Campus de São Carlos

EFEITO DA MASSA MOLECULAR DAS
SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NA EFICIÊNCIA DA
COAGULAÇÃO COM O REAGENTE DE FENTON,
FLOCULAÇÃO E FLOTAÇÃO DE ÁGUAS DE
MESMA COR VERDADEIRA

Marcelo De Julio

Orientador: Prof. Tit. Luiz Di Bernardo

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

Marcelo De Julio

**EFEITO DA MASSA MOLECULAR DAS SUBSTÂNCIAS
HÚMICAS NA EFICIÊNCIA DA COAGULAÇÃO COM O
REAGENTE DE FENTON, FLOCULAÇÃO E FLOTAÇÃO
DE ÁGUAS DE MESMA COR VERDADEIRA**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP
EXEMPLAR REVISADO
Data de entrada no Serviço.....03/01/06
Ass.:.....Cesar

ORIENTADOR: Prof. Tit. Luiz Di Bernardo

DEDALUS - Acervo - EESC

31100053662

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, área de concentração em Hidráulica e Saneamento.

**São Carlos
2005**

Class.	TESE EESC
Cutt.	2856 m
Tombo	T006/06
Sysno	1489442

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

D278e De Julio, Marcelo
Efeito da massa molecular das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com reagente de Fenton, floculação e flotação de águas de mesma cor verdadeira / Marcelo De Julio. -- São Carlos, 2005.

Tese (Doutoramento) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2005.

Área: Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Tit. Luiz Di Bernardo.

1. Reagente de Fenton. 2. Coagulação. 3. Substâncias húmicas. 4. Massa molecular. 5. Flotação por ar dissolvido. 6. Águas de abastecimento. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **MARCELO DE JULIO**

Tese defendida e julgada em 25-11-2005 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Titular **LUIZ DI BERNARDO (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADO

Prof. Associado **SIDNEY SECKLER FERREIRA FILHO**
(Escola Politécnica/USP)

APROVADO

Prof. Dr. **CARLOS GOMES DA NAVE MENDES**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADO

Prof. Dr. **BERNARDO ARANTES DO NASCIMENTO TEIXEIRA**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Prof. Titular **EDUARDO FAUSTO DE ALMEIDA NEVES**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Profª. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Class.	TESE-EESC
Cutt.	2856 m
Tombo	T006/06
Sysno	1489442

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

D278e

De Julio, Marcelo

Efeito da massa molecular das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com reagente de Fenton, floculação e flotação de águas de mesma cor verdadeira / Marcelo De Julio. -- São Carlos, 2005.

Tese (Doutoramento) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2005.

Área: Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Tit. Luiz Di Bernardo.

1. Reagente de Fenton. 2. Coagulação. 3. Substâncias húmicas. 4. Massa molecular. 5. Flotação por ar dissolvido. 6. Águas de abastecimento. I. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a minha família. Meu pai, minha mãe, minha avó, meu avô (*in memoriam*) e minha esposa. Pela estrutura, apoio, compreensão e carinho durante toda esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Tit. Luiz Di Bernardo pelos valiosos ensinamentos e orientação.

Ao Prof. Dr. Eduardo Fausto de Almeida Neves, do Departamento de Química da UFSCar, pela sugestão de uso do reagente de Fenton.

À Profa. Dra. Eny Maria Vieira, do Instituto de Química de São Carlos/USP, pelos esclarecimentos referentes às substância húmicas e pelo equipamento de ultrafiltração cedido.

Aos demais professores do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP que muito contribuíram para minha formação.

À Profa. Dra. Ruth de Gouvêa Duarte pela ajuda na revisão final da tese.

Aos meus pais, Cyro e Crena, e minha avó, Angela, pela estrutura, apoio e incentivo durante toda minha formação.

À minha esposa, Tatiane Cristina Sakamoto, pelo companheirismo, compreensão, carinho e amor. E como se ainda não bastasse, pela indispensável ajuda prestada durante a realização dos ensaios em laboratório e no tratamento e apresentação dos dados.

Às minhas irmãs pelo incentivo.

Aos técnicos do Laboratório de Saneamento da EESC/USP, Paulo, Cidinha, Juliana e em especial ao amigo Julio.

Ao grande amigo Rodrigo pelo incentivo e colaboração desde o processo de seleção para a entrada no mestrado até as reflexões finais sobre a tese.

Aos funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP, Sá, Rose, Pavi, Fernanda, Flávia, André, Francisco, Wagner, Tereza e Idalina.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado e à FAPESP pelas bolsas de doutorado (Proc. 02/07680-2) e auxílio à pesquisa (Proc. 02/04622-1).

Aos amigos feitos durante a realização do doutorado e que estiveram ao meu lado durante todos estes anos: Cristiano, Gustavo, Sandro, Marcelo, Bianca, Cristina, Giovana, Glauce, Angela, Emília, Alexandre, Lyda e André (mineiro). E a todos os amigos da UFSCar e de Avaré por compreenderem minhas ausências.

E a todas as demais pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

DE JULIO, M. (2005). *Efeito da massa molecular das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com o reagente de Fenton, floculação e flotação de águas de mesma cor verdadeira*. 276p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2005.

A presença de substâncias húmicas em águas destinadas ao abastecimento tem ocasionado diversos problemas, entre eles a formação de subprodutos halogenados, principalmente quando se emprega a pré-oxidação com cloro. Com o reagente de Fenton não há a possibilidade de formação desses indesejáveis compostos halogenados, pois o forte poder oxidativo do reagente de Fenton é devido ao radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$). Aliado a isto, com o mesmo produto químico se pode ter a pré-oxidação e coagulação de compostos orgânicos, pois o reagente de Fenton consiste na aplicação de íons de Fe^{+2} e peróxido de hidrogênio em meio ácido, sendo o Fe^{+2} oxidado a Fe^{+3} . Como esses íons formam espécies hidrolisadas que atuam como coagulantes, o reagente de Fenton pode ter a dupla função de oxidação e coagulação nos processos de tratamento. Por isso, neste trabalho foi proposta uma metodologia para emprego do reagente de Fenton como agente coagulante no tratamento de águas contendo cor elevada causada pela introdução de substâncias húmicas extraídas de turfa. Além disto, foi estudado o efeito da massa molecular das substâncias húmicas na eficiência da coagulação, floculação e flotação de águas; para isto foram preparadas 4 águas distintas apresentando a mesma cor verdadeira, mas com substâncias húmicas de diferentes massas moleculares, obtidas por fracionamento por ultrafiltração. Por meio da otimização da dosagem de coagulante e respectivo pH de coagulação e posterior construção dos diagramas de coagulação para cada água de estudo, verificou-se que a água preparada com as substâncias húmicas de menor massa molecular apresentou maior grau de dificuldade para tratamento, requerendo dosagens de coagulante (reagente de Fenton) bem mais elevadas em relação às águas preparadas com substâncias húmicas de maior massa molecular. Adicionalmente, foram realizados ensaios de filtração em areia após a flotação, procurando-se simular tratamento em ciclo completo, tendo sido constatado que com o reagente de Fenton empregado como agente coagulante, a água filtrada atendeu ao padrão de potabilidade vigente no Brasil em relação aos parâmetros medidos (cor aparente ≤ 3 uH, turbidez $< 0,5$ uT e ferro total residual $< 0,005$ mg/L). Os valores de absorvância e carbono orgânico total da água filtrada também foram muito pequenos, indicando que a formação dos subprodutos da desinfecção com cloro seriam insignificantes.

Palavras chaves: reagente de Fenton; coagulação; substâncias húmicas; massa molecular; flotação por ar dissolvido; águas de abastecimento.

ABSTRACT

DE JULIO, M. (2005). *Humic substances molecular weight effect on coagulation with Fenton's reagent, flocculation and flotation of waters with the same true color*. 276p. Thesis (Doctorate) – Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos. 2005.

Humic substances' presence in water destined for supply has brought many problems, such as halogenated byproducts formation, mainly when chlorine is used as preoxidant. With Fenton's reagent there is no formation possibility of these undesirable halogenated compounds, since the strong oxidative power of Fenton's reagent is due to hydroxyl radical ($\text{OH}^\bullet$). In addition, with the same chemical product, it is possible to have the preoxidation and coagulation of organic compounds, because Fenton's reagent consists of Fe^{+2} ions and hydrogen peroxide application under acid conditions, with Fe^{+2} oxidized to Fe^{+3} . Since these ions form hydrolyzed species that act as coagulants, Fenton's reagent can have the double function of oxidation and coagulation on treatment processes. Because of this, the current work proposed a methodology to use Fenton's reagent as coagulant agent in the treatment of waters having high true color caused by the introduction of humic substances extracted by peat. Besides this, humic substances molecular weight effect on coagulation, flocculation and flotation of waters was studied; for this, 4 distinct waters having the same true color were prepared, but with different humic substances molecular weights, obtained by ultrafiltration fractioning. Through optimization of coagulant dosage and respective coagulation pH and posterior construction of coagulation diagrams for each studied water, it was verified that the water prepared with the smallest molecular weight humic substances was more difficult to treat, requiring higher coagulant (Fenton's reagent) dosages compared with the waters prepared with larger molecular weight humic substances. Furthermore, experiments of filtration after flotation were carried out, trying to simulate a complete cycle treatment, which verified that with Fenton's reagent, employed as coagulant agent, the filtered water reached the Brazilian potable standards concerning the measured parameters (apparent color ≤ 3 HU, turbidity < 0.5 TU and residual total iron < 0.005 mg/L). The absorbance and total organic carbon values of filtered water were also very low, indicating that the disinfection byproducts formation with chlorine would be insignificant.

Keywords: Fenton's reagent; coagulation; humic substances; molecular weight; dissolved air flotation; drinking water.

Lista de Figuras

Figura 3.1. Distribuição do tamanho das partículas presentes na água. Fonte: Cepis (1973).....	7
Figura 3.2. Principais caminhos propostos para a formação das SHs pela decomposição de resíduos animais e vegetais.Fonte: Sargentini Jr (1999).....	9
Figura 3.3. Porcentagem do COD em relação a cada fração de diferentes massas moleculares das SHs. Fonte: Campos (2004).....	13
Figura 3.4. Porcentagem de COD nas frações de diferentes massas moleculares em relação a AH e AF. Fonte: Campos (2004).....	13
Figura 3.5. Configuração esquemática da Dupla Camada Elétrica.Fonte: American Water Works Association (AWWA), (1990).....	15
Figura 3.6. Energia potencial de interação de partículas coloidais.Fonte: Carrion et al. (1984).....	16
Figura 3.7. Diagrama de coagulação do alumínio para remoção de cor verdadeira (concentração de ácido húmico = 4 mg/L; cor verdadeira = 100 uH; turbidez $\cong$ 0 uT). Fonte: Edwards e Amirtharajah (1985).....	20
Figura 3.8. Diagrama de coagulação do alumínio para remoção de cor verdadeira (concentração de ácido húmico = 4 mg/L; cor verdadeira = 100 uH; turbidez = 27 a 30 uT).Fonte: Edwards e Amirtharajah (1985).....	21
Figura 3.9. Diagrama de coagulação (cor remanescente) para o cloreto férrico – Vs=1cm/min. Fonte: Pavanelli (2001).....	23
Figura 3.10. Diagrama de coagulação (cor remanescente) para o sulfato férrico – Vs=1cm/min. Fonte: Pavanelli (2001).....	24
Figura 3.11. Diagrama de solubilidade do Ferro III. Adaptado de Baes e Mesmer (1976).....	27
Figura 3.12. Diagrama de solubilidade do Ferro II. Adaptado de Baes e Mesmer (1976).....	28
Figura 3.13. Porcentagem remanescente da cor aparente em função do tempo e gradiente de mistura rápida para velocidade ascensional = 10 cm/min. Fonte: Centurione Filho (2002).....	31
Figura 3.14. Relação entre gradiente de velocidade e tempo de floculação para diferentes eficiências, com 1 e 4 reatores em série. Fonte Argaman e Kaufman (1970).	33
Figura 3.15. Influência dos parâmetros de floculação na eficiência da flotação.Fonte: Dombroski (1996).....	35
Figura 3.16. Ângulo de contato entre uma fase sólida e uma fase gasosa imersas em uma fase líquida. Fonte: Shergold (1984).....	36
Figura 3.17. Concentração de ar dissolvido na água em função da pressão e temperatura.Fonte: Rees et al. (1980).....	38
Figura 3.18. Fotos ilustrando o tamanho das bolhas de ar para dois valores de pressão na câmara de saturação. Fonte: Di Bernardo e Dantas (2005).....	39
Figura 3.19. Influência da pressão de saturação no diâmetro das microbolhas geradas. Fonte: Hélène (1978).....	39
Figura 3.20. Curvas de eficiência de remoção de cor aparente em função da velocidade de flotação para diferentes valores de razão de recirculação (R). Pressão de saturação de 392 kPa e água bruta com cor aparente de 149 uH e turbidez de 5,6 uT. Fonte: Reali (1991).....	40
Figura 3.21. Porcentagem remanescente da turbidez em função da porcentagem de recirculação para pressão na câmara de saturação de 400 kPa. Fonte: Santos (1997).....	41

Figura 4.1. Fluxograma geral mostrando as fases e etapas em que foram divididas o projeto de doutorado.....	45
Figura 4.2. Fluxograma geral da parte experimental.....	46
Figura 4.3. Embalagens contendo substâncias húmicas em banho de HCl.....	48
Figura 4.4. Fluxograma das etapas envolvidas na extração e purificação das SHs.....	48
Figura 4.5. Foto ilustrativa do sistema de filtração à vácuo nas membranas de 0,45 µm.....	51
Figura 4.6. Foto ilustrativa do sistema de fracionamento por ultrafiltração (Vivaflow50).....	51
Figura 4.7 – Foto ilustrativa do fracionamento das SHs no equipamento de ultrafiltração vivaflow 50.....	52
Figura 4.8 – Esquema do jarro do floteste. Fonte: Di Bernardo et al. (2002).....	62
Figura 4.9. Foto do equipamento de flotação por ar dissolvido (floteste) acoplado ao Kit de filtros de laboratório de areia (FLA).....	74
Figura 5.1. Curva de calibração da cor das SHs para pH = 4,0.....	82
Figura 5.2. Curva de calibração da cor das SHs para pH = 4,5.....	82
Figura 5.3. Curva de calibração da cor das SHs para pH = 5,0.....	83
Figura 5.4. Curva de calibração da cor das SHs para pH = 5,5.....	83
Figura 5.5. Curva de calibração da cor das SHs para pH = 6,0.....	83
Figura 5.6. Curva de calibração da cor das SHs para pH = 6,5.....	84
Figura 5.7. Curva de calibração da cor das SHs para pH = 7,0.....	84
Figura 5.8. Curvas de calibração da cor em relação ao pH para as SHs extraídas de turfa.....	85
Figura 5.9. Efeito do aumento da dosagem de H ₂ O ₂ na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 40 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O e 9,0 mg/L de NaOH no primeiro jarro do floteste.....	93
Figura 5.10. Efeito do aumento da dosagem de H ₂ O ₂ na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 40 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O e 9,0 mg/L de NaOH no segundo jarro do floteste.....	94
Figura 5.11. Efeito do aumento da dosagem de H ₂ O ₂ na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 40 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O e 9,0 mg/L de NaOH no terceiro jarro do floteste.....	94
Figura 5.12. Efeito da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 40 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O e 9,0 mg/L de NaOH para velocidade ascensional de 10 cm/min. Normal: FeSO ₄ .7H ₂ O seguido do H ₂ O ₂ ; Inversa: H ₂ O ₂ seguido do FeSO ₄ .7H ₂ O.....	96
Figura 5.13. Efeito da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 40 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O e 9,0 mg/L de NaOH para velocidade ascensional de 5 cm/min. Normal: FeSO ₄ .7H ₂ O seguido do H ₂ O ₂ ; Inversa: H ₂ O ₂ seguido do FeSO ₄ .7H ₂ O.....	97
Figura 5.14. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 40 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O, 39,2 mg/L de H ₂ O ₂ e 9,0 mg/L de NaOH no primeiro jarro do floteste.....	99
Figura 5.15. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 40 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O, 29,4 mg/L de H ₂ O ₂ e 9,0 mg/L de NaOH no segundo jarro do floteste.....	99
Figura 5.16. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 40 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O, 14,7 mg/L de H ₂ O ₂ e 9,0 mg/L de NaOH no terceiro jarro do floteste.....	100

