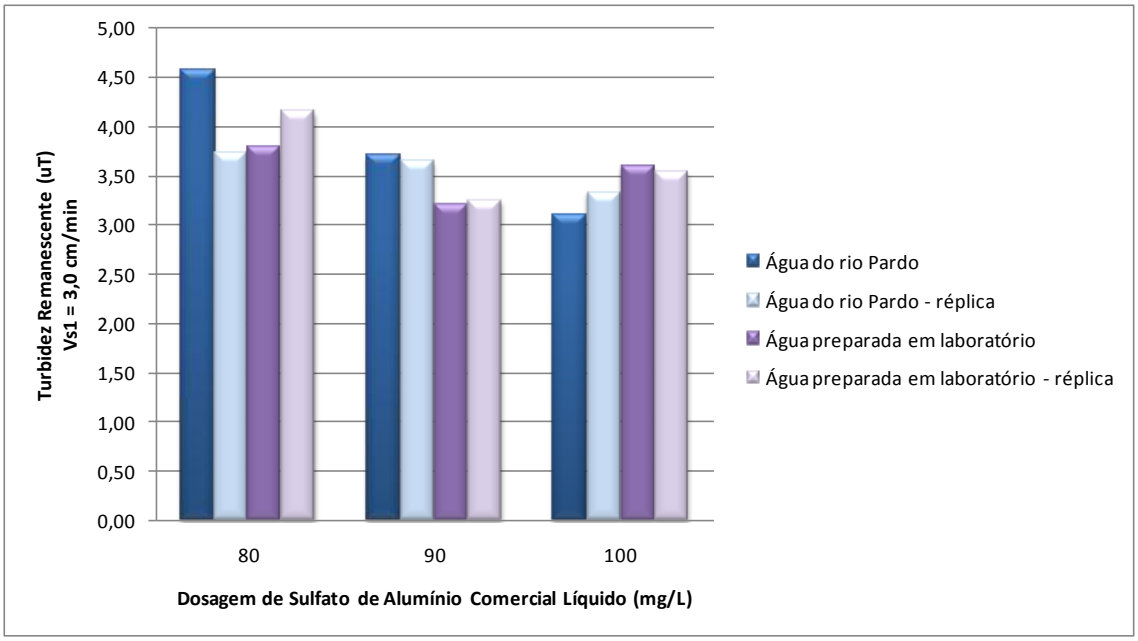

Figura 5.9 – Turbidez remanescente na água do rio Pardo e na água sintética (Vs1 de 3,0 cm/min)

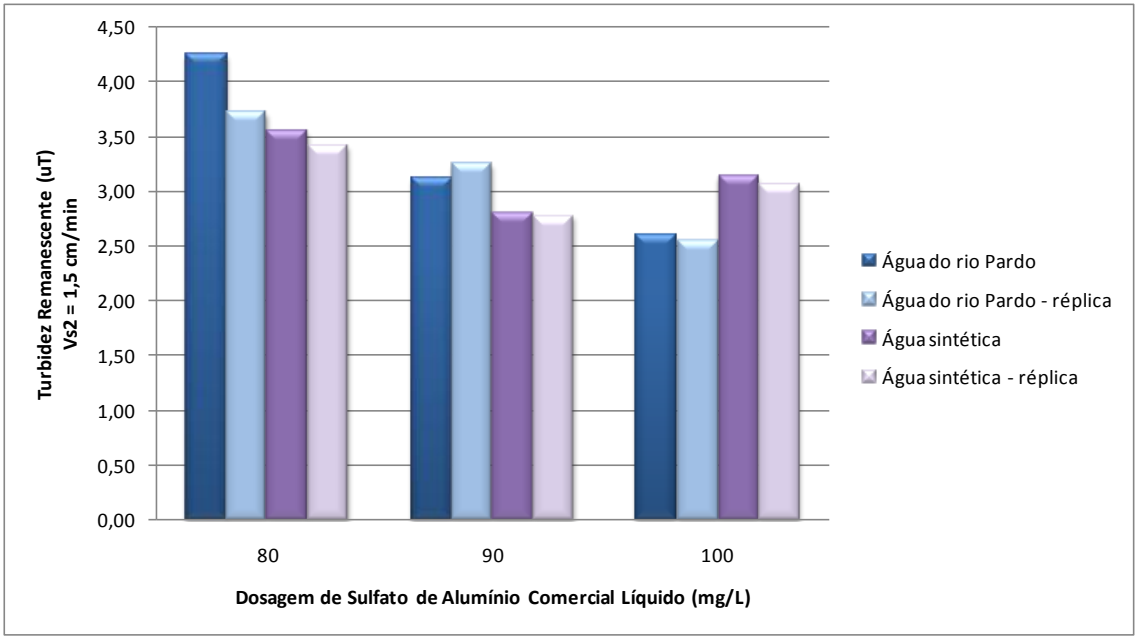

Figura 5.10 – Turbidez remanescente na água do rio Pardo e na água sintética (Vs2 de 1,5 cm/min)