Figura 5.17. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 35 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 9,0 mg/L de NaOH no primeiro jarro do floteste.....	102
Figura 5.18. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 35 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 9,0 mg/L de NaOH no segundo jarro do floteste.....	103
Figura 5.19. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 35 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 9,0 mg/L de NaOH no terceiro jarro do floteste.....	103
Figura 5.20. Efeito da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 35 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 9,0 mg/L de NaOH para velocidade ascensional de 10 cm/min. Normal: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido do H_2O_2 ; Inversa: H_2O_2 seguido do $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	105
Figura 5.21. Efeito da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 35 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 9,0 mg/L de NaOH para velocidade ascensional de 5 cm/min. Normal: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido do H_2O_2 ; Inversa: H_2O_2 seguido do $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	105
Figura 5.22. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 35 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 34,2 mg/L de H_2O_2 e 9,0 mg/L de NaOH no primeiro jarro do floteste.....	107
Figura 5.23. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 35 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 25,7 mg/L de H_2O_2 e 9,0 mg/L de NaOH no segundo jarro do floteste.....	107
Figura 5.24. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 35 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 12,8 mg/L de H_2O_2 e 9,0 mg/L de NaOH no terceiro jarro do floteste.....	108
Figura 5.25. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 45 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 12,0 mg/L de NaOH no primeiro jarro do floteste.....	110
Figura 5.26. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 45 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 12,0 mg/L de NaOH no segundo jarro do floteste.....	111
Figura 5.27. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 45 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 12,0 mg/L de NaOH no terceiro jarro do floteste.....	111
Figura 5.28. Efeito da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 45 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 12,0 mg/L de NaOH para velocidade ascensional de 10 cm/min. Normal: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido do H_2O_2 ; Inversa: H_2O_2 seguido do $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	112
Figura 5.29. Efeito da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 45 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 12,0 mg/L de NaOH para velocidade ascensional de 5 cm/min. Normal: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido do H_2O_2 ; Inversa: H_2O_2 seguido do $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	113
Figura 5.30. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 45 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 44,0 mg/L de H_2O_2 e 12,0 mg/L de NaOH no primeiro jarro do floteste.....	115
Figura 5.31. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 45 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 33,0 mg/L de H_2O_2 e 12,0 mg/L de NaOH no segundo jarro do floteste.....	115

Figura 5.32. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 16,5 mg/L de H_2O_2 e 12 mg/L de NaOH no terceiro jarro do floteste.....	116
Figura 5.33. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	120
Figura 5.34. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	121
Figura 5.35. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	122
Figura 5.36. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	123
Figura 5.37. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	124
Figura 5.38. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	125
Figura 5.39. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e >100 kDa ($V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	126
Figura 5.40. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa ($V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	127
Figura 5.41. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e >100 kDa ($V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	128
Figura 5.42. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa ($V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	129
Figura 5.43. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa ($V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	130

Figura 5.44. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 µm e > 100 kDa (Va = 5 cm/min).....	131
Figura 5.45. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa (Va = 15 cm/min).....	132
Figura 5.46. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa (Va = 15 cm/min).....	133
Figura 5.47. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa (Va = 10 cm/min).....	134
Figura 5.48. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa (Va = 10 cm/min).....	135
Figura 5.49. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa (Va = 5 cm/min).....	136
Figura 5.50. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa (Va = 5 cm/min).....	137
Figura 5.51. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa (Va = 15 cm/min).....	138
Figura 5.52. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa (Va = 15 cm/min).....	139
Figura 5.53. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa (Va = 10 cm/min).....	140
Figura 5.54. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa (Va = 10 cm/min).....	141
Figura 5.55. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa (Va = 5 cm/min).....	142
Figura 5.56. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa (Va = 5 cm/min).....	143
Figura 5.57. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm.....	155

Figura 5.58. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm	156
Figura 5.59. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de cor aparente remanescente para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm	157
Figura 5.60. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm	158
Figura 5.61. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.....	160
Figura 5.62. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.....	160
Figura 5.63. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de cor aparente remanescente para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.....	161
Figura 5.64. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.....	161
Figura 5.65. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.....	163
Figura 5.66. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.....	163
Figura 5.67. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de cor aparente remanescente para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.....	164
Figura 5.68. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.....	164
Figura 5.69. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs menor que 30 kDa.....	166
Figura 5.70. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs menor que 30 kDa.....	167
Figura 5.71. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de cor aparente remanescente para a água de estudo contendo a fração das SHs menor que 30 kDa.....	167
Figura 5.72. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ para a água de estudo contendo a fração das SHs menor que 30 kDa.....	168
Figura 5.73. Cor aparente remanescente em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Mistura Rápida para $V_a = 15 \text{ cm/min}$	173
Figura 5.74. Cor aparente remanescente em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Mistura Rápida para $V_a = 10 \text{ cm/min}$	173

Figura 5.75. Cor aparente remanescente em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Mistura Rápida para $V_a = 5$ cm/min.....	174
Figura 5.76. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Mistura Rápida para $V_a = 15$ cm/min.....	174
Figura 5.77. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Mistura Rápida para $V_a = 10$ cm/min.....	175
Figura 5.78. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Mistura Rápida para $V_a = 5$ cm/min.....	175
Figura 5.79. Cor aparente remanescente em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Flocculação para $V_a = 15$ cm/min.....	182
Figura 5.80. Cor aparente remanescente em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Flocculação para $V_a = 10$ cm/min.....	182
Figura 5.81. Cor aparente remanescente em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Flocculação para $V_a = 5$ cm/min.....	183
Figura 5.82. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Flocculação para $V_a = 15$ cm/min.....	183
Figura 5.83. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Flocculação para $V_a = 10$ cm/min.....	184
Figura 5.84. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Flocculação para $V_a = 5$ cm/min.....	184
Figura 5.85. Cor aparente remanescente em função da taxa de recirculação (R).....	188
Figura 5.86. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função da taxa de recirculação (R).....	189
Figura 5.87. Cor aparente remanescente em função do tempo de pressurização da câmara de saturação (T_{sat}).....	191
Figura 5.88. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função do tempo de pressurização da câmara de saturação (T_{sat}).....	191
Figura 5.89. Cor aparente remanescente em função da pressão na câmara de saturação (P).....	194
Figura 5.90. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função da pressão na câmara de saturação (P).....	194
Figura 5.91. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 15 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 4,5 mg/L de NaOH.....	202
Figura 5.92. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função do aumento da dosagem de H_2O_2 para dosagem de 15 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 4,5 mg/L de NaOH.....	202
Figura 5.93. Efeito da sequência de adição dos produtos químicos na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 15 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH.....	205
Figura 5.94. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função da sequência de adição dos produtos químicos para dosagem de 15 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH. Normal: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido do H_2O_2 ; Inversa: H_2O_2 seguido do $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	206

Figura 5.95. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH....	208
Figura 5.96. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função do tempo de oxidação para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH.....	208
Figura 5.97. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de sulfato ferroso x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	213
Figura 5.98. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de sulfato ferroso x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	214
Figura 5.99. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de sulfato ferroso x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	215
Figura 5.100. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de sulfato ferroso x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	216
Figura 5.101. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de sulfato ferroso x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	217
Figura 5.102. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de sulfato ferroso x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	218
Figura 5.103. Cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de H_2O_2 e do pH de oxidação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm	221
Figura 5.104. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função da dosagem de H_2O_2 e do pH de oxidação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm	222

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Classificação das SHs segundo Oden (1919) ¹ Fonte: Black e Christman (1963) ^a	9
Tabela 3.2. Propriedades físicas e químicas dos ácidos húmicos e fúlvicos. Fonte: Snoeyink et al. (1980).....	10
Tabela 3.3. Resultados de análise elementar das SHs. Fonte: Campos (2004).....	12
Tabela 3.4. Concentração de COD nas frações de SHs de diferentes massas moleculares e na fração filtrada apenas em membrana de 0,45 µm, sem separação (total) e após separação em AH e AF. Fonte: Campos (2004).....	12
Tabela 3.5. Potenciais de oxirredução de alguns agentes oxidantes. Fonte: Huang et al. (1993).....	26
Tabela 3.6. Influência dos parâmetros de floculação na eficiência da flotação. Fonte: Dombroski (1996).....	34
Tabela 4.1. Parâmetros físicos adotados para os ensaios da 1ª etapa.....	58
Tabela 4.2. Parâmetros físicos adotados para os ensaios da 2ª e 3ª etapas.....	59
Tabela 4.3. Granulometria da areia.....	73
Tabela 4.4. Vazões e respectivas taxas de filtração.....	75
Tabela 5.1. Principais características físicas e químicas da água do poço artesiano do Campus I da USP de São Carlos.....	86
Tabela 5.2. Principais características físicas e químicas da água de estudo preparada com a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45µm.....	86
Tabela 5.3. Principais características físicas e químicas da água de estudo preparada com a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 µm e > 100 kDa.....	87
Tabela 5.4. Principais características físicas e químicas da água de estudo preparada com a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.....	87
Tabela 5.5. Principais características físicas e químicas da água de estudo preparada com a fração das SHs < 30 kDa.....	88
Tabela 5.6. Resultados para dosagem de 25 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O e 13,9 mg/L de H ₂ O ₂	89
Tabela 5.7. Resultados para dosagem de 30 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O e 11 mg/L de H ₂ O ₂	90
Tabela 5.8. Resultados para dosagem de 40 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O e 24,5 mg/L de H ₂ O ₂	91
Tabela 5.9. Resultados para dosagem de 40 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O e 9,0 mg/L de NaOH.....	92
Tabela 5.10. Resultados da verificação da sequência de adição dos produtos químicos para dosagem de 40 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O e 9,0 mg/L de NaOH. Em azul escuro FeSO ₄ .7H ₂ O seguido do H ₂ O ₂ e, em azul claro, a ordem inversa.....	96
Tabela 5.11. Resultados da verificação da influência do tempo de oxidação para dosagem de 40 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O e 9,0 mg/L de NaOH.....	98
Tabela 5.12. Resultados para dosagem de 35 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O e 12,8 mg/L de H ₂ O ₂	101
Tabela 5.13. Resultados para dosagem de 35 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O e 9,0 mg/L de NaOH.....	101
Tabela 5.14. Resultados da verificação da sequência de adição dos produtos químicos para dosagem de 35 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O e 9,0 mg/L de NaOH. Em azul escuro FeSO ₄ .7H ₂ O seguido do H ₂ O ₂ , em verde a ordem inversa e em azul claro a adição simultânea dos dois produtos.....	104

Tabela 5.15. Resultados da verificação da influência do tempo de oxidação para dosagem de 35 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 9,0 mg/L de NaOH.....	106
Tabela 5.16. Resultados para dosagem de 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 16,5 mg/L de H_2O_2	109
Tabela 5.17. Resultados para dosagem de 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 12,0 mg/L de NaOH.....	109
Tabela 5.18. Resultados da verificação da sequência de adição dos produtos químicos para dosagem de 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 12,0 mg/L de NaOH. Em azul escuro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 , em verde a ordem inversa e em azul claro a adição simultânea dos dois produtos.....	112
Tabela 5.19. Resultados da verificação da influência do tempo de oxidação para dosagem de 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 12,0 mg/L de NaOH.....	114
Tabela 5.20. Efeito da diluição.....	117
Tabela 5.21. Potencial zeta da água coagulada com diferentes dosagens de produtos químicos.....	152
Tabela 5.22. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm	154
Tabela 5.23. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm	154
Tabela 5.24. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.....	159
Tabela 5.25. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.....	159
Tabela 5.26. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.....	162
Tabela 5.27. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.....	162
Tabela 5.28. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs menor que 30 kDa.....	165
Tabela 5.29. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs menor que 30 kDa.....	166
Tabela 5.30. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\text{mr}} = 400 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	169
Tabela 5.31. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\text{mr}} = 400 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	169
Tabela 5.32. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\text{mr}} = 400 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	169
Tabela 5.33. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\text{mr}} = 600 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	170
Tabela 5.34. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\text{mr}} = 600 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	170

Tabela 5.35. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescente: ($G_{mr} = 600 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	170
Tabela 5.36. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 800 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	170
Tabela 5.37. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 800 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	171
Tabela 5.38. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 800 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	171
Tabela 5.39. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 1000 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	171
Tabela 5.40. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 1000 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	171
Tabela 5.41. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 1000 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	172
Tabela 5.42. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 1200 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	172
Tabela 5.43. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 1200 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	172
Tabela 5.44. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 1200 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	172
Tabela 5.45. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\Pi} = 20 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	177
Tabela 5.46. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\Pi} = 20 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	177
Tabela 5.47. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\Pi} = 20 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	177
Tabela 5.48. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\Pi} = 25 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	178
Tabela 5.49. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\Pi} = 25 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	178
Tabela 5.50. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescente: ($G_{\Pi} = 25 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	178
Tabela 5.51. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\Pi} = 30 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	178
Tabela 5.52. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\Pi} = 30 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	179
Tabela 5.53. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\Pi} = 30 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	179
Tabela 5.54. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\Pi} = 40 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	179
Tabela 5.55. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\Pi} = 40 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	179
Tabela 5.56. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\Pi} = 40 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	180
Tabela 5.57. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\Pi} = 60 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	180
Tabela 5.58. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\Pi} = 60 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	180
Tabela 5.59. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\Pi} = 60 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	180

Tabela 5.60. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\eta} = 90 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	181
Tabela 5.61. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\eta} = 90 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	181
Tabela 5.62. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\eta} = 90 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	181
Tabela 5.63. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função da taxa de recirculação R ($V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	188
Tabela 5.64. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função da taxa de recirculação R ($V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	188
Tabela 5.65. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função da taxa de recirculação R ($V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	188
Tabela 5.66. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do tempo de pressurização da câmara de saturação ($V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	190
Tabela 5.67. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do tempo de pressurização da câmara de saturação ($V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	190
Tabela 5.68. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do tempo de pressurização da câmara de saturação ($V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	190
Tabela 5.69. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função da pressão na câmara de saturação ($V_a = 15 \text{ cm/min}$).....	193
Tabela 5.70. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função da pressão na câmara de saturação ($V_a = 10 \text{ cm/min}$).....	193
Tabela 5.71. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função da pressão na câmara de saturação ($V_a = 5 \text{ cm/min}$).....	193
Tabela 5.72. Resultados dos ensaios de filtração em areia após flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e para a água de estudo contendo a fração das SHs com massa molecular entre $0,45 \mu\text{m}$ e $> 100 \text{ kDa}$	196
Tabela 5.73. Resultados dos ensaios de filtração em areia após flotação para a água de estudo contendo as frações das SHs com massas moleculares entre 100 e 30 kDa e menor que 30 kDa.....	197
Tabela 5.74. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do aumento da dosagem de H_2O_2 para $V_a = 15 \text{ cm/min}$	200
Tabela 5.75. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do aumento da dosagem de H_2O_2 para $V_a = 10 \text{ cm/min}$	201
Tabela 5.76. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do aumento da dosagem de H_2O_2 para $V_a = 5 \text{ cm/min}$	201
Tabela 5.77. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH para $V_a = 15 \text{ cm/min}$. Normal: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 ; Inversa: H_2O_2 seguido do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	205
Tabela 5.78. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH para $V_a = 10 \text{ cm/min}$	205
Tabela 5.79. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH para $V_a = 5 \text{ cm/min}$	205

Tabela 5.80. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do tempo de oxidação para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH para $V_a = 15$ cm/min.....	207
Tabela 5.81. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do tempo de oxidação para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH para $V_a = 10$ cm/min.....	207
Tabela 5.82. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do tempo de oxidação para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH para $V_a = 5$ cm/min.....	207
Tabela 5.83. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação do efeito de cada produto químico na remoção dos parâmetros em questão para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH (este último nos três jarros) para $V_a = 15$ cm/min.....	210
Tabela 5.84. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação do efeito de cada produto químico na remoção dos parâmetros em questão para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH (este último nos três jarros) para $V_a = 10$ cm/min.....	210
Tabela 5.85. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação do efeito de cada produto químico na remoção dos parâmetros em questão para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH (este último nos três jarros) para $V_a = 5$ cm/min.....	210
Tabela 5.86. Influência da oxidação das SHs em função da dosagem de H_2O_2 e pH de oxidação.....	220
Tabela 5.87. Resultados dos ensaios de filtração em areia após flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm para verificação do efeito de cada produto químico na remoção dos parâmetros em questão.....	224
Tabela A – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm	243
Tabela B – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.....	250
Tabela C – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 100 e 30 kDa.....	258
Tabela D – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa.....	264
Tabela E – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante (Sulfato Ferroso) x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm	270

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

AF – Ácidos Fúlvicos;
AH – Ácidos Húmicos;
AFA – Ácidos Fúlvicos Aquáticos;
AHA – Ácidos Húmicos Aquáticos;
COD – Carbono Orgânico Dissolvido;
COT – Carbono Orgânico Total;
CODB – Carbono Orgânico Dissolvido Biológico;
COA – Carbono Orgânico Assimilável;
DN – Diâmetro Nominal;
DQO – Demanda Química de Oxigênio;
DPD – N,N-diethyl-*p*-phenylenediamine;
ETA – Estação de Tratamento de Água;
FLA – Filtro de Laboratório de Areia;
IV – Infravermelho;
MON – Matéria Orgânica Natural;
NA_i – Nível d'água inicial no jarro no Floteste, referente à 2 L;
OH[•] – Radical Hidroxila;
PVC – Cloreto de Polivinila;
POA – Processos Oxidativos Avançados;
pH_{oxi} – pH da etapa oxidativa da reação do Reagente de Fenton;
pH_{coag} – pH de coagulação;
pH_{flot} – pH da água flotada ou do subnadante;
pH_{filtr} – pH da água filtrada;
SHs – Substâncias Húmicas;
SHA – Substâncias Húmicas Aquáticas;
TAS – Taxa de Aplicação Superficial;
UF – Ultrafiltração;
UV/Vis – Ultravioleta-Visível;
UASB – Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manto de Lodo;
uT – Unidade de Turbidez;
uH – Unidade Hanzen de cor;

T_{mr} – Tempo de Mistura Rápida;

G_{mr} – Gradiente de Velocidade Médio da Mistura Rápida;

T_f – Tempo de Floculação;

G_f – Gradiente de Velocidade Médio da Floculação;

P – Pressão de Saturação na Câmara de Saturação;

T_{sat} – Tempo de Saturação aplicado na Câmara de Saturação;

R – Razão de Recirculação ou Taxa de Recirculação;

V_a – Velocidade Ascensional ou Velocidade de Flotação;

S_p – Quantidade de Ar fornecido para a Flotação;

μ - 10⁻⁶ m;

η - 10⁻⁹ m;

ρ – massa específica;

3x – 3 vezes o requerido na estequiometria da reação do reagente de Fenton;

EESC – Escola de Engenharia de São Carlos;

USP – Universidade de São Paulo;

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos;

Hach – empresa mundial na área de saneamento.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
3. REVISÃO DA LITERATURA	7
3.1. Aspectos Gerais	7
3.2. Substâncias Causadoras de Cor	8
3.3. Coagulação Química	14
3.3.1. Compressão da camada difusa	17
3.3.2. Adsorção e neutralização de cargas	17
3.3.3. Varredura	18
3.3.4. Adsorção e formação de pontes	18
3.3.5. Algumas considerações sobre a coagulação química de águas contendo SHs	18
3.3.6. Diagramas de coagulação.....	20
3.3.7. Utilização do reagente de Fenton como coagulante	25
3.4. Mistura Rápida	31
3.5. Floculação	32
3.6. Flotação	35
3.7. Fracionamento das SHs por ultrafiltração	41
4. MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1. Coleta e secagem da turfa	44
4.2. Extração das SHs	47
4.3. Construção das curvas de calibração da cor em relação ao pH	49
4.4. Fracionamento das SHs por ultrafiltração	50
4.5. Preparação das águas de estudo	54
4.6. Preparação e titulação da solução de peróxido de hidrogênio	55
4.7. Parâmetros físicos da mistura rápida, floculação e flotação	57
4.8. Ensaio de coagulação, floculação e flotação para definir a metodologia para emprego do reagente de Fenton como agente coagulante	59
4.9. Metodologia para a realização dos ensaios	65
4.10. Efeito da diluição	66
4.11. Ensaio de coagulação, floculação e flotação visando otimizar a dosagem de coagulante x pH de coagulação para construção dos diagramas de coagulação	66

4.12. Medidas de potencial zeta	67
4.13. Reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação e construção das curvas de flotação	68
4.14. Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando adequar os parâmetros de mistura rápida para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm	69
4.15. Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando adequar os parâmetros de floculação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm	70
4.16. Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando adequar os parâmetros de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm	71
4.16.1. Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando adequar a quantidade de ar fornecido	71
4.16.2. Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando adequar o tempo de pressurização da câmara de saturação	72
4.16.3. Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando adequar a pressão na câmara de saturação	72
4.17. Ensaios de filtração em areia após a flotação	72
4.18. Residual de peróxido de hidrogênio na água filtrada	76
4.19. Verificação da metodologia para emprego do reagente de Fenton como agente coagulante	78
4.20. Avaliação da contribuição de cada produto químico na eficiência de remoção global	79
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1. Construção das curvas de calibração da cor em relação ao pH	82
5.2. Preparação das águas de estudo	85
5.3. Ensaios de coagulação, floculação e flotação para definir a metodologia para emprego do reagente de Fenton como agente coagulante	89
5.4. Efeito da diluição.....	117
5.5. Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando otimizar a dosagem de coagulante x pH de coagulação para construção dos diagramas de coagulação	117
5.6. Medidas de potencial zeta	152

5.7. Reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação e construção das curvas de flotação	153
5.8. Ensaio de coagulação, floculação e flotação visando adequar os parâmetros de mistura rápida para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm	169
5.9. Ensaio de coagulação, floculação e flotação visando adequar os parâmetros de floculação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm	177
5.10. Ensaio de coagulação, floculação e flotação visando adequar os parâmetros de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm	187
5.10.1. Ensaio de coagulação, floculação e flotação visando adequar a quantidade de ar fornecido	187
5.10.2. Ensaio de coagulação, floculação e flotação visando adequar o tempo de pressurização da câmara de saturação	190
5.10.3. Ensaio de coagulação, floculação e flotação visando adequar a pressão na câmara de saturação	193
5.11. Ensaio de filtração em areia após a flotação	195
5.12. Verificação da metodologia para emprego do reagente de Fenton como agente coagulante	200
5.13. Avaliação da contribuição de cada produto químico na eficiência de remoção global	210
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	227
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	232
APÊNDICE A	243
APÊNDICE B	250
APÊNDICE C	258
APÊNDICE D	264
APÊNDICE E	270

1. INTRODUÇÃO

O tamanho das partículas comprovadamente exerce grande influência quando da sua remoção por sedimentação. À medida que, nas dispersões, o tamanho das partículas diminui, se temperatura e viscosidade forem fixadas, diminui, também, a velocidade de sedimentação das mesmas, o que dificulta sua remoção. Neste caminho foi desenvolvida esta pesquisa, com o propósito de mostrar que, nos dispérsides, a massa molecular também exerce influência em sua remoção.

Ratnaweera et al. (1999), ao fracionarem substâncias húmicas (SHs) por ultrafiltração, para estudar a coagulação destas frações, observaram que, para a remoção de cor, as maiores moléculas de substâncias húmicas requereram quantidades menores de coagulante, comparadas às menores moléculas de substâncias húmicas. Di Bernardo¹ (informação verbal), realizando estudos de tratabilidade de águas provenientes de diferentes mananciais, encontrou águas com características muito semelhantes, expressas por meio de parâmetros tais como cor verdadeira, cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade, dureza, condutividade e observou que as condições de coagulação, mistura rápida, floculação e sedimentação (ou flotação) divergiam consideravelmente de uma para outra água; este fato levou o pesquisador a refletir que isto poderia ser devido às diferentes massas moleculares das substâncias húmicas predominantes em cada água. A idéia para a realização desta investigação científica surgiu destas observações.

Essas diferenças na tratabilidade da água podem ocorrer não somente com águas provenientes de diferentes mananciais mas, também, com água da mesma fonte, em função das mudanças que ocorrem na qualidade da água ao longo do ano e com o passar dos anos. Nos últimos anos, tem sido mundialmente aceito, que estas diferenças na tratabilidade da água são causadas principalmente pela matéria orgânica

¹ Informação fornecida pelo Professor Luiz Di Bernardo em sua sala na EESC/USP, em janeiro de 2002.

natural (MON) presente e devido, ainda, à mudanças ocorridas em suas características, entre elas o tamanho das moléculas que a compõem.

A matéria orgânica natural é uma complexa matriz de substâncias químicas orgânicas as quais podem ser derivadas de organismos vivos e de detritos de plantas, parcialmente degradadas pela ação de bactérias a partir de uma ou dessas duas fontes. Existe numerosas tentativas para definir-se MON; entretanto, tem-se concluído que a MON não pode ser definida simplesmente como estruturas químicas particulares mas, apenas, amplamente caracterizada em grupamentos genéricos. Essas caracterizações são complicadas pela variabilidade sazonal e temporal às quais a MON está sujeita. A característica da MON é dependente da fonte da qual é derivada e da degradação química e biológica a qual esta sujeita.

A presença da MON na água há muito tem sido reportada. Há muitos anos se sabe que ela é a maior responsável pela coloração das águas; entretanto somente na década de 70 foi identificado que ela reage com o cloro formando uma série de subprodutos da desinfecção – os mais conhecidos são os trihalometanos. A partir de então, as reações da MON não apenas com os desinfetantes mas, também, com outros produtos químicos empregados no tratamento de água e sua influência em todas as etapas envolvidas no tratamento (e até mesmo nas redes de distribuição) passaram a receber especial atenção.

A importância da remoção da matéria orgânica natural (MON), composta em sua maior parte de substâncias húmicas, deve-se ao fato de ela conferir características indesejáveis à água distribuída, as principais delas, segundo Ratnaweera et al. (1999), são a possibilidade de formar subprodutos (conforme mencionado) durante o processo de pré-oxidação e desinfecção, complexar-se com metais pesados e micropoluentes orgânicos e causar cor.

Outros problemas ainda podem ser associados à presença de compostos orgânicos em águas destinadas ao uso doméstico ou industrial. Estes compostos complexam-se facilmente com óxidos e interagem com argilo-minerais, ácidos graxos e praguicidas, promovendo sua solubilização. Por estarem envolvidos com o metabolismo e respiração celular, alteram significativamente o ambiente. Certos compostos orgânicos, quando presentes em águas de abastecimento, podem causar sabor, odor e proporcionar condições para o desenvolvimento de microrganismos, prejudicando a qualidade bacteriológica da água distribuída. Sua presença também tem sido relacionada

com problemas de corrosão em sistemas de distribuição, e interferem nos processos de desmineralização, proporcionando saturação acelerada das resinas trocadoras de íons ou colmatção das membranas. As SHs são também fortemente adsorvidas em carvão ativado reduzindo seu tempo de vida e tornando-o sem utilidade para a remoção de poluentes.

A vantagem da utilização do reagente de Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) decorre da possibilidade de se ter a pré-oxidação das substâncias húmicas e a coagulação das mesmas, pois o reagente de Fenton consiste na aplicação de íons de Fe^{+2} e peróxido de hidrogênio em meio ácido. Na reação do reagente de Fenton, é formado o radical livre hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), altamente reativo ($E^\circ = 2,33 \text{ V}$, cujo valor é superior ao do ozônio e apenas levemente inferior ao do flúor) e não seletivo, atuando como agente oxidante intermediário (com tempo de meia vida da ordem de milisegundos), capaz de efetivamente oxidar numerosas substâncias orgânicas (Peyton 1988; Nogueira e Guimarães 2000). Como ambos íons, Fe^{+2} e Fe^{+3} , são coagulantes, o reagente de Fenton pode ter a dupla função de oxidação e coagulação nos processos de tratamento.

Como o forte poder oxidativo do reagente de Fenton é devido à liberação do radical livre hidroxila, existe outra grande vantagem, pois diante da crescente degradação dos mananciais, principalmente pelo lançamento de despejos tanto domésticos quanto industriais, torna-se cada vez mais necessária a pré-oxidação da água afluyente às estações de tratamento. Com o reagente de Fenton não há a possibilidade de formação dos indesejáveis compostos halogenados durante o processo de pré-oxidação, fato que não ocorreria utilizando-se o cloro como agente oxidante, produto este freqüentemente empregado quando a qualidade da água afluyente à estação de tratamento requer esta etapa adicional de tratamento.

Outra possível vantagem no uso do reagente de Fenton para remoção da MON, é que os coagulantes normalmente empregados em águas de abastecimento (sais de ferro e alumínio), em muitos casos, não são capazes de remover uma parcela da MON (FABRIS et al., 2004), parcela esta referida como matéria orgânica natural recalcitrante, que, para sua remoção, requerem processos alternativos de tratamento. Os denominados processos oxidativos avançados (POA) apresentam-se como esta alternativa, sendo o reagente de Fenton um de seus representantes.

Águas naturais apresentando cor verdadeira relativamente elevada e baixa turbidez são de difícil tratamento se empregada a tecnologia de tratamento de ciclo

completo com decantação; isto pode ser explicado pelo fato de que com baixos valores de turbidez, há diminuição da probabilidade de ocorrência do número de choques entre as partículas, o que dificulta sua agregação e, conseqüentemente, a formação dos flocos, reduzindo, assim, a eficiência da operação de floculação, bem como das unidades subseqüentes. Em pesquisa realizada por Edwards e Amirtharajah (1985), utilizando sulfato de alumínio como coagulante, o tratamento de águas com cor e turbidez foi mais fácil e menos oneroso do que o de águas somente com cor. Esses pesquisadores encontraram amplas regiões de pH de coagulação e dosagem de coagulante, além de terem sido aplicadas menores dosagens de sulfato de alumínio para água com cor e turbidez.

Conforme reportado por Reali (1984), a flotação pode ser uma alternativa extremamente interessante e competitiva no tratamento de águas com cor elevada e baixa turbidez, pois como os flocos formados geralmente apresentam baixa massa específica, há comprometimento na sua remoção por sedimentação. Com o objetivo de buscar as melhores condições de tratamento para a água de estudo desta pesquisa, foi empregada a tecnologia da flotação por ar dissolvido para ensaios de clarificação.

Este trabalho está inserido em uma linha de pesquisa sobre remoção de cor (substâncias húmicas) de águas de abastecimento, no Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP. Esta linha de pesquisa contempla a remoção de SHs por diferentes tecnologias de tratamento e com o emprego de diferentes produtos químicos, envolvendo os seguintes trabalhos: Remoção de substâncias húmicas no processo de filtração em múltiplas etapas (com filtro lento somente de areia e outro de areia e carvão ativado granular disposto como camada "sanduíche" entre duas camadas de areia), precedido de oxidação com ozônio (ALMEIDA, 2001); Remoção de substâncias húmicas por meio da oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio e filtração lenta (em filtros com e sem camada de carvão ativado granular) (TANGERINO, 2003); Remoção de substâncias húmicas na dupla filtração com filtro ascendente de pedregulho (operado com e sem descargas de fundo intermediárias) e filtro rápido descendente, empregando sulfato de alumínio como agente coagulante (BENINI, 2003); Influência das substâncias húmicas na formação de subprodutos decorrentes do uso de pré-oxidantes (cloro e dióxido de cloro) em tratamento de água (RIOS, 2004); Coagulação, floculação e sedimentação de águas de mesma cor verdadeira, mas preparadas com substâncias húmicas com diferentes massas moleculares, empregando o sulfato de alumínio como agente coagulante. Neste trabalho foi realizada uma caracterização

completa das substâncias húmicas empregas na referida linha de pesquisa (CAMPOS, 2004); Determinação de subprodutos clorados formados durante a etapa de oxidação (cloro e dióxido de cloro) de água contendo substâncias húmicas de diferentes massas moleculares (SANCHES, 2005); Dupla filtração com filtro ascendente em areia grossa (operado com e sem descargas de fundo intermediárias) e filtro rápido descendente, com e sem pré-oxidação com diversos agentes oxidantes: cloro, dióxido de cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio, peroxônio e permanganato de potássio, empregando sulfato de alumínio como agente coagulante (WIECHETECK, 2005); Efeito da pré-oxidação, coagulação (com sulfato de alumínio), filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas, empregando os oxidantes cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ozônio e peroxônio, tendo sido analisada a formação de 22 subprodutos (PASCHOALATO, 2005); Coagulação, floculação e flotação de águas de mesma cor verdadeira, mas preparadas com substâncias húmicas de diferentes massas moleculares, empregando o reagente de Fenton como agente coagulante, objeto de estudo desta tese.