Com relação aos valores de turbidez remanescente das águas filtradas, observa-se na Figura 5.11 que, para as condições de coagulação com dosagem de 80 mg/L de

sulfato de alumínio (A e D), os valores resultaram ligeiramente diferentes, sendo que os valores apresentados pela água sintética resultaram cerca de 0,25 uT menores que os apresentados pela água do rio Pardo. Para as demais condições de coagulação, os valores de turbidez remanescente nas águas filtradas resultaram semelhantes.

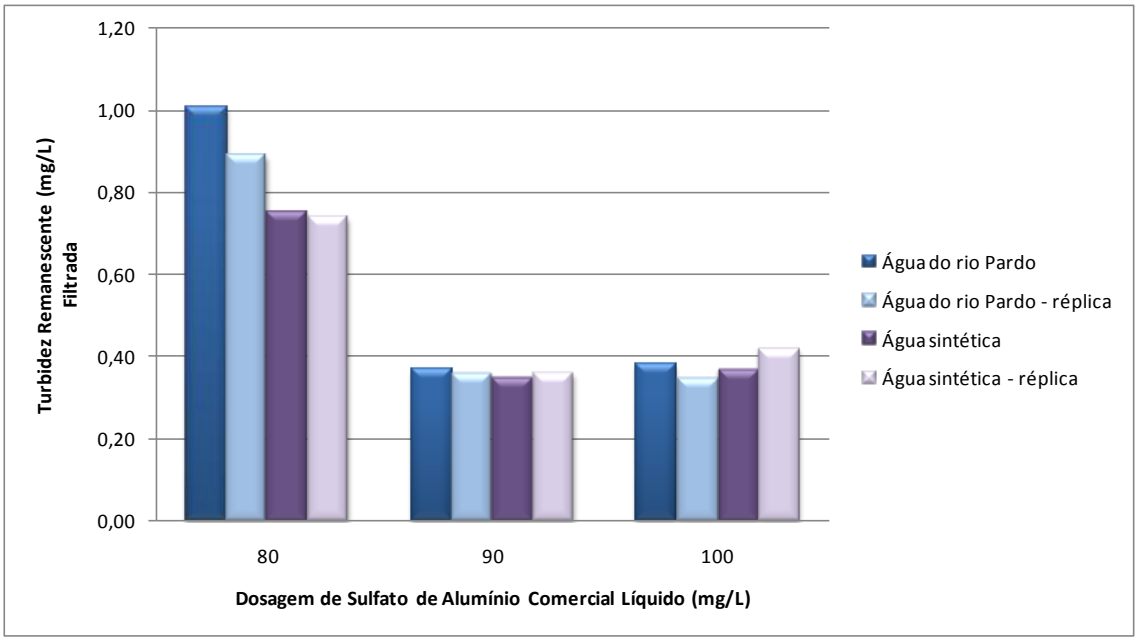

Figura 5.11 - Turbidez remanescente na água do rio Pardo e na água sintética (após filtração)

Os valores de turbidez remanescente apresentados para dosagem de 80 mg/L, para as duas águas de estudo (pontos A e D), podem ser considerados insatisfatórios para a água filtrada no tratamento em ciclo completo, tendo em vista que a portaria 518 do Ministérios da Saúde (BRASIL, 2009) prevê a redução da turbidez máxima da água filtrada em filtros rápidos para 0,5 uT.

Observa-se nas Figuras 5.12 e 5.13 que os valores de cor aparente remanescente da água decantada resultaram semelhantes para as duas águas estudadas, ambas as velocidades de sedimentação e condições de coagulação que utilizaram dosagens de coagulante de 100 mg/L (C e F). Para as demais condições de coagulação, foram

observadas discrepâncias significativas entre os resultados deste parâmetro, discrepâncias em torno de 5 uH, sendo que, de modo geral, a água sintética resultou menores valores que a do rio Pardo. Todas as condições de coagulação resultaram remoção satisfatória de cor para a água decantada no tratamento em ciclo completo.