Pesquisa recentemente iniciada abordará coagulação, floculação e sedimentação de águas de mesma cor verdadeira, mas preparadas com substâncias húmicas aquáticas de diferentes massas moleculares, empregando sulfato de alumínio, cloreto férrico e cloreto de polialumínio como coagulantes. Além disto, será realizada caracterização completa das substâncias húmicas aquáticas, semelhante à caracterização realizada por Campos (2004), para as substâncias húmicas extraídas de turfa.

O presente trabalho de investigação tem como proposta contribuir para a linha de pesquisa em andamento na EESC/USP, além de buscar maior entendimento dos fenômenos que governam a coagulação química de águas contendo substâncias húmicas empregando um oxidante/coagulante alternativo.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo desta pesquisa foi avaliar o efeito da massa molecular das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com reagente de Fenton, floculação e flotação de águas de mesma cor verdadeira.

Para a consecução deste objetivo, foi necessário o desenvolvimento de diversas etapas de trabalho, configurando os seguintes objetivos específicos:

- Definir uma metodologia para emprego do reagente de Fenton como agente coagulante, empregando a água de estudo contendo a fração das substâncias húmicas filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ;
- Otimizar o par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação e construir os diagramas de coagulação para a água de estudo contendo a fração das substâncias húmicas filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ;
- Adequar os parâmetros de mistura rápida, floculação e flotação para a água de estudo contendo a fração das substâncias húmicas filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ;
- Otimizar o par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação e construir os diagramas de coagulação para a água de estudo contendo a fração das substâncias húmicas entre 0,45 μm e $> 100 \text{ kDa}$;
- Otimizar o par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação e construir os diagramas de coagulação para a água de estudo contendo a fração das substâncias húmicas entre 100 kDa e 30 kDa;
- Otimizar o par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação e construir os diagramas de coagulação para a água de estudo contendo a fração das substâncias húmicas menores que 30 kDa;
- Investigar a qualidade final da água filtrada por meio da realização de ensaios de filtração em areia após a flotação.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Aspectos Gerais

As águas superficiais e mesmo as subterrâneas apresentam-se como uma mistura de 'água pura' mais impurezas, encontradas como sólidos dissolvidos ionizados, gases dissolvidos, metais, compostos orgânicos dissolvidos e matéria em suspensão, tais como, microrganismos (bactérias, algas, fungos), colóides etc. Estas impurezas são adquiridas de diversas maneiras, como passagem pelo solo (escoamento superficial e sub-superficial e infiltração), lavagem da atmosfera (chuvas ácidas), intrusão de água salgada, lançamento de efluentes domésticos e industriais, mineração etc.

Quando há impurezas dissolvidas na água, tem-se os dispersídes ou soluções propriamente ditas. Se as impurezas encontram-se dispersas sob a forma de pequenas partículas ou gotículas, tem-se os dispersóides ou dispersões coloidais. No caso de as impurezas apresentarem-se dispersas em forma de partículas grosseiras, tem-se dispersões ou suspensões. A Figura 3.1 apresenta as faixas de dimensões das partículas correspondentes a esta classificação.

Figura 3.1. Distribuição do tamanho das partículas presentes na água. Fonte: Cepis (1973).

3.2. Substâncias Causadoras de Cor

A cor presente em águas naturais, como por exemplo em rios, lagos e até mesmo em mananciais subterrâneos, pode variar sua tonalidade desde o amarelo até o marrom escuro e preto. Sua presença é devida, principalmente, à decomposição de matéria orgânica tanto de origem vegetal quanto animal. As substâncias resultantes, denominadas substâncias húmicas, embora estudadas desde o início do século passado, ainda apresentam inúmeras incertezas quanto à sua composição e estrutura molecular.

De acordo com Toledo (1973), na literatura, as substâncias húmicas têm sido definidas de maneiras bem diversas, como consequência de sua natureza complexa e do fato de não constituírem uma classe definida, mas um grupo dinâmico de compostos heterogêneos que constantemente mudam com o tempo e a conjuntura ambiental.

De modo geral, pode-se dizer que as substâncias húmicas são uma mistura heterogênea de substâncias de natureza química diversa, constituídas de ácidos amorfos, predominantemente aromáticos, hidrofílicos, com cadeias polieletrólíticas. Sua massa molecular tem sido assunto muito controvertido, com valores variando de 500 a 200000 Dalton. Para os valores de pH comumente encontrados em águas naturais, as substâncias húmicas apresentam carga negativa e suas macromoléculas possuem dimensões da ordem de 3,5 a 10 η m. A cor de uma amostra depende do pH do meio, verificando-se diminuição da cor com aumento do pH (MENDES, 1989).

A Figura 3.2 apresenta 5 principais caminhos para a formação das SHs. O principal processo é a oxidação de substratos hidrolisados monoméricos, para formar macromoléculas de cor aparentemente escura e massa molar elevada. O caminho de formação através das ligninas modificadas pode ocorrer predominantemente em solos mal drenados e em áreas hidromórficas, enquanto a síntese a partir de polifenóis pode ser de considerável importância para certos solos de florestas. Devido à rápida assimilação biológica dos açúcares, a teoria de condensação de aminoaçúcares é válida principalmente para meios de baixa atividade biológica (CARDOSO et al., 1992).

Figura 3.2. Principais caminhos propostos para a formação das SHs pela decomposição de resíduos animais e vegetais.

Fonte: Sargentini Jr (1999).

Oden¹ (1919 apud BLACK e CHRISTMAN, 1963^a) classificou as substâncias húmicas de acordo com sua solubilidade em diferentes condições, conforme apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Classificação das SHs segundo Oden (1919)¹.

NOME DA FRAÇÃO	CARACTERÍSTICA
Ácido húmico	Fração solúvel em NaOH e insolúvel em ácidos minerais e álcool.
Ácido fúlvico	Fração solúvel em ácidos minerais e NaOH.
Ácido himatomelânico	Fração solúvel em NaOH e álcool; insolúvel em ácidos minerais.
Humina	Resíduo da separação dos compostos anteriores (insolúvel em água e NaOH).

Fonte: Black e Christman (1963)^a.

¹ ODEN, S. (1919). Humic acids. *Kolloidchem. Beihefte*, 11:75 apud BLACK, A.P.; CHRISTMAN, R.F. (1963)^a. Characteristics of colored surface waters. *Journal AWWA*, v.55, n.6, p.753-770, jul.

As frações dos três ácidos são estruturalmente similares, diferenciando-se na massa molecular e conteúdo de grupos funcionais, com o ácido fúlvico possuindo menor massa molecular. Na Tabela 3.2 são apresentadas algumas propriedades físicas e químicas dos ácidos húmicos e fúlvicos.

Tabela 3.2. Propriedades físicas e químicas dos ácidos húmicos e fúlvicos.

Propriedade	Ácidos húmicos	Ácidos fúlvicos
Composição dos elementos (% em peso)		
C	50-60	40-50
H	4-6	4-6
O	30-35	44-50
N	2-4	<1-3
S	1-2	0-2
Solubilidade em ácido forte (pH 1)	não solúvel	solúvel
Faixa de peso molecular	<100 – alguns milhões	180 - 10000
Distribuição dos grupos funcionais	Porcentagem de oxigênio no grupo funcional indicado	
Carboxil	14-45	58-65
Fenol	10-38	9-19
Álcool	13-15	11-16
Carbonil	4-23	4-11
Metoxil	1-5	1-2

Fonte: Snoeyink et al. (1980).

As substâncias húmicas foram classificadas em dois grupos de acordo com análises feitas por espectroscopia por Toledo (1973):

- Grupos funcionais: carboxílicos, fenólicos, alcoólicos, quinonos, metoxílicos, carbonílicos e outros;
- Grupos aromáticos.

Pesquisas com águas naturais, realizadas por Black e Christman (1963^b), revelaram que as concentrações de compostos orgânicos variaram de 15 a 50 mg/L, das quais a maior parte da cor é devida ao ácido fúlvico (87%), seguido do ácido himatomelânico (11%) e do ácido húmico (2%).

A turfa, material geologicamente antigo, rico em matéria orgânica, é formada da lenta decomposição, tanto química como microbiológica, de materiais de origem vegetal, em ambientes úmidos, ácidos, de pouca oxigenação como pântanos e várzeas de rios e lagos.

As principais reservas de turfa, chamadas turfeiras, são encontradas no hemisfério Norte, no Canadá, Estados Unidos, Finlândia e Suécia. No Brasil estima-se existir cerca de 1,6 bilhões de metros cúbicos de material turfeiro, distribuídos em mais de duzentas turfeiras, ao longo do território nacional (PLANO 2015, 1993). As reservas potenciais estendem-se pela costa sul (na zona entre Gravataí e Viamão), costa nordeste (entre Salvador e Recife), região centro-oeste (ao longo do Rio Araguaia) e várzeas da planície do médio Amazonas. No Estado de São Paulo, a prospecção geológica executada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), determinou a localização e caracterizou os principais depósitos; os mais expressivos estão situados nos vales dos rios Mogi-Guaçu, Ribeira do Iguape e Jacaré-Pepira (MILKO, 1982). Os depósitos de turfa são a maior fonte de SHs. As turfás apresentam mais de 40% de matéria orgânica considerando-se o teor de água de 30%, ou mais de 60% se calculado com base no material seco a 110 °C.

A definição estrutural da turfa foi e continua um problema devido à grande variação da vegetação da qual a turfa provém e os diferentes climas sob o qual é formada. Além disso, a natureza, extensão do complexo biológico e reações químicas ocorridas na formação, afetam fortemente a característica da turfa. Classificações baseadas na vegetação original têm sido usadas como, *Musgo sphagnum*, o qual é o maior constituinte de turfás fibrosas utilizadas na agricultura; *Sedge* e outras plantas de pântano que são os maiores constituintes de turfás húmicas; e turfás *Saphric* resultando material de possível uso como combustível. No Brasil, há dois tipos de turfa: turfás de gramíneas, ciperáceas e outras plantas que crescem nos pântanos; e turfás de algas ou *Sapropelitos*. A turfa pode ser classificada em turfa branca e turfa negra, segundo seu grau de decomposição e humidificação (SUSZCZYNSKI, 1982).

As SHs provenientes de turfa ou de qualquer outro substrato, principais responsáveis pela cor em águas que poderão ser utilizadas no abastecimento público, podem ser precursoras de diversos problemas, se não forem eficientemente removidas.

No intuito de se conhecer as SHs empregadas na linha de pesquisa sobre remoção de cor (SHs) de águas de abastecimento, linha de pesquisa em andamento no Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP, Campos (2004), realizou detalhada caracterização das SHs extraídas de turfa (coletada no mesmo local, com as SHs extraídas com a mesma metodologia e fracionada com o mesmo equipamento e membranas que as empregadas na presente pesquisa). Assim, a referida caracterização aplica-se às SHs utilizadas na presente pesquisa.

A Tabela 3.3 traz os resultados da análise elementar a qual revela que, a porcentagem de oxigênio foi maior na fração de menor massa molecular (< 30 kDa). Este fato demonstra que, nessa fração, provavelmente a concentração de grupos carboxílicos, fenólicos, cetonas, ésteres e éteres seja maior do que nas outras frações (CAMPOS et al., 2003).

Tabela 3.3. Resultados de análise elementar das SHs.

Frações	Massa %				Razões atômicas		
	C	H	N	O*	H/C	O/C	C/N
0,45 μ m a >100 kDa	44,40	4,41	1,98	22,37	1,19	0,375	26,43
100 a 30 kDa	36,07	4,15	1,71	30,17	1,38	0,626	25,00
<30 kDa	26,53	3,74	1,11	39,85	1,69	1,12	27,62

* A porcentagem de O foi calculada por diferença, subtraindo-se o teor em cinzas de cada fração.

Fonte: Campos (2004).

Apesar de ainda não haver consenso entre os pesquisadores que estudam as SHs a respeito do que seriam os ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) e a separação dos mesmos da fração húmica, a teoria mais aceita e empregada é a que considera as diferentes solubilidades (ver Tabela 3.1). Campos (2004), empregando esta teoria, mas sem o fracionamento total, ou seja, sem a separação do ácido himatomelânico e humina, separou as frações de diferentes massas moleculares em AH e AF. A Tabela 3.4 apresenta os valores de COD de cada fração de diferentes massas moleculares, obtida após o ultrafracionamento e os valores de COD após a separação em AH e AF. As Figuras 3.3 e 3.4 apresentam os valores em porcentagem.

Tabela 3.4. Concentração de COD nas frações de SHs de diferentes massas moleculares e na fração filtrada apenas em membrana de 0,45 μ m, sem separação (total) e após separação em AH e AF.

FRAÇÕES	COD (mg C L ⁻¹)		
	Total	AF	AH*
Filtrada em 0,45 μ m	320,7	44,9	275,8
Filtrada em 0,45 μ m e > 100 kDa	245,3	19,6	225,7
100 a 30 kDa	38,22	27,87	10,35
< 30 kDa	18,97	16,71	2,26

* Obtido por diferença (Total- AF).

Fonte: Campos (2004).

Figura 3.3. Porcentagem do COD em relação a cada fração de diferentes massas moleculares das SHs.

Fonte: Campos (2004).

Figura 3.4. Porcentagem de COD nas frações de diferentes massas moleculares em relação a AH e AF.

Fonte: Campos (2004).

Verifica-se, na Figura 3.3, que a maior porcentagem do COD – após a amostra de SHs ter sido filtrada em membrana de 0,45 µm e fracionada em diferentes massas moleculares – encontra-se na faixa de 0,45 µm a > 100 kDa, com cerca de 75%. De acordo com Campos et al. (2005) este fato demonstra que SHs extraídas de turfa são formadas principalmente por AH, os quais, possuem estruturas mais condensadas, com maiores números de agregados moleculares ligados e, assim, com massas molares que podem atingir centenas de milhares de Dalton.

Na Figura 3.4 observa-se haver uma relação inversa da porcentagem de AH e AF com a diminuição da massa molecular. Segundo nova teoria proposta por Piccolo (2001) os AF seriam agregados, formados por pequenas moléculas, constituídos na maior parte por grupos oxigenados do que os AH (assim como pode ser observado na Tabela 3.3).

Assim essas moléculas menores permaneceriam estáveis em solução pela repulsão de cargas negativas, devido à dissociação desses compostos oxigenados. Os AH, por apresentarem menor número de grupos oxigenados, teriam maior força de atração entre as moléculas formando, assim, agregados maiores.

Burba et al. (1995) e Rocha et al. (1999) estudaram substâncias húmicas aquáticas (SHA) extraídas do rio Rhur na Alemanha e do rio Negro no Brasil, respectivamente. Após separação das SHA em diferentes massas moleculares, utilizando um sistema seqüencial de ultrafiltração, os autores verificaram que a maior quantidade das SHA possuía massa molecular entre 10 e 100 kDa. Geralmente cerca de 90% das SHA são constituídas de ácidos fúlvicos aquáticos (AFA) e apenas 10% correspondem aos ácidos húmicos aquáticos (AHA) (MALCOM, 1985). Campos et al. (2005) relacionaram esses dados com os apresentados na Figura 3.4 e comentaram que, como nas SHA, as frações com massa molecular menor do que 100 kDa, apresentaram maior concentração de AF do que AH.

3.3. Coagulação Química

Como referido por Di Bernardo e Dantas (2005), quando a qualidade da água bruta requer coagulação química, o desempenho de qualquer tecnologia de tratamento, essencialmente depende dessa etapa que, se deficiente, não removerá as impurezas ou provocará diminuição da eficiência nas unidades subseqüentes.

O processo de coagulação depende, fundamentalmente, das características da água a ser tratada e das impurezas nela contidas, expressas através de parâmetros como pH, alcalinidade, cor verdadeira, turbidez, temperatura, mobilidade eletroforética, força iônica, sólidos totais dissolvidos, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas em estado coloidal e em suspensão etc.

A seguir será feita breve exposição da teoria da coagulação para as partículas coloidais, pois esta se apresenta mais estudada e entendida, havendo maior consenso entre os pesquisadores e profissionais da área no mundo todo. O entendimento desta propiciará a compreensão do fenômeno da coagulação, para que a partir de então possam ser tecidas algumas considerações a respeito da coagulação de substâncias húmicas, fenômeno este ainda pouco compreendido.

As partículas coloidais, as substâncias húmicas e microorganismos em geral, apresentam carga superficial negativa quando submersos na água (mas a dispersão coloidal em si não apresenta carga líquida), repelindo-se uns aos outros, impedindo sua aglomeração para posterior remoção.

Nas partículas coloidais suas cargas superficiais são contrabalanceadas pelas cargas na fase aquosa, resultando a Camada Compacta. Íons negativos aproximam-se da Camada Compacta e, atraindo íons positivos, formam a Camada Difusa, que engloba a primeira (conforme a Figura 3.5). Estas duas camadas dão origem à chamada Dupla Camada Elétrica.

Figura 3.5. Configuração esquemática da Dupla Camada Elétrica.
Fonte: American Water Works Association (AWWA), (1990).

Esta elevada concentração de íons positivos próximos à superfície do colóide é denominada Camada de Stern. “O potencial elétrico criado pela presença do colóide na água diminui com a distância, a partir da superfície do mesmo, onde é máximo e denominado Potencial de Nernst” (DI BERNARDO, 1993, v.I, p.164). O potencial

elétrico existente na fronteira entre a camada compacta e a difusa é denominado Potencial Zeta, conceito que surgiu da aplicação de uma diferença de potencial em uma amostra de água possuindo colóides negativos de modo que uma determinada porção do meio, ao redor da partícula, caminha junto com esta na direção do eletrodo positivo, caracterizando o Plano de Cisalhamento.

Quando duas partículas coloidais se aproximam, passa a haver interação entre as forças de atração, devidas às forças de Van der Waals, e as forças eletrostáticas de repulsão, produzindo uma barreira (potencial) que impede a agregação. O processo de superação da barreira de repulsão para permitir a agregação é chamado coagulação (ver Figura 3.6).

Figura 3.6. Energia potencial de interação de partículas coloidais.
Fonte: Carrion et al. (1984).

A coagulação corresponde, portanto, na desestabilização das impurezas contidas na água, buscando a neutralização de suas cargas, para que a partir daí, seja possível sua remoção. A redução das forças de repulsão dá-se através da adição de produto químico apropriado (coagulante), geralmente sais de alumínio ou de ferro ou de polímeros sintéticos ou naturais.

A desestabilização das partículas pode ser alcançada pela ocorrência de quatro mecanismos distintos: **compressão da camada difusa; adsorção e neutralização de cargas; varredura ou captura em precipitado; e adsorção e formação de pontes.**

3.3.1. Compressão da camada difusa

Este mecanismo de coagulação provoca a desestabilização das partículas coloidais através da adição de íons de carga contrária; sua quantidade será tão menor, quanto maior for a carga do íon positivo. A introdução desses íons causa aumento na densidade de cargas na camada difusa, fazendo com que a mesma reduza o volume (diminuição da espessura) de sua esfera para manter-se eletricamente neutra, reduzindo também o potencial elétrico (potencial zeta), passando a haver um predomínio das forças de Van der Waals.

3.3.2. Adsorção e neutralização de cargas

Algumas espécies químicas, como cátions de Al^{+3} e Fe^{+3} , encontram-se hidratados na água formando ‘aquacomplexos’ (que não adsorvem nos colóides) os quais hidrolisam formando complexos hidrolisados do metal que adsorvem rapidamente, desestabilizando as partículas e permitindo a coagulação. Isto se deve, provavelmente, a interações químicas, tais como, pontes de hidrogênio, reações de coordenação, pontes covalentes e reações de troca iônica.

Neste mecanismo de coagulação a desestabilização é conseguida com dosagens de coagulante bem menores que as requeridas para a compressão da dupla camada; existe uma relação estequiométrica entre a quantidade da substância adsorvível e a concentração dos colóides. Um fato para o qual se deve atentar, é que caso haja superdosagem de espécies adsorvíveis, ocorrerá a reestabilização dos colóides, fenômeno também conhecido como reversão de cargas, no qual os colóides tornam-se carregados positivamente, repelindo-se uns aos outros, agora devido a cargas positivas.

3.3.3. Varredura

Segundo Di Bernardo (1993), dependendo da quantidade adicionada de sal (coagulante), do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água, poderá ocorrer a formação de precipitados do tipo $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ou de outros, que acabam por envolver as partículas coloidais. Como este mecanismo de coagulação não depende da neutralização das cargas superficiais, as condições ótimas de coagulação podem não corresponder ao ponto de mínimo potencial zeta.

Por requerer menor qualificação dos operadores, por trabalhar em amplas faixas de dosagem de coagulante e valores de pH e por apresentar maiores velocidades de sedimentação, em função dos flocos formados serem maiores do que aqueles formados pela adsorção e neutralização de cargas, este mecanismo é largamente empregado pela maioria das estações de tratamento, principalmente aquelas que utilizam a floculação e sedimentação antecedendo a filtração.

3.3.4. Adsorção e formação de pontes

De acordo com Mendes (1989), existe significativa variedade de compostos orgânicos naturais e sintéticos, caracterizados por grande cadeia molecular, que desfrutam da propriedade de possuir sítios ionizáveis ao longo de sua cadeia, capazes de agirem como eficientes coagulantes e servirem de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas. Esses polímeros podem ser catiônicos, aniônicos, não-iônicos e anfotéricos, dependendo da existência e natureza de suas cargas.

3.3.5. Algumas considerações sobre a coagulação química de águas contendo SHs

Embora os mecanismos de coagulação de substâncias húmicas ainda não sejam tão esclarecidos quanto os que governam a desestabilização de partículas causadoras de turbidez, a coagulação é o processo de tratamento mais utilizado para a remoção dessas substâncias de águas de abastecimento.

Buscando maior entendimento sobre os fenômenos que governam a coagulação de substâncias húmicas, Narkis e Rebhun (1977), realizaram pesquisas mostrando que ocorre reação de neutralização de cargas entre os cátions polivalentes do coagulante e os

grupos fenólicos e carboxílicos das moléculas de ácidos húmicos e fúlvicos. Estes pesquisadores defendem que ocorra neutralização de grupos de moléculas de substâncias húmicas negativamente carregadas, através de interações químicas com espécies de coagulante carregadas positivamente, acreditando que as interações entre coagulante e substâncias húmicas são mais de natureza química do que física.

Alguns pesquisadores, como Black e Willems (1961) e Narkis e Rebhun (1975), observaram que a remoção de cor foi mais eficiente quando os colóides coagulados permaneceram próximos do ponto isoelétrico, ou seja, mobilidade eletroforética igual a zero. Em função disto, nesta investigação experimental, foram realizadas medidas de potencial zeta após a mistura rápida.

Hall e Packham (1965), concluíram, a partir de pesquisas realizadas com a coagulação de ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de águas superficiais purificadas, que a remoção de cor é feita através da precipitação de humatos ou fulvatos insolúveis, formados pela interação dos grupos carboxílicos das moléculas de substâncias húmicas com as espécies hidrolisadas de ferro ou alumínio. Estes pesquisadores também observaram haver relação estequiométrica entre a dosagem ótima de coagulante e a concentração de ácido húmico ou fúlvico (fato também constatado por Narkis e Rebhun 1977), sendo que o ácido húmico requereu uma dosagem de coagulante menor que a do ácido fúlvico. Além disto, observaram que, à medida que a concentração de substâncias húmicas aumentava, a faixa ótima do pH de coagulação tornava-se mais estreita e tendia para valores mais baixos.

O'Melia et al. (1999), também observaram uma relação estequiométrica entre dosagem de coagulante e concentração de carbono orgânico total; relação esta dependente do tipo de substância orgânica a ser tratada, do coagulante empregado e de condições da solução, como pH, dureza e temperatura. Cátions divalentes presentes na água bruta (representados pela dureza) podem complexar-se com as substâncias húmicas e reduzir suas cargas negativas, fato que pode resultar em redução na dosagem de coagulante. Aumentos nos valores de pH promovem a decomposição de substâncias húmicas (havendo um aumento das espécies com cargas negativas) e, com isto, há decréscimo das cargas positivas oriundas do metal utilizado como coagulante. Estes resultados mostram a necessidade de maiores dosagens de alumínio (coagulante) para aumentos no pH. Nesta mesma investigação experimental, também foi observado que com pH neutro, as espécies de alumínio com carga positiva diminuem com o aumento da temperatura; isto pode resultar em aumento na dosagem de coagulante com aumentos

de temperatura. Esta foi uma das razões pelas quais a temperatura foi fixada em $20 \pm 1^\circ\text{C}$ durante a realização de todos os ensaios.

Edzwald et al. (1977) constataram que a reversão de carga das substâncias húmicas não é acompanhada pela reestabilização das moléculas, concluindo que os mecanismos de coagulação de substâncias húmicas devem ser diferentes daqueles que governam a remoção de turbidez.

3.3.6. Diagramas de coagulação

A seguir serão apresentados os diagramas de coagulação para remoção de cor, a partir dos quais será possível identificar as condições em que a coagulação resulta eficiente. As Figuras 3.7 e 3.8, elaboradas por Edwards e Amirtharajah (1985), com base nos ensaios que utilizaram água destilada, à qual foram adicionados ácido húmico para conferir cor e caulinita para promover turbidez (apenas na Figura 3.8).

Figura 3.7. Diagrama de coagulação do alumínio para remoção de cor verdadeira (concentração de ácido húmico = 4 mg/L; cor verdadeira = 100 uH; turbidez $\cong 0$ uT). Fonte: Edwards e Amirtharajah (1985).

Figura 3.8. Diagrama de coagulação do alumínio para remoção de cor verdadeira (concentração de ácido húmico = 4 mg/L; cor verdadeira = 100 uH; turbidez = 27 a 30 uT).

Fonte: Edwards e Amirtharajah (1985).

Isto mostra que Edwards e Amirtharajah (1985), também realizaram pesquisas para obter maiores informações sobre os mecanismos de coagulação responsáveis pela desestabilização das moléculas de substâncias húmicas; os autores concluíram que a coagulação destas substâncias, dependendo do pH de coagulação, provavelmente é conseguida principalmente através de dois mecanismos. Para a faixa de pH variando entre 6 e 8 (Figura 3.7) (nas condições em que foram realizados seus estudos) houve rápida formação do precipitado amorfo $\text{Al}(\text{OH})_3$ (região 2 das Figuras 3.7 e 3.8), e a remoção possivelmente ocorreu pela adsorção das moléculas de ácido húmico nesse precipitado. Com pH entre 4 e 5 (Figura 3.7) provavelmente foi dominante o mecanismo de adsorção das espécies hidrolisadas do alumínio, causando neutralização de cargas das moléculas de substâncias húmicas (região 1 das Figuras 3.7 e 3.8). Nota-se, também, uma região de reestabilização entre as duas regiões nas quais a coagulação resultou eficiente.

Deve-se atentar ao fato que, para a água preparada com cor e turbidez (Figura 3.8), as regiões otimizadas foram ampliadas com relação à água com cor somente (principalmente para a região 1, onde não somente a faixa do pH de coagulação foi ampliada, como a eficiência de remoção passou de 80% para 90%). Isto ocorreu, provavelmente, pelo aumento do número de partículas, conseqüentemente ampliando o número de colisões e melhorando, assim, a cinética da floculação. Em função desta modificação no diagrama de coagulação da Figura 3.8 causada pela presença de turbidez, nesta pesquisa não foi adicionada caulinita à água de estudo, pois esta poderia ‘mascarar’ os resultados sobre a influência da massa molecular.

Pavanelli (2001), trabalhou com água apresentando as seguintes características: cor verdadeira de 102 uH; cor aparente de 160 uH; turbidez de 6,2 uT; pH com agitação de 7,55; pH sem agitação de 7,95; alcalinidade de 30 mg/L de CaCO_3 ; condutividade de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C; e dureza de 15,2 mg/L de CaCO_3 . Em sua pesquisa trabalhou com velocidades de sedimentação (V_s) de 1 e 2 cm/min, constatando que quanto menor a velocidade de sedimentação, maior a região de abrangência da curva com a mesma cor remanescente. As Figuras 3.9 e 3.10 apresentam diagramas de coagulação para V_s de 1cm/min, nas quais pode-se constatar que o cloreto férrico apresentou cor aparente remanescente menor (10 uH) e o sulfato férrico menor (20 uH); contudo a faixa de pH de coagulação, correspondente a estes valores de cor remanescente, foi mais estreita para o cloreto férrico (pH variando entre 5,80 e 7,20) do que para o sulfato férrico (pH variando entre 4,50 e 7,20). Na presente pesquisa foram construídos diagramas semelhantes a estes, mas para a flotação e não para a sedimentação.

A seguir encontram-se diagramas de coagulação obtidos por Pavanelli (2001).

Figura 3.9. Diagrama de coagulação (cor remanescente) para o cloreto férrico – Vs=1cm/min. Fonte: Pavanelli (2001).

Figura 3.10. Diagrama de coagulação (cor remanescente) para o sulfato férrico – $V_s=1\text{cm/min}$. Fonte: Pavanelli (2001).

3.3.7. Utilização do reagente de Fenton como coagulante

O reagente de Fenton, solução aquosa contendo peróxido de hidrogênio com cátions de ferro(II), é conhecido desde o final do século XIX e tem sido largamente usado como agente oxidante pois, neste sistema, durante a oxidação do ferro(II) há formação do radical livre hidroxila ($OH^\bullet$), altamente reativo (como pode ser visto na Tabela 3.5) e não seletivo, atuando como agente oxidante intermediário, capaz de efetivamente oxidar numerosas substâncias orgânicas (NOGUEIRA e GUIMARÃES, 2000).

Entretanto, neste trabalho, foi proposto utilizar-se o reagente de Fenton como agente coagulante pois, assim, seria utilizada a capacidade oxidativa do radical hidroxila para fazer a pré-oxidação das substâncias húmicas e, em seguida, a coagulação das mesmas com ferro(III).

Conforme pode ser visto na Tabela 3.5, em meio ácido o potencial de oxidação do radical hidroxila é bastante alto, superado apenas pelo flúor. Em solução básica, pH 11, o $OH^\bullet$ reage com H_2O_2 resultando em um óxido e um íon peróxido.

A seguir são apresentadas as reações envolvidas no processo (NEVES, informação verbal)¹:

Há uma série de outras reações em cadeia que se propagam, que finaliza com a destruição catalítica do H_2O_2 em H_2O e O_2 .

¹ Informações fornecidas pelo Professor Eduardo Fausto de Almeida Neves, Professor Titular do Departamento de Química da UFSCar, em abril de 2002.

Tabela 3.5. Potenciais de oxirredução de alguns agentes oxidantes.