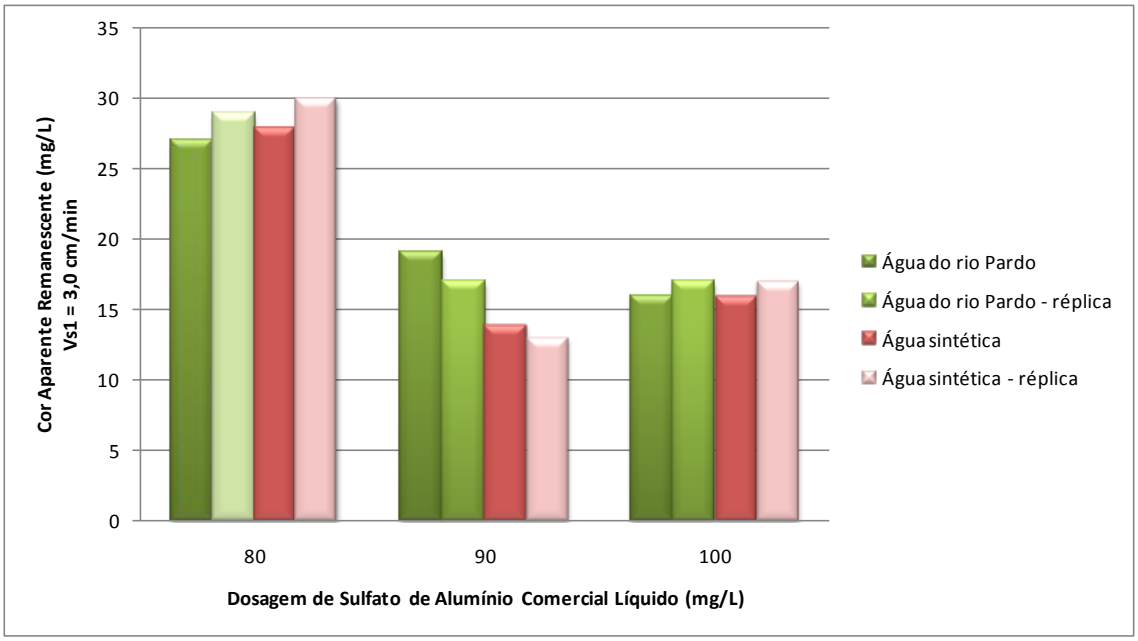

Figura 5.12 - Cor aparente remanescente na água do rio Pardo e na água sintética (Vs1 de 3,0 cm/min)

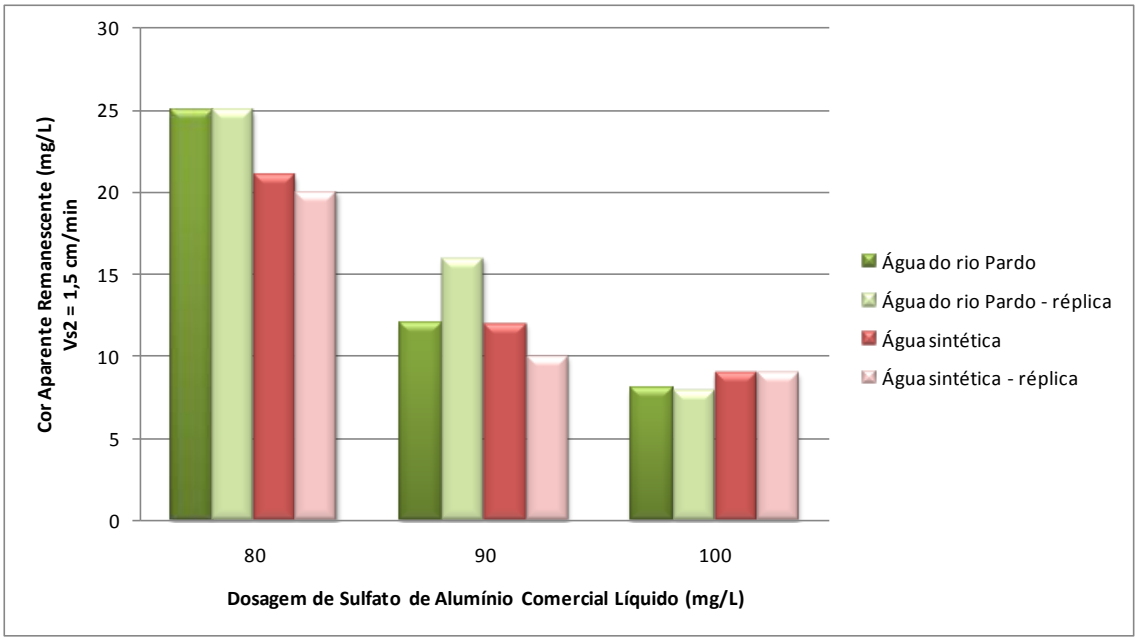

Figura 5.13 - Cor aparente remanescente na água do rio Pardo e na água sintética (Vs2 de 1,5 cm/min)

Para as condições de coagulação utilizando dosagens de 90 e 100 mg/L de sulfato de alumínio (B e D, C e F), os valores de cor aparente remanescente resultaram semelhantes, conforme apresentado na Figura 5.14, pois o limite de detecção do aparelho é de 1 uH.

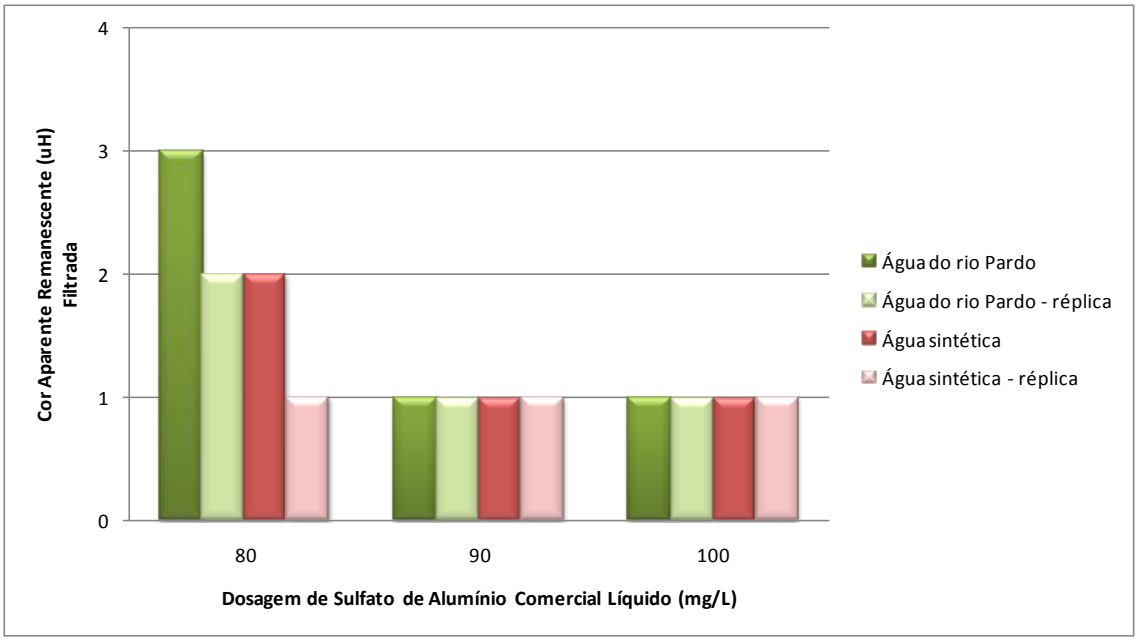

Figura 5.14 – Cor aparente remanescente na água do rio Pardo e na água sintética (após filtração)

Ressalta-se que, todos os valores de cor aparente remanescente apresentados são considerados satisfatórios para a água filtrada no tratamento em ciclo completo, pois a portaria 518 estabelece que cor aparente da água filtrada em filtros rápidos deve ser inferior a 15 uH.

Os valores de cor aparente remanescente observados para a dosagem de 80 mg/L (pontos A e D), acima do limite de quantificação do aparelho, provavelmente estão relacionados com os maiores valores de turbidez apresentados na água filtrada.

5.3.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DAS ÁGUAS ESTUDADAS

Os diagramas de coagulação obtidos para a água sintética resultaram diferentes dos obtidos para a água do rio Pardo. Nota-se, para a água deste manancial, que foram observadas nos diagramas regiões com eficiência de remoção intermediária mais definidas (regiões com valores de turbidez remanescente entre 5,0 e 10,0 uT e de cor aparente remanescente entre 20 e 35 uH). Entretanto, verificou-se que, para ambas as

águas estudadas, as regiões de maior remoção (turbidez remanescente menor que 5,00 uT e cor aparente remanescente menor que 20 uH), nas quais foram selecionados pontos para análise comparativa de eficiência, resultaram semelhantes, possibilitando selecionar pontos com mesmas dosagens de coagulantes e pH de coagulação semelhantes.

Ressalta-se que a única diferença significativa observada entre as condições de coagulação selecionadas para as águas foi com relação à dosagem de alcalinizante para correção dos valores do pH de coagulação. Observou-se que as dosagens de alcalinizante utilizadas para ajuste do pH de coagulação da água sintética foram menores que as dosagens utilizadas para a água do rio Pardo. Esta diferença está associada, principalmente, ao diferente pH.