Reação redox	$E^{\circ}(NHE), Volt(25^{\circ}C)$
$F_2 + 2e^{-} = 2F^{-}$	2,87
$OH^{\bullet} + H^{+} + e^{-} = H_2O$	2,33
$O_3 + 2H^{+} + 2e^{-} = O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} = H_3O_2^{+}$	1,76
$MnO_4^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} = MnO_2 + 2H_2O$	1,68
$HClO_2 + 3H^{+} + 4e^{-} = Cl^{-} + 2H_2O$	1,57
$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,49
$HOCl + H^{+} + 2e^{-} = Cl^{-} + H_2O$	1,49
$Cl_2 + 2e^{-} = 2Cl^{-}$	1,36
$HBrO + H^{+} + 2e^{-} = Br^{-} + H_2O$	1,33
$O_3 + H_2O + 2e^{-} = O_2 + 2OH^{-}$	1,24
$ClO_{2(g)} + 1e^{-} = ClO_2^{-}$	1,15
$Br_2 + 2e^{-} = 2Br^{-}$	1,07
$HIO + H^{+} + 2e^{-} = I^{-} + H_2O$	0,99
$ClO_{2(aq)} + 1e^{-} = ClO_2^{-}$	0,95
$ClO^{-} + 2H_2O + 2e^{-} = Cl^{-} + 2OH^{-}$	0,90
$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} = 2H_2O$	0,87
$ClO^{2-} + 2H_2O + 4e^{-} = Cl^{-} + 4OH^{-}$	0,78
$BrO^{-} + H_2O + 2e^{-} = Br^{-} + 4OH^{-}$	0,70
$I_2 + 2e^{-} = I^{-}$	0,54
$I_3 + 3e^{-} = 3I^{-}$	0,53
$IO^{-} + H_2O + 2e^{-} = I^{-} + 2OH^{-}$	0,49

Fonte: Huang et al. (1993).

Assim, o íon Fe^{3+} formado na Reação (3.1), reagindo com íons OH^{-} oriundos da redução do peróxido de hidrogênio (Reação 3.2) e da dissociação da água, formam as espécies hidrolisadas de ferro(III); estas espécies encontram-se em equilíbrio com o precipitado de ferro, $Fe(OH)_3$, como pode ser visto no diagrama de solubilidade apresentado na Figura 3.11. Esta figura apresenta os valores da concentração molar de cada espécie (em ordenadas) em função do pH (em abscissas) para a temperatura de 25°C. A Figura 3.12 traz o diagrama de solubilidade do ferro(II) também para a temperatura de 25°C.

Figura 3.11. Diagrama de solubilidade do Ferro III. Adaptado de Baes e Mesmer (1976).

Nestas condições o ferro(II) é oxidado a ferro(III) pelo peróxido de hidrogênio, sendo em seguida feito o ajuste do pH (se necessário) para que se tenha a formação do precipitado que irá coagular as impurezas pelo mecanismo da varredura. Fato extremamente importante para o qual é preciso atentar é os subprodutos formados serem água e oxigênio (ao menos os conhecidos até o momento), inofensivos ao meio ambiente e à saúde humana – bem diferente dos subprodutos formados a partir da pré-oxidação da matéria orgânica pelo cloro, que dão origem aos compostos halogenados (como os trihalometanos), que são carcinogênicos.

Figura 3.12. Diagrama de solubilidade do Ferro II. Adaptado de Baes e Mesmer (1976).

Kang e Chang (1997) empregaram o reagente de Fenton como agente coagulante no tratamento de efluente de indústria têxtil contendo concentração de DQO (demanda química de oxigênio) igual a 608 mg/L e cor de 960 unidades ADMI (*American Dye Manufacturers Institute*, de acordo com o método 2120 E do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 1995); os pesquisadores conseguiram obter

eficiências de remoção de 66% e 82%, respectivamente, para os parâmetros mencionados após 30 min de sedimentação. Somente para as medidas de cor a amostra ainda foi filtrada em membrana de 0,5 μm . Esses autores denominaram coagulação com reagente de Fenton, a etapa de pré-oxidação seguida da etapa de coagulação; a primeira conduzida em pH de 3,5 a 4 e na segunda etapa o pH foi reajustado para 8.

Lau et al. (2001) trataram efluente de reator UASB (alimentado com chorume) apresentando DQO de 1500 ± 160 mg/L e COT (carbono orgânico total) de 470 ± 140 mg/L empregando coagulação com o reagente de Fenton e obtiveram eficiência de remoção após sedimentação por 30 min de 70% em relação a DQO.

Murray e Parsons (2004^a, 2004^b) trataram água de abastecimento, rica em matéria orgânica natural (MON), proveniente da estação de tratamento de água (ETA) de Albert, Yorkshire, Reino Unido, com as seguintes características: pH = 5,9; COD = 7,5 mg/L; absorvância a 254 nm = $0,381 \text{ cm}^{-1}$; potencial de formação de trihalometanos = 140 $\mu\text{g/L}$. Para isto, utilizaram o reagente de Fenton empregando a seguinte metodologia: ensaios em jar test com 0,5 L; ajuste do pH da água bruta; adição simultânea do sulfato ferroso heptahidratado e do peróxido de hidrogênio; a solução ficou em agitação por 30 min; durante a agitação o pH foi monitorado e ajustado conforme requerido, empregando-se para isto soluções 0,1 M de NaOH ou HCl; após isto, sedimentação por 15 min; sobrenadante filtrado em membrana de 0,2 μm .

Esses pesquisadores encontraram que o pH da água bruta devia estar entre 4 e 5 (pH da água bruta da presente pesquisa é 5,0) para obtenção de eficiências de remoção pouco superiores a 80% – tanto em relação ao COD como para a absorvância. O potencial de formação de trihalometanos baixou de 140 $\mu\text{g/L}$ na água bruta para menos de 10 $\mu\text{g/L}$ na água tratada com o reagente de fenton; o pH inicial da água para este parâmetro pôde variar de 4 a 6. Em outro estudo compararam a eficiência de remoção do reagente de Fenton com o sulfato férrico; neste último foi empregada a metodologia tradicional de ensaios em jar test, com o sobrenadante filtrado em membrana de 0,45 μm . Entretanto, as eficiências de remoção de COD e absorvância aumentaram de 70% e 75%, respectivamente, com o sulfato férrico (dosagem de 20 mg/L) para 93% e 85% para o reagente de Fenton (dosagem de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 5 mg/L); outra grande vantagem, além da eficiência de remoção, é a enorme diminuição do volume de lodo gerado. Além disto, foi constatado que o reagente de Fenton e a coagulação com o sulfato férrico foram ambos eficientes na remoção das moléculas de MON de maior massa molar e massa molar intermediária, enquanto as moléculas de menor massa molar

somente foram eficientemente removidas com o reagente de Fenton (ou com os demais processos oxidativos avançados testados). Segundo Murray e Parsons (2004^a, 2004^b), são essas moléculas de menor massa molar que apresentam maior potencial de formação de trihalometanos. Esses autores propuseram um fluxograma de uma ETA operada com o reagente de fenton, na qual, quando da chegada da água bruta seria adicionado o sulfato ferroso, seguido do ajuste do pH e, em seguida, dosado o peróxido de hidrogênio. Depois de dosados todos os produtos químicos a água seria encaminha para uma câmara de mistura mecanizada e, na seqüência, para um decantador de alta taxa. Por fim, ter-se-ia a filtração e a desinfecção.

Zhu et al. (2001) pesquisaram a oxidação (com o reagente de Fenton) e a coagulação (com FeCl₃ ou coagulante orgânico TS-1) de resíduos contendo compostos orgânicos; eles constataram que a oxidação seguida da coagulação foi mais eficiente na remoção de DQO do que a oxidação aplicada independentemente, reforçando a idéia da aplicação dos dois processos em conjunto.

De acordo com Pignatello (1992) a taxa de degradação dos compostos orgânicos pelo reagente de Fenton pode ser acelerada pela irradiação com luz UV e, segundo Zepp e Hoigné (1992) esse aumento de eficiência na reação com foto-Fenton é atribuída à fotoredução dos íons de ferro(III) formados durante a reação de Fenton:

Durante a fotoredução do íon ferro(III) novamente é formado o íon ferro(II) que reage com H₂O₂ para formar Fe³⁺ e OH[•]; este ciclo continua (desde que haja quantidade suficiente de H₂O₂). Conseqüentemente, se utilizado o reagente de Fenton como agente oxidante, conseguir-se-ia diminuição na dosagem de ferro(II). Entretanto, como na presente investigação experimental pretendia-se utilizar o reagente de Fenton como coagulante, desejava-se que houvesse a formação do íon ferro(III), que posteriormente sofreria hidrólise e funcionaria como coagulante. Assim, nesta pesquisa não foi utilizado o foto-Fenton e sim a reação no ‘escuro’.

Nedoloujko e Kiwi (1997) observaram a formação de Fe(OH)₃ com valores de pH a partir de 5 durante a utilização do reagente de Fenton, reforçando mais uma vez a hipótese de usar-se esse produto como coagulante.

Como se percebe são escassos os trabalhos onde o reagente de Fenton foi empregado como agente coagulante no tratamento de águas de abastecimento. Portanto, o presente trabalho está inserido nesta lacuna da literatura.

3.4 – Mistura Rápida

Após a adição do coagulante é necessária uma rápida e intensa agitação da massa líquida, com o intuito de homogeneizar-se a mistura e propiciar a formação de espécies hidrolisadas do coagulante, o que ocorre em fração de segundos; esta etapa é denominada mistura rápida. Portanto, o objetivo desta etapa consiste na dispersão uniforme do coagulante na água, propiciando o contato de espécies hidrolisadas de coagulante com as impurezas que se deseja remover.

Esta etapa influencia a eficiência das unidades subsequentes, neste caso, floculação e flotação e, por isso, foi otimizada nesta pesquisa. Isto pode ser visto na Figura 3.13, na qual foram variados os parâmetros da mistura rápida (T_{mr} e G_{mr}) e mantidos constantes os demais parâmetros.

C: cor aparente remanescente (uC), Co: cor aparente inicial (uC)

Figura 3.13. Porcentagem remanescente da cor aparente em função do tempo e gradiente de mistura rápida para velocidade ascensional = 10 cm/min.

Fonte: Centurione Filho (2002).

Observa-se, nesta figura, que a eficiência na remoção de cor aparente para a água flotada diminuiu para tempos maiores que 15 s e para gradientes de velocidade maiores

que 600 s^{-1} , voltando a apresentar valores satisfatórios para $G_{mr} = 1200 \text{ s}^{-1}$. Diante do exposto, os parâmetros de mistura rápida não devem ser adotados, devendo ser feita a otimização destes parâmetros em função da velocidade ascensional a ser empregada, velocidade esta traduzida pela taxa de aplicação superficial que deverá ser empregada em uma instalação de escoamento contínuo.

3.5 – Floculação

“Após a coagulação, faz-se a agitação relativamente lenta, com o objetivo de proporcionar encontros e transformar partículas menores em agregados maiores ou flocos” (DI BERNARDO, 1993, v.I, p.231). Portanto, a operação de floculação consiste em propiciar à massa líquida certo gradiente de velocidade que proporcione choques entre partículas desestabilizadas ou entre estas partículas e espécies do coagulante, para assim haver a formação de agregados maiores que possam ser removidos por sedimentação, flotação ou filtração direta.

O gradiente de velocidade requerido na floculação é muito menor que na mistura rápida pois, com o aumento do tamanho dos flocos as forças de cisalhamento podem causar a ruptura dos mesmos; a agregação e a ruptura ocorrem simultaneamente, conduzindo a uma única distribuição de tamanhos. Portanto, a cinética das colisões deve levar em conta a agregação das partículas mais a ruptura dos flocos.

Na água, a interação entre as partículas provém da ação de três mecanismos distintos: interação pericínética, interação ortocínética e sedimentação.

A interação pericínética, que ocorre devido ao movimento Browniano, consiste na transferência de energia cinética do fluido, existente em função da energia térmica, para as partículas, pois as moléculas de água levam as partículas a movimentos erráticos, o que favorece encontros entre as mesmas.

Na interação ortocínética os gradientes de velocidade são responsáveis pelas colisões entre as partículas, que ocorrem tanto no escoamento laminar como no turbulento.

Na sedimentação, como as partículas apresentam diferentes velocidades de sedimentação, a existência dessa velocidade relativa entre as partículas, favorece os choques. Este conceito pode ser estendido para a flotação pois, nesta tecnologia de tratamento, os flocos também apresentam diferentes velocidades de flotação.

As dimensões e características dos flocos formados pelos três mecanismos acima descritos, dependem de diversos fatores como: número e característica das partículas primárias; tipo e dosagem de coagulantes e auxiliares de coagulação empregados; pH de coagulação; temperatura do fluido; características geométricas do reator e equipamentos de agitação empregados para a floculação; intensidade de agitação do fluido, representado pelo gradiente de velocidade médio; período de floculação.

Figura 3.14. Relação entre gradiente de velocidade e tempo de floculação para diferentes eficiências, com 1 e 4 reatores em série.

Fonte Argaman e Kaufman (1970).

Analisando a Figura 3.14 observa-se que: existe um tempo mínimo de floculação, abaixo do qual, para qualquer valor do gradiente de velocidade médio (G_m), resulta em floculação ineficiente; para um certo tempo de floculação a mesma eficiência pode ser obtida para dois valores distintos de G_m pois, quanto maior G_m , maior o número de choques mas, também, maior a taxa de ruptura; para uma mesma eficiência de floculação, a compartimentação reduz o tempo total de floculação; para tempos de floculação menores, G_m deve ser maior; quando se têm reatores de mistura completa em série, a eficiência é maior se G_m decresce do primeiro ao último reator, para evitar a ruptura dos flocos formados.

Por meio da Tabela 3.6 e da Figura 3.15, pode-se concluir que os parâmetros de floculação influenciam significativamente a eficiência da flotação e, em função disto, foram otimizados nesta pesquisa. Nota-se que, para a velocidade de flotação de

10,4 cm/min (V_{f2}) a maior eficiência de remoção de cor aparente aconteceu para $T_f = 20$ min, enquanto para a velocidade ascensional de 21 cm/min (V_{f1}) este tempo foi de 24 min, revelando que estes parâmetros (T_f e G_f) devem ser otimizados em função da velocidade ascensional a ser empregada, tal como exposto no item 3.4 para os parâmetros de mistura rápida. Outra observação importante, é que para V_{f1} a maior eficiência na remoção de cor aparente ocorreu para $T_f = 24$ min, enquanto para a mesma velocidade ascensional, a maior eficiência na remoção de turbidez foi para $T_f = 20$ min. Isso mostra que os parâmetros de floculação também devem ser otimizados levando-se em conta o parâmetro (cor aparente, turbidez, COT etc) de maior interesse (nesta pesquisa, cor aparente), ou, então, valores de T_f e G_f que levem a eficiências satisfatórias para todos os parâmetros em questão (estas observações também se aplicam ao item 3.4).

Tabela 3.6. Influência dos parâmetros de floculação na eficiência da flotação.

Tf (min)	Gf (s ⁻¹)	Eficiência de remoção de Cor aparente (%)		Eficiência de remoção de Turbidez (%)	
		Vel. de Flotação (cm/min)		Vel. de Flotação (cm/min)	
		10,4	21,0	10,4	21,0
2	160	90,6	82,5	93,2	83,8
4	80	88,8	82,0	90,4	83,8
8	80	93,2	86,4	91,4	82,9
12	80	92,9	88,5	93,8	85,9
16	80	94,0	88,0	95,0	87,3
20	60	95,4	90,2	96,8	91,5
24	60	94,8	91,4	93,9	90,6
30	40	94,8	87,9	95,1	86,6

Fonte: Dombroski (1996).

Figura 3.15. Influência dos parâmetros de floculação na eficiência da flotação. Fonte: Dombroski (1996).

Outro fato que merece destaque são os valores testados de G_f , variando de 40 a $160 s^{-1}$, valores estes superiores aos que foram investigados nesta pesquisa (G_f variando de 20 a $90 s^{-1}$). Isto porque os equipamentos (floteste) possuem jarro de geometria diferente e outro tipo de agitador; o que foi utilizado nesta pesquisa possui seção quadrada em planta e agitador tipo turbina, enquanto que o utilizado por Dombroski (1996) possui seção circular e agitador tipo paletas giratórias paralelas ao eixo.