Das três dosagens de coagulante selecionadas, os resultados dos ensaios de simulação do tratamento em ciclo completo resultaram satisfatórios apenas com as dosagens de 90 e 100 mg/L. A dosagem de 80 mg/L não apresentou o mesmo de desempenho de remoção que as outras dosagens, resultando turbidez remanescente da água filtrada maior que 0,50 uT, valor limite previsto na revisão da portaria 518.

Considerando-se as pontos com dosagens de sulfato de alumínio de 90 e 100 mg/L, verificou-se que os resultados de eficiência dos parâmetros monitorados, embora tenham apresentado pequenas alterações, produziram resultados muito próximos para ambas as águas.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base no trabalho realizado, conclui-se que:

a água sintética, conforme metodologia proposta, reproduziu as condições de coagulação da água do rio Pardo para maiores eficiências de remoção, ou seja, obtenção de turbidez remanescente menor que 5,00 uT e de cor aparente remanescente menor que 20 uH;

a. para as condições de coagulação com dosagens de sulfato de alumínio de 90 e 100 mg/L, os resultados dos parâmetros monitorados no ensaio de ciclo completo, com ambas as águas estudadas, foram considerados satisfatórios, sendo que a água sintética reproduziu a água do rio Pardo com relação as eficiências obtidas no tratamento com esta tecnologia;

b. é importante realizar estudos desta natureza para verificar a representatividade da água sintética de acordo com o foco do trabalho.

Finalizando o presente trabalho, sugere-se que:

a. sejam feitas comparações das demais características entre as águas de estudo, como potencial de formação de subprodutos, distribuição do tamanho de partículas, potencial zeta, entre outros;

b. quando utilizada uma água sintética para representar uma água natural, sejam realizados, no início da pesquisa, visando verificar a representatividade da água sintética preparada de acordo com o foco da pesquisa (tratamento, formação de subprodutos, etc.).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIKEN, G. R. (1985) Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In: AIKEN, G. R.; MACKNIGHT, M. D.; WERSHAW, R. L.; MACCARTHY, P. (Eds). Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. New York: John Wiley. p363-385.

AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. (1982) Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. Journal of the American Water Works Association, v. 76, n. 4, p. 210-216, Apr.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA Coagulation Committee. (1989) Coagulation as an integrated water treatment process. Journal AWWA, v. 81, n. 10, p. 72-78.

ASTER, B.; BURBA, P.; BROEKAERT, J. A. C. (1996) Analytical fractionation of aquatic substances and their metal species by means of multistage ultra filtration. Fresenius Journal Analytical Chemistry, v. 354, p. 722-728.

BENINI, B. D. S. (2003) Remoção de substâncias húmicas na dupla filtração com filtro ascendente de pedregulho. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 147 p.

BONADIO, S. L. Avaliação da qualidade das águas do rio pardo no trecho situado entre o clube de regatas de ribeirão preto e a ponte da rodovia vicinal pontal/candia. (2005).

Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias, Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP), Ribeirão Preto, São Paulo. 113 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria 518, 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Disponível em < http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>. Acesso em: 29 nov. 2010.

BURBA, P.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B. Ya. (1995) On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequential –stage ultra filtration. Fresenius J. Anal. Chem. V. 351, p. 72-82.

CAMPOS, S. X. (2004) Influência de diferentes características das substâncias húmicas na coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de água. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 123 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Diagnóstico da Bacia do Rio Pardo. Ribeirão Preto, 1994.

CONSTANTINO, L. T. Ruptura e recrescimento de flocos em água com substâncias húmicas aquáticas coagulada com sulfato de alumínio e cloreto férrico. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 164 p.

DI BERNARDO, L. (1983) Tratamento de águas de abastecimento de cor elevada. Revista DAE, São Paulo, ano XLII, n. 133, p. 61-65, jun.

DI BERNARDO, L. (1985) Comparação entre a filtração realizada em papel filtro e em instalação piloto de filtração direta ascendente. Revista DAE, São Paulo, v. 47, n. 150, p. 298-301.

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

DI BERNARDO, L.; PÁDUA, V. L.; DI BERNARDO, A. S. (2000) Desenvolvimento de instalação de laboratório para determinação da dosagem de coagulante na filtração direta. Apresentado no IX Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Seguro, 2000.

DI BERNARDO, A. S. (2000) Influência do gradiente de velocidade e do tempo de agitação na floculação com polímeros catiônicos, naturais e sintéticos, na eficiência da floculação quando utilizados como auxiliares. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. (2005) Métodos e técnicas de tratamento de água. 2ª edição. v. 1 e v. 2.São Carlos: Rima.

DANTAS, A. S. (2004) Desempenho de sistemas de dupla filtração no tratamento de água com turbidez elevada. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 281 p.

DANTAS, A. D. B.; SLOBODA, E.; DI BERNARDO, L.;VIEIRA, E. M. (2007) Caracterização das substâncias húmicas aquáticas e comparação com as substâncias húmicas de turfa. 24º CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Anais. Belo Horizonte - MG.

EDZWALD, J. K. Coagulation-sedimentation-filtration process for removing organic substances from drinking water. In: BERGER, B. B. (Ed.) Control of organics substances in water and wastewater. New Jersey: Noyes Data Corporation, p. 26-64.

FALEIROS, R. J. R. (2008) Uso de carvão ativado pulverizado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias, Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP), Ribeirão Preto, São Paulo. 101 p.

HESSE, S.; KLEISER, G.; FRIMMEL, F. H. (1999) Characterization of refractory organic substances (ROS) in water treatment. Water Science and Tecnology, v.40, nº 9, p. 1-7.

INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY (2007). What are humic substances? In: www.ihss.gatech.edu. Acessado em junho de 2010.

JOHNSON, P. N.; AMIRTHARAJAH, A. (1983) Ferric chloride and alum as single and dual coagulant. Jour. AWWA. V. 75, p. 232-239.

KURODA, E. K. Avaliação da filtração direta ascendente em pedregulho como pré-tratamento em sistemas de dupla filtração. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

MALCOLM, R. L. (1985) Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In: AIKEN, G. R. et al. (Ed) Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. New York: John Wiley & Sons, p. 181-209.

MENDES, C. G. N. (1989) estudo de coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

NARKIS, N. & REBHUN, M. (1977) Stoichiometric relationship between humic and fulvic acids and flocculants. Journal AWWA, p. 325-328, jun.

ODEEGARD, H.; EIKEBROKK, B.; STORHAUG, R. (1999) Process for the removal of humic substances from water – an overview based on norwegian experiences. Water Science and Technology, v. 40, n. 9, p. 37-46.

OMÉLIA, C. R.; BECKER, W. C.; AU, K. K. (1999) Water Science and Tecnology, v. 40, n. 9, p. 47-54.

PASCHOALATO et al, C. F. P. R. (2009) Uso de carvão ativado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água. Revista DAE, n 179, p. 34-41.

PAVANELLI, G. (2001) Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 216 p.

RATNAWEERA, H.; GJESSING, E.; OUG, E. (1999) Influence of physical-chemical characteristics of natural organic matter (NOM) on coagulation properties: an analysis of eight norwegian water sources. Water Science and Technology, v. 40, n. 4-5, p. 89-95.

RICHTER, C.A.; AZEVEDO NETTO, J. M. (1991) Tratamento de água: tecnologia atualizada. 1ª edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. (2003) Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas. São Paulo. Editora UNESP.

ROSA, I. D. A. (2008) Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial no tratamento em ciclo completo com adsorção em carvão ativado granular. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias, Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP), Ribeirão Preto, São Paulo. 101 p.

SANTOS, C. T. (2009) Influência do tamanho molecular aparente de substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação por hidroxicloreto de alumínio. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 108 p.

SLOBODA, E. (2007) Influência do tamanho molecular aparente das substancias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio e cloreto férrico. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 230 p.

STEVENSON, F. J. (1982) Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter. In: STEVENSON, F. J. Humus chemistry: genesis, composition and reaction. New York: John Wiley, p. 26-53.

THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. (1981) Preparative isolation of aquatic substances. Environmental Science Technology, v. 15, p. 463-466.

VOLK, C. et al (2000) Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. Water Reserch, v. 34, nº 12, p. 3247-3257.

VOLTAN, P. E. N. (2007). Avaliação da ruptura e do recrescimento de flocos na eficiência de sedimentação em água com turbidez elevada. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 113 p.