3.6 – Flotação

São conhecidas diversas modalidades de flotação que variam com a técnica empregada para a geração das bolhas de gás (geralmente ar); elas podem ser classificadas em três grandes grupos: flotação por ar disperso, flotação eletrolítica e flotação por ar dissolvido (FAD).

A FAD pode ser dividida em flotação à vácuo e por pressurização. Esta última ainda apresenta três variações desta técnica, flotação por ar dissolvido com pressurização total do afluente, flotação por ar dissolvido com pressurização parcial do afluente e flotação por ar dissolvido com recirculação pressurizada (REALI, 1991).

Cada uma dessas modalidades é empregada para determinado fim, podendo ser na mineração, nas indústrias (como a de celulose e papel, por exemplo), no tratamento de águas residuárias e de abastecimento etc. Para a clarificação de águas destinadas ao abastecimento público a modalidade mais comumente empregada é a FAD com recirculação pressurizada que, daqui a diante, será denominada simplesmente FAD. Essa opção se deve, principalmente, ao fato de essa modalidade gerar bolhas com tamanho adequado (usualmente de 10 a 100 μm , com tamanho típico de 40 μm) e por não provocar a ruptura dos flocos frágeis que são formados pela coagulação/floculação.

O princípio desta técnica consiste na aderência entre as microbolhas de ar e os flocos, o que aumenta a força de empuxo que atua sobre os mesmos, permitindo sua remoção através da superfície da unidade de flotação.

Kitchener (1984) relata que a chance de determinada partícula ascender ao topo do reator de flotação é igual ao produto da probabilidade de colisão bolha/partícula, da probabilidade de aderência (ligação estável) e da probabilidade de manutenção da ligação bolha/partícula.

Segundo Hahn (1984), a frequência de colisões é afetada, predominantemente, por parâmetros físico-químicos, como concentração de flocos, de bolhas e nível de turbulência. A formação de uma ligação estável entre bolhas e partículas (aderência) depende das forças resultantes na interface gás/líquido/sólido, oriundas das forças físicas de atração e das forças físico-químicas de repulsão. O ângulo de contato θ (ver Figura 3.16) reflete as propriedades do sistema sólido/líquido/gás, decisivas para uma agregação permanente entre as bolhas de ar e os flocos; este ângulo representa o parâmetro mais significativo na determinação do tamanho ótimo de bolha que leva a um agregado bolhas/floco estável. Com o decréscimo do ângulo de contato (para flocos com menores graus de hidrofobicidade), são necessárias bolhas de gás cada vez menores para o estabelecimento de ligação bolha/floco estável.

Figura 3.16. Ângulo de contato entre uma fase sólida e uma fase gasosa imersas em uma fase líquida. Fonte: Shergold (1984).

O sucesso desta técnica depende, entre outros fatores, da eficiência da etapa de coagulação/floculação, da distribuição de tamanhos de bolhas (vinculada à taxa de aglutinação), da aderência entre bolha/floco (traduzida pelo ângulo entre eles, pela hidrofobicidade da impureza que se deseja remover e pelo tamanho das microbolhas) e das condições hidrodinâmicas presentes no reator de flotação.

Por propiciar a construção de instalações compactas (em função das altas taxas de aplicação superficial que podem ser aplicadas), esta tecnologia de tratamento é mais suscetível à sobredosagens ou subdosagens de coagulante, devido ao pequeno tempo de detenção no reator.

Edzwald et al. (1991), comentam que a FAD apresenta-se como alternativa ao processo de clarificação por sedimentação, especialmente para remoção de partículas de baixa massa específica como algas e flocos produzidos pelo tratamento de águas contendo SHs. Como as águas de estudo da presente pesquisa apresentam cor causada pela presença de SHs, e no intuito de se buscar as melhores condições para o tratamento destas águas, nesta investigação experimental foi empregada a FAD para os ensaios de clarificação.

A seguir serão apresentadas algumas vantagens da FAD em relação à sedimentação no tratamento de águas destinadas ao abastecimento público. As principais, adaptadas de Dombroski (1996), são:

- Requerer, geralmente, menores dosagens de coagulante e auxiliar de floculação, o que acaba por gerar menor quantidade de lodo (em comparação ao tratamento em ciclo completo com sedimentação);
- Apresentar floculador de menores dimensões, por, geralmente, requerer menores tempos de floculação. Às vezes podem ser empregadas apenas duas câmaras de floculação;
- Promover altas taxas de aplicação superficial;
- Possibilitar a construção de sistemas compactos;
- Apresentar partida rápida;
- Ser sanitariamente mais correto, por não acumular lodo;
- Promover o espessamento do lodo;
- Possuir sistema trifásico sólido/líquido/gás;
- Promover o *stripping* (arraste) de substâncias voláteis;
- Poder promover a oxidação de metais;

- Remover melhor as partículas com pequena densidade (como os flocos formados a partir de substâncias húmicas) e algas, as quais podem diminuir a duração das carreiras de filtração em estações convencionais ou de filtração direta;
- Requerer menor volume de água para lavagem dos filtros, pelo aumento das carreiras de filtração, se comparada com filtração direta ascendente.

Como na presente pesquisa foram otimizados, em laboratório, os parâmetros de flotação, serão agora tecidas algumas considerações sobre a influência de alguns desses parâmetros na eficiência da FAD.

Realí (1991) constatou que parâmetros como pressão de saturação, temperatura do líquido, pH da suspensão, concentração de agentes tensoativos presentes no líquido e tipo de dispositivo de liberação de ar (bocal difusor, orifício etc.), exercem grande influência na taxa de aglutinação das microbolhas.

A pressão de saturação também exerce influência na concentração de ar dissolvido (na água de recirculação) passível de ser liberado por ocasião da despressurização, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 3.17.

Figura 3.17. Concentração de ar dissolvido na água em função da pressão e temperatura. Fonte: Rees et al. (1980).

Cassel et al. (1975) observaram que a eficiência de remoção das substâncias húmicas sofreu rápido decréscimo quando o diâmetro médio das bolhas excedeu 60 μm . Como pode ser visto nas Figuras 3.18 e 3.19 e conforme constatado por Edzwald (1995), a pressão de saturação exerce marcante influência no diâmetro médio das bolhas (considerando-se um mesmo bocal difusor) e, conseqüentemente, na aderência bolha/floco; esta é uma das razões pelas quais foi realizada a otimização deste parâmetro.

Figura 3.18. Fotos ilustrando o tamanho das bolhas de ar para dois valores de pressão na câmara de saturação.
Fonte: Di Bernardo e Dantas (2005).

Figura 3.19. Influência da pressão de saturação no diâmetro das microbolhas geradas.
Fonte: Hélène (1978).

A taxa de recirculação, ou razão de recirculação, também exerce grande influência no desempenho da FAD, como pode ser visto no gráfico da Figura 3.20.

Figura 3.20. Curvas de eficiência de remoção de cor aparente em função da velocidade de flotação para diferentes valores de razão de recirculação (R). Pressão de saturação de 392 kPa e água bruta com cor aparente de 149 uH e turbidez de 5,6 uT.

Fonte: Reali (1991).

Na Figura 3.20 observa-se ter havido melhora progressiva na qualidade do efluente até a taxa de recirculação de 11%, quando então se observa um pequeno decréscimo na eficiência de remoção para a taxa de 14%; estes resultados estão de acordo com os encontrados na presente pesquisa, como pode ser visto no item 5.10.1.

Dombroski (1996), que estudou taxas de recirculação de 2, 4, 6, 8, 10 e 12%, constatou que a partir de uma determinada taxa de recirculação (no caso de sua pesquisa $R = 10\%$), o aumento dessa taxa não implicava em melhor desempenho da flotação pois, para a taxa de recirculação de 12% a eficiência de remoção de cor aparente e turbidez foi menor para todas as velocidades ascensionais empregadas. Essa autora comenta que para o bom desempenho da flotação, esta requer uma quantidade de ar mínima, pois para as taxas de 2 e 4% foi observada menor eficiência de remoção de cor aparente e turbidez comparadas às remoções obtidas para as taxas de 6, 8 e 10%. Os resultados

obtidos por essa pesquisadora corroboram com os obtidos na presente pesquisa (item 5.10.1).

Figura 3.21. Porcentagem remanescente da turbidez em função da porcentagem de recirculação para pressão na câmara de saturação de 400 kPa.
Fonte: Santos (1997).

Nota-se, na Figura 3.21, que a taxa de recirculação de 3% parece ter sido insuficiente e que taxas acima de 8% não melhoram a qualidade do efluente (exceto para a velocidade de flotação de 19,5 cm/min, na qual observou-se pequena melhora). Mais uma vez estes resultados estão de acordo com os encontrados na presente pesquisa, como pode ser visto no item 5.10.1.

3.7. Fracionamento das SHs por ultrafiltração

A ultrafiltração tem sido bastante utilizada como ferramenta para o fracionamento de SHs em diferentes massas moleculares, envolvendo diversos estudos em relação a distribuição de metais nessas frações, as diferentes

características dessas frações como, também, os melhores parâmetros para sua utilização.

Burba et al. (1998) apresentaram uma revisão da literatura com 75 artigos a respeito do fracionamento de SHA em diferentes massas moleculares utilizando a ultrafiltração. Os autores apresentam algumas limitações da técnica como:

- a) grande dependência da qualidade das membranas utilizadas;
- b) o aumento da concentração ou coagulação do material na superfície das membranas, pode falsificar os resultados;
- c) sorção das moléculas de SHs na superfície polimérica da membrana;
- d) o fracionamento através de membranas com massas moleculares menores que 5 kDa, pode ser muito lento;
- e) a classificação dos tamanhos moleculares usando ultrafiltração é dependente da escolha dos parâmetros e os resultados não são facilmente comparados com outros sistemas.

Entretanto, os últimos sistemas projetados para a ultrafiltração, utilizando fluxo tangencial, já minimizam grande parte destes efeitos (o equipamento de ultrafiltração que foi empregado nesta pesquisa emprega fluxo tangencial). Em outro trabalho Burba et al. (1995) relatam os melhores parâmetros para o ultrafracionamento de SHs por meio de membranas de *polyethersulfone* (as membranas que foram empregadas nesta pesquisa são deste material). Os autores concluíram que para eficiente fracionamento das SHs, estas deveriam possuir concentração menor ou igual a 1mg/mL (recomendação seguida nesta pesquisa) em pH sempre acima de 4,0 (pH das SHs húmicas filtradas na membrana de 0,45 μ m era igual a 7,8 no presente trabalho).

Burba et al. (2001) também determinaram a constante de estabilidade de frações de SHA obtidas por ultrafiltração, complexadas com zinco (Zn) e cobre (Cu). Os autores observaram que a constante de estabilidade mostrou ser dependente da massa molecular das SHA. Os mais altos valores encontrados para as constantes tanto do Cu quanto do Zn, foram observados para frações com massa molecular maior que 105 kDa. Frimmel et al. (2000), estudando a estabilidade das frações ao longo do tempo, relataram que nenhuma mudança significativa pôde ser observada em um período de cinco semanas. Nesta pesquisa as SHs foram fracionadas, adicionadas à água do poço artesiano da USP

e os ensaios realizados em um período de no máximo 24 h, assim espera-se que tenham sido evitados, ou pelo menos minimizados, os problemas referentes à estabilidade das frações.

Um fato interessante que merece ser mencionado refere-se ao uso de diferentes unidades (comprimento e massa molecular) nas frações de substâncias húmicas, ora em μm , ora em kDa. Segundo Cienfuegos et al. (2000), isto ocorre porque a massa molecular é mais fácil de se encontrar na literatura do que as dimensões das moléculas, além de a massa molecular relacionar-se diretamente ao tamanho da molécula, entretanto, outros fatores também precisam ser considerados como forma, estereoquímica e pH da dispersão em que se encontram.

Alguns pesquisadores se referem a massa molecular (CAMPOS et al., 2005; RATNAWEERA et al., 1999), outros a tamanho molecular (BURBA et al. 1998; MYLLYKANGAS et al., 2002; ROCHA e ROSA, 2003) e outros, ainda, para evitar problemas de nomenclatura acabam se referindo a tamanho molecular aparente ou massa molecular aparente (AMY e HER, 2004; CARVALHO et al., 2004; MURRAY e PARSONS 2004^a, 2004^b). Como se percebe este ainda é um assunto controvertido entre os especialistas da área. Na linha de pesquisa sobre remoção de SHs de águas de abastecimento (trabalhos de CAMPOS, 2004; SANHCES, 2005), em andamento no Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP, optou-se por padronizar a utilização da nomenclatura de massa molecular pois, as membranas adquiridas são aferidas por uma proteína de massa molecular conhecida.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho de doutorado foi dividido em três fases, a segunda fase foi dividida em três etapas, conforme fluxograma geral apresentado na Figura 4.1. Este fluxograma foi estruturado para promover a apresentação das atividades desenvolvidas e facilitar a correlação destas com os objetivos propostos. Para tanto, o objetivo principal foi subdividido em objetivos específicos (como se fossem metas de trabalho) e, para cada objetivo específico, foram apresentadas as atividades desenvolvidas. Estes objetivos específicos foram organizados em forma de itens visando relacioná-los com todas as atividades desenvolvidas para o cumprimento do cronograma de trabalho proposto.

A Figura 4.2 apresenta um fluxograma geral da parte experimental do trabalho realizado.

4.1. Coleta e secagem da Turfa

As substâncias húmicas (SHs) foram extraídas de solo turfoso, coletado a uma profundidade de 10 a 25 cm, em uma turfeira na bacia do rio Mogi-Guaçu, a longitude de 47,9° e latitude de 21,5°, nas proximidades do km 40 da rodovia SP – 255 (São Carlos – Ribeirão Preto), município de Luiz Antônio, Estado de São Paulo, Brasil.

Depois de coletada, a turfa foi seca à temperatura ambiente, triturada em equipamento triturador tipo mandíbula (com a finalidade de aumentar a superfície específica e, conseqüentemente, a velocidade e eficiência na extração) e peneirada com malha de 2 mm para homogeneização.

Figura 4.1. Fluxograma geral mostrando as fases e etapas em que foram divididas o projeto de doutorado.

Figura 4.2. Fluxograma geral da parte experimental.

4.2. Extração das SHs

Para extração das substâncias húmicas foi utilizado o método proposto por Rocha et al. (2000) que verificaram os melhores parâmetros de extração alcalina de substâncias húmicas de turfa. Os parâmetros utilizados foram os seguintes:

- extração em solução 0,5 mol/L de hidróxido de potássio (KOH);
- tempo de agitação de 4 horas;
- razão turfa/extrator 1:20 (m/v);
- temperatura ambiente (22- 27 °C);
- decantação por 48 horas para sedimentação dos sólidos. Depois da etapa de decantação, foi coletado o sobrenadante, acondicionado em embalagens feitas de papel celofane e amarradas com elástico. Essas embalagens foram colocadas em solução de ácido clorídrico (HCl 1%) com $\text{pH} \leq 2$, a qual foi substituída 3 vezes por dia, durante 2 dias. Na Figura 4.3 são mostrados os sacos de papel celofane com as substâncias húmicas em banho ácido. Após a redução do pH, as embalagens contendo as substâncias húmicas foram transferidas para uma caixa d'água para a diálise em água do poço da USP, não clorada, até teste negativo de cloretos (entre uma semana e 10 dias), utilizando-se como indicador nitrato de prata (AgNO_3). A Figura 4.4 apresenta um fluxograma com todas as etapas envolvidas.

Figura 4.3. Embalagens contendo substâncias húmicas em banho de HCl.

Figura 4.4. Fluxograma das etapas envolvidas na extração e purificação das SHs.

Após a extração, a solução contendo as substâncias húmicas foi armazenada em freezer (Freezer/Cooler H 300 da Electrolux) para que não ocorresse ou fosse

minimizada a degradação das mesmas. Este procedimento foi repetido diversas vezes com a intenção de obter-se material suficiente para execução de todo o projeto. Desta forma extraiu-se cerca de 80 L de SHs.