ANEXO A

Resultados dos ensaios para determinação das condições de coagulação da água do rio Pardo para tratamento em ciclo completo

Tabela A.1 – Resultados dos ensaios para determinação das condições de coagulação da água do rio Pardo

Jarro	Dosagens de produtos químicos (mg/L)		pH de Coag.	Água decantada Vs2= 1,5 cm/min		Vs2= 1,5 cm/min	
	Sulfato de Alumínio	Hidróxido de Sódio		Turb. (uT)	Cor (uH)	Turb. (uT)	Cor (uH)
1	35	6,0	6,61	11,4	62	6,78	47
2	35	8,0	6,89	12,5	65	9,24	61
3	40	4,0	6,22	11,2	66	8,57	45
4	40	6,0	6,46	10,4	53	7,67	44
5	40	7,2	6,57	10,1	52	7,23	35
6	40	8,0	6,75	9,22	46	7,07	37
1	40	8,8	6,92	7,09	37	5,45	43
2	40	10,0	7,07	6,44	45	5,82	42
3	40	12,0	7,14	8,95	39	8,1	36
4	50	10,0	6,14	10,9	46	9,84	38
5	50	10,8	6,28	9,45	38	7,37	32
6	50	12,0	6,4	8,7	35	6,85	31
1	50	13,2	6,59	7,15	27	5,97	31
2	50	14,0	6,68	6,98	32	5,58	28
3	50	16,0	6,97	5,96	26	5,02	24
4	50	16,8	7,12	15,3	46	9,66	46
5	60	10,0	6,27	14,3	74	13,7	64
6	60	11,6	6,35	11,5	63	10,8	52
1	60	13,2	6,5	6,12	51	5,82	43
2	60	14,0	6,7	7,11	32	6,31	29
3	60	16,0	6,79	5,83	25	5,28	24
4	60	18,0	6,83	6,16	29	5,54	27
5	60	18,8	7,04	8,61	55	6,98	43
6	60	20,0	7,13	11	60	9	55
1	70	14,0	6,24	10,9	53	9,32	42
2	70	16,0	6,4	7,23	28	6,92	26
3	70	18,0	6,6	6,12	25	4,25	19
4	70	18,8	6,8	5,25	23	4,87	18
5	70	32,0	6,96	7,42	35	5,62	33
6	70	32,8	7,08	9,81	37	8,98	41

Tabela A.2 – Resultados dos ensaios para determinação das condições de coagulação da água do rio Pardo

Jarro	Dosagens de produtos químicos (mg/L)		pH de Coag.	Água decantada Vs2= 1,5 cm/min		Vs2= 1,5 cm/min	
	Sulfato de Alumínio	Hidróxido de Sódio		Turb. (uT)	Cor (uH)	Turb. (uT)	Cor (uH)
1	80	17,2	6,27	6,92	34	7,12	29
2	80	19,2	6,35	4,83	22	3,83	22
3	80	20,0	6,42	3,59	16	3,19	9
4	80	22,0	6,56	4,78	17	3,74	14
5	80	20,0	6,61	3,97	27	3,31	11
6	80	21,2	6,69	3,15	9	2,98	8
1	80	20,8	6,75	4,97	15	4,57	17
2	80	22,4	6,81	4,22	18	3,84	10
3	80	18,8	6,85	3,92	22	3,24	14
4	80	24,0	6,9	6,12	18	4,31	15
5	80	26,0	7,08	12,03	57	9,32	45
6	90	16,0	6,13	12,2	55	10,5	51
1	90	19,2	6,35	5,9	36	5,29	27
2	90	20,8	6,4	3,62	22	3,54	16
3	90	21,6	6,49	3,71	19	3,56	15
4	90	22,4	6,63	3,18	18	2,98	13
5	90	23,2	6,73	3,98	21	3,59	18
6	90	24,0	6,87	6,09	24	5,83	20
1	100	22,0	6,21	6,91	47	5,04	27
2	100	24,0	6,3	4,89	34	3,46	14
3	100	26,0	6,4	3,31	19	3,14	9
4	100	26,0	6,48	4,25	14	2,37	16
5	100	26,4	6,55	4,28	19	3,43	17
6	100	28,0	6,65	4,31	18	3,16	14
1	100	29,2	6,75	4,96	25	3,66	22
2	100	30,0	6,9	6,21	25	3,61	23
3	100	32,0	7,15	6,89	54	5,46	32
4	110	24,0	6,19	13	45	7,39	28
5	110	26,0	6,32	3,98	21	2,99	5
6	110	280	6,42	3,71	17	3,02	8
1	110	30,0	6,53	3,76	15	4,38	18
2	110	30,4	6,65	3,81	16	4,35	24
3	110	31,2	6,73	5,22	39	5,24	27
4	110	32,0	6,87	12,8	46	7,73	25
5	110	34,0	7	10	40	4,26	13
6	110	35,2	7,18	18,9	67	15,6	44

ANEXO B

Resultados dos ensaios para determinação das condições de coagulação da água sintética para tratamento em ciclo completo

Tabela B.1 – Resultados dos ensaios para determinação das condições de coagulação da água sintética

Jarro	Dosagens de produtos químicos (mg/L)		pH de Coag.	Água decantada Vs2= 1,5 cm/min		Vs2= 1,5 cm/min	
	Sulfato de Alumínio	Hidróxido de Sódio		Turb. (uT)	Cor (uH)	Turb. (uT)	Cor (uH)
1	20	0,0	6,81	24	126	18,2	98
2	20	1,0	6,85	28,9	133	19,8	94
3	20	2,0	6,95	67,2	312	60,9	378
4	20	4,0	7,04	66,4	386	70,5	391
5	30	0,0	6,68	18,7	97	10,9	53
6	30	2,0	6,81	67,8	400	68,4	393
1	30	4,0	6,95	64,6	382	73	383
2	40	0,0	6,58	12,2	59	9,89	47
3	40	2,0	6,72	10,29	44	8,43	35
4	40	4,0	6,8	9,52	40	7,74	34
5	40	6,0	6,87	8,2	35	7,54	32
6	40	8,0	7,01	13,16	60	11,52	47
1	50	0,0	6,43	39,8	256	34,9	221
2	50	6,0	6,5	7,12	27	6,46	24
3	50	8,0	6,61	7,14	27	6,32	23
4	50	12,0	6,9	17,2	84	14,4	72
5	50	10,0	6,76	9,06	34	8,58	28
6	50	14,0	7,07	78,7	405	74,3	405
1	60	0,0	6,28	47,6	389	47,3	385
2	60	8,0	6,53	5,78	20	5,59	21
3	60	10,0	6,68	6,13	23	5,52	20
4	60	14,0	6,92	9,98	46	9,38	46
5	60	4,0	6,41	5,71	16	5,53	14
6	60	12,0	6,79	6,79	18	6,42	18
1	60	16,0	7,09	76,5	408	77,4	409
2	70	0,0	6,12	71,9	402	68,9	392
3	70	4,0	6,21	7,72	32	7,51	27
4	70	8,0	6,36	6,17	28	4,08	12
5	70	12,0	6,62	5,46	22	3,96	9
6	70	16,0	6,99	63,3	388	60,7	396

Tabela B.2 – Resultados dos ensaios para determinação das condições de coagulação da água sintética

Jarro	Dosagens de produtos químicos (mg/L)		pH de Coag.	Água decantada Vs2= 1,5 cm/min		Vs2= 1,5 cm/min	
	Sulfato de Alumínio	Hidróxido de Sódio		Turb. (uT)	Cor (uH)	Turb. (uT)	Cor (uH)
1	70	18,0	7,26	74	435	67,3	405
2	70	10,0	6,54	5,71	19	4,03	11
3	70	14,0	6,82	6,01	24	4,59	14
4	80	0,0	6,02	45,9	391	44,5	402
5	80	8,0	6,27	2,99	18	2,62	16
6	80	10,0	6,42	3,01	18	3	16
1	80	12,0	6,6	3,85	19	2,46	14
2	80	4,0	6,16	52	264	45	224
3	80	14,0	6,71	2,68	8	1,85	4
4	80	16,0	6,85	2,49	6	2,27	9
5	80	18,0	7	69,8	410	69,7	410
6	80	20,0	7,35	73,5	415	70,7	412
1	80	22,0	7,36	71,2	429	68,3	405
2	80	24,0	7,55	70,2	426	67,2	395
3	90	0,0	5,9	69,8	413	67,3	421
4	90	4,0	6	68,3	397	68,1	385
5	90	8,0	6,2	3,56	20	2,7	28
6	90	12,0	6,4	3,41	14	1,78	9
1	90	14,0	6,55	2,95	17	1,51	9
2	90	16,0	6,7	1,94	11	1,34	8
3	90	18,0	6,91	11,8	68	9,78	61
4	90	20,0	7,05	66	381	69,5	368
5	90	22,0	7,19	74,4	383	64,5	372
6	100	0,0	5,7	76	286	77,1	429
1	100	12,0	6,25	2,71	16	2,47	16
2	100	14,0	6,38	2,7	17	2,53	16
3	100	16,0	6,5	2,01	11	1,84	12
4	100	4,0	5,83	46,1	392	45,4	406
5	100	8,0	5,98	12,9	67	9,47	48
6	100	17,2	6,62	1,91	2	1,32	1
1	100	10,0	6,17	4,07	26	2,94	20
2	100	18,4	6,7	3,29	17	1,42	11
3	100	20,0	6,85	3,1	13	1,82	13
4	100	22,0	7,06	68,1	415	69,6	412
5	100	24,0	7,22	74,3	448	69,2	427
6	100	26,0	7,5	75,1	432	70,2	429