Campos (2004), em seu trabalho, extraiu as SHs usando exatamente a mesma metodologia descrita acima (a turfa também foi coletada no mesmo local) e obteve concentração das SHs na solução extraída de 4,05 mg/L, determinação esta realizada por liofilização.

4.3. Construção das curvas de calibração da cor em relação ao pH

Conforme constatado por diversos pesquisadores, a cor de uma amostra depende do pH do meio, verificando-se diminuição da cor com aumento do pH (MENDES, 1989). Por esta razão foram construídas as curvas de calibração para o espectrofotômetro, pois neste trabalho foram comparados valores de cor de águas com pH distintos.

Outra possibilidade seria a correção do valor de pH de todas as amostras para um só valor e então serem realizadas as medidas de cor. Contudo, julgou-se este método pouco racional além de muito penoso em função do grande número de amostras, sem contar que o espectrofotômetro seria subutilizando.

Para a realização das curvas de calibração foi usado um espectrofotômetro DR/4000 U da Hach. Estas curvas foram feitas utilizando-se as SHs extraídas, empregando-se a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm (que apresenta uma mistura de todas as frações). Os valores da cor foram obtidos por meio de uma curva padrão seguindo-se o procedimento descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1995), apresentado a seguir:

- Dissolveu-se 1,246 g de cloroplatinato de potássio, K_2PtCl_6 (equivalente a 500 mg de potássio metálico) e 1,00 g de cloreto de cobalto cristalizado, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (equivalente a 250 mg de cobalto metálico) em água destilada, com 100 mL de HCl concentrado e diluiu-se para 1000 mL com água destilada. Esta solução padrão possui cor de 500 unidades.

- Determinou-se, no espectrofotômetro DR/4000 U da Hach, o comprimento de onda de maior absorção. O pico com maior intensidade foi observado no comprimento de onda de 455 nm.

- Utilizando-se essa solução padrão foram feitas sucessivas diluições e os valores da absorvância foram plotados, obtendo-se uma curva padrão no equipamento DR/4000 U da Hach para ser utilizada nas medições de cor.

Com a curva padrão de cor foram feitas curvas para as SHs nos valores de pH de 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 e 7,0, através do mesmo procedimento de diluições sucessivas. Esta faixa de pH foi selecionada por envolver todos os ensaios que foram realizados no “Floteste”. Para correção do pH foram utilizadas soluções de HCl e NaOH preparadas a 1%.

4.4. Fracionamento das SHs por ultrafiltração

A solução contendo as substâncias húmicas extraídas de turfa (item 4.2) foi fracionada sendo que para isto esta solução foi primeiramente diluída (concentração inicial da solução = 4,05 mg/L) na água do poço artesiano que abastece o Campus I da USP de São Carlos para concentração de 1 mg/mL (uma porção de SHs para três porções da água do poço sem cloro) e então filtrada à vácuo em membrana com poros de 0,45 µm (membrana HA em éster de celulose, 90 mm de diâmetro, branca, lisa, da Millipore) para remoção de partículas grosseiras que poderiam colmatar rapidamente as membranas de ultrafiltração e para que, segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1995), resulte apenas substâncias em solução.

A filtração a vácuo foi realizada utilizando-se um suporte de cloreto de polivinila (PVC), um kitassato e um motor elétrico para geração do vácuo (Figura 4.5). Após estes procedimentos a solução era encaminhada para o equipamento de fracionamento por ultrafiltração; nesta pesquisa foi utilizado o sistema *Vivaflow* 50 fabricado pela empresa *Vivascience*. Neste sistema a amostra é fracionada passando através de duas membranas em paralelo de *polyethersulfone* (que aumenta a capacidade de filtração), com fluxo tangencial. O sistema é de simples montagem e fácil manuseio, operado por bomba peristáltica permitindo vazão máxima de até 400 mL/min (Figura 4.6). Assim as SHs foram fracionadas em três faixas de massas moleculares diferentes, sendo essas: entre a

membrana com poros de $0,45\ \mu\text{m}$ e $> 100\ \text{kDa}$, entre 100 e $30\ \text{kDa}$ e, por fim, uma fração menor que $30\ \text{kDa}$.

Figura 4.5. Foto ilustrativa do sistema de filtração à vácuo nas membranas de $0,45\ \mu\text{m}$.

Figura 4.6. Foto ilustrativa do sistema de fracionamento por ultrafiltração (Vivaflow50).

Para fracionamento em diferentes massas moleculares das SHs foi adotado o método de concentração da amostra, para conseguir-se um maior volume de amostra fracionada (DUARTE et al., 2001). Por este método a amostra que não passa pelas membranas é concentrada no frasco 1 (Figura 4.7), por recirculação do material. No frasco 2 (Figura 4.7) obtém-se o material filtrado pelas membranas de 100 ou 30 kDa. Posteriormente, após concentrar 90 % de seu volume inicial (recomendado por BUFLE et al., 1978), foi desconectada a recirculação e a fração que não passou pelas membranas (de 100 ou 30 kDa) foi coletada no frasco 3 (Figura 4.7) (entre 0,45 μm e > 100 kDa ou entre 100 e 30 kDa). A metodologia acima descrita foi desenvolvida por Campos (2004). A máxima vazão utilizada foi de até 300 mL min^{-1} com 1,5 bar de pressão. Uma alta vazão é importante por promover o deslocamento de compostos acumulados sobre a superfície das membranas devido ao fluxo tangencial do filtrado e evita possível obstrução dos poros (ROCHA e ROSA, 2003).

Figura 4.7 – Foto ilustrativa do fracionamento das SHs no equipamento de ultrafiltração vivaflow 50.

Para a limpeza das membranas utilizou-se o procedimento recomendado no manual do equipamento Vivaflow 50, apresentado a seguir:

- Antes de iniciar a filtração, fez-se a lavagem das membranas com 1L de água destilada;

- Após a filtração de 1L de amostra, fez-se a lavagem com solução de NaOH 0,1 M, em sistema de recirculação por cerca de 5 minutos;
- Novamente lava-se com cerca de 1 L de água destilada;
- No final da filtração, a lavagem foi feita com solução de NaOH 0,5 M em sistema de recirculação por cerca de 35 minutos;
- Lavagem com cerca de 2 L de água destilada;
- Finalmente, fez-se a lavagem com solução 10% de álcool etílico por cerca de 2 minutos, para que o volume interno de cada membrana ficasse completo com a solução;
- Acondicionamento das membranas em geladeira a 4°C.

Este procedimento foi utilizado para as membranas de 100 e 30 kDa. As membranas de 0,45 μm foram lavadas com 100 mL de água destilada antes de seu uso e, após filtrar cerca de 500 mL de amostra, foram descartadas.

Na presente pesquisa, além da turfa ter sido coletada no mesmo local (município de Luiz Antônio) e as SHs extraídas conforme metodologia empregada por Campos (2004), também foram utilizados o mesmo equipamento de ultrafiltração e as mesmas membranas (100 e 30 kDa) usadas por esse autor; isso permite que procedimentos e resultados obtidos possam ser comparados.

Com o intuito de verificar-se o efeito do uso continuado das mesmas membranas de ultrafiltração (ou seja, se com o tempo de uso haveria modificações nas frações), Campos (2004) estudou a influência do volume de amostra filtrada pelas membranas, em relação às principais características estruturais das frações das SHs obtidas, realizando medidas de análise elementar, ultravioleta-visível (UV/Vis) e infravermelho (IV) para cada fração (entre 100 kDa e a membrana de 0,45 μm , entre 30 e 100 kDa e < 30 kDa), após 1 e 12 L de volume filtrado no equipamento de ultrafiltração (UF); esse pesquisador não encontrou diferenças significativas nessas análises. Assim, após as membranas de ultrafiltração filtrarem cerca de 12 L de amostra, elas eram descartadas.

Além das análises anteriormente mencionadas, as frações de SHs também foram caracterizadas em relação ao teor de cinzas, carbono orgânico dissolvido, porcentagem de ácidos húmicos (AH) e ácido fúlvicos (AF), ressonância magnética nuclear de C^{13} (RMN de C^{13}) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Os resultados destas caracterizações podem ser diretamente obtidos de Campos (2004). A partir do trabalho desse pesquisador conheceu-se, detalhadamente, as SHs empregadas.

4.5. Preparação das águas de estudo

Foram preparadas 4 águas distintas de estudo, uma para cada fração (entre a membrana de 0,45 μm e > 100 kDa, entre 100 e 30 kDa e < 30 kDa) e uma outra reunindo todas as frações, com as SHs filtradas apenas na membrana com tamanho de poro de 0,45 μm .

Cada fração das SHs foi adicionada independentemente à água do poço artesiano (sem cloro) que abastece o Campus I da USP de São Carlos, até obter-se cor verdadeira de 100 ± 5 uH. Assim, julgou-se necessário caracterizar a água do poço, cujas principais características físicas e químicas são apresentadas no item 5.2.

Constata-se, na Tabela 5.1 do item 5.2, que são muitas baixas turbidez, cor aparente e absorvância a 253,7 nm da água do poço e a cor aparente ficou abaixo do limite de detecção do equipamento (DR 4000 U da Hach). Além disto, as SHs adicionadas à água do poço eram sempre filtradas na membrana de 0,45 μm (independentemente da fração considerada); segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1995) abaixo deste valor, teoricamente têm-se apenas substâncias em solução. Aliado a esses fatores, Campos et al. (2003) propuseram uma metodologia para a realização das medidas de cor verdadeira na qual se deve apenas filtrar a amostra na membrana de 0,45 μm e, então, efetuar-se no espectrofotômetro a medida de cor verdadeira. Então, nesta tese, as medidas de cor verdadeira foram realizadas segundo a metodologia recomendada por Campos et al. (2003); a mesma metodologia foi empregada por Tangerino (2003), Benini (2003), Wiecheteck (2005), Paschoalato (2005), além de usada pelos demais alunos que se encontram na linha de pesquisa sobre remoção de substâncias húmicas de águas de abastecimento.

Boa parte das pesquisas realizadas com o reagente de Fenton como agente oxidante, tiveram seus melhores resultados com pH variando entre 2,5 e 3 (ARSLAN et al. 2000; FALLMANN et al. 1999; NOGUEIRA e GUIMARÃES 2000); valores estes extremamente baixos tendo em vista sua aplicabilidade para o tratamento de águas de abastecimento. Entretanto, Fukushima et al. (2001) obtiveram bons resultados na degradação de ácidos húmicos com o reagente de Fenton no pH 5; valor este comumente encontrado em águas naturais contendo altas concentrações de substâncias húmicas. Lau et al. (2001), estudaram a remoção de matéria orgânica de efluente de reator UASB alimentado por chorume, por meio da coagulação com o reagente de

Fenton e encontraram para o pH inicial deste efluente, valores ótimos entre 4 e 6. Sargentini Jr (1999), analisando a água coletada no rio Negro-AM, obteve valor de pH igual a 5, cor igual a 90 uH e COD igual a 12 mg/L; Di Bernardo (informação verbal)¹, também para água do rio Negro-AM, chegou a obter valores de pH de coagulação de até 4,5 (dados não publicados). Em função desses resultados, a água de estudo da presente pesquisa, para todas as frações de SHs, teve seu pH corrigido para $5,0 \pm 0,1$; para isto foram utilizadas soluções 0,1 N de hidróxido de sódio, NaOH, (perlas, A.R., fabricante *Mallinckrodt*) e ácido clorídrico, HCl, (36,5-38%, P.A., fabricante *Synth*).

Como o principal objetivo desta pesquisa foi avaliar a influência da massa molecular das substâncias húmicas na eficiência da coagulação, floculação e flotação de águas de mesma cor, na água de estudo não foi adicionada qualquer outra substância, como por exemplo caulinita para conferir turbidez, porque esta seria uma fonte de interferentes que dificultaria e comprometeria a análise dos resultados.

Após a preparação de cada água a ser empregada nos ensaios, foram realizadas as seguintes medidas: pH, cor verdadeira, absorvância no comprimento de onda de 253,7 nm, turbidez, temperatura, alcalinidade e condutividade. Para isto foram empregados, respectivamente, os seguintes equipamentos: *perpHecT LogR meter, model 310* da *ATI Orion*, com eletrodo da *digmed*; espectrofotômetro DR/4000 U da *Hach* (para as medidas de cor e absorvância); *2100P Turbidimeter Hach*; termômetro *Incoterm*; bureta digital *Boeco Germany*, DCB 5000; e *conductivity meter DS-15 Horiba*.

A temperatura da água de estudo foi sempre medida antes da realização de cada ensaio e seu valor corrigido para $20 \pm 1^\circ\text{C}$, além de o laboratório ser climatizado por condicionador de ar.

Depois de preparadas, as águas de estudo eram utilizadas em um período de tempo inferior a 24 h, para evitar ou ao menos minimizar problemas de rearranjo das moléculas de SHs (estabilidade das frações ao longo do tempo), conforme item 3.7.

4.6. Preparação e titulação da solução de peróxido de hidrogênio

Para uso do peróxido de hidrogênio na reação do reagente de Fenton, foi necessário preparar-se uma solução deste produto. Assim, foi preparada uma solução

¹ Informação fornecida pelo Professor Luiz Di Bernardo em sala na USP em dezembro de 2001.

0,1 M de H_2O_2 , com peróxido de hidrogênio P.A. – A.C.S. da marca *Synthy* com peso molecular de 34,01, teor mínimo de H_2O_2 de 29% e $\rho = 1,11 \text{ g/mL}$.

De acordo com Mahan e Myers (2000), tem-se:

$$n(\text{mol}) = \frac{\text{peso(gramas)}}{\text{peso de um mol(gramas/mol)}} \quad (4.1)$$

A preparação da solução 0,1 M foi feita da seguinte forma:

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow 0,1 = \frac{m}{34,01} \Rightarrow m = 3,401 \text{ g } \text{H}_2\text{O}_2$$

$$100 \text{ g sol. } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ ----- } 29 \text{ g } \text{H}_2\text{O}_2$$

$$x \text{ g sol. } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ ----- } 3,401 \text{ g } \text{H}_2\text{O}_2$$

$$x = 11,7276 \text{ g sol. } \text{H}_2\text{O}_2$$

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow V_{\text{sol. } \text{H}_2\text{O}_2} = \frac{11,7276}{1,11} = 10,56 \text{ mL sol. } \text{H}_2\text{O}_2$$

Pipetou-se 10,56 mL desta solução em um balão de 1 L e obteve-se uma solução 0,1 M de H_2O_2 . Entretanto, foi necessário padronizar-se esta solução, com uso de uma solução 0,1 M de tiosulfato de sódio. Portanto, primeiramente foi preparada uma solução 0,1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Após a preparação desta solução, ela também foi padronizada.

Para padronização da solução 0,1 M de H_2O_2 procedeu-se da seguinte maneira: pipetou-se 25 mL desta solução e procedeu-se sua transferência para um *erlenmeyer* de 250 mL. Adicionou-se 100 mL de ácido sulfúrico 0,1 M, entre 1 e 2 g de iodeto de potássio e uma pequena quantidade de molibdato de amônio para catalisar a reação. Titulou-se, sob agitação constante, com a solução padronizada de tiosulfato de sódio até ser obtida coloração amarelo claro (amarelo canarinho) e então adicionou-se 1 mL de solução indicadora de amido, previamente preparada. Ao adicionar-se esta solução indicadora, a cor torna-se azul, com a viragem dada do azul para o incolor. Anotava-se o volume despendido de tiosulfato de sódio na bureta e efetuavam-se os cálculos.

Pelas reações envolvidas, nota-se que cada mol de H_2O_2 reage com 2 moles de iodeto para produzir 1 mol de I_2 que irá reagir com 2 moles de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Assim, a quantidade de matéria em H_2O_2 é igual à quantidade de matéria em $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, dividida por 2.

$$C_{H_2O_2} \times 25 = \frac{0,1 \times V_{bureta}}{2}, \text{ onde:} \quad (4.2)$$

$C_{H_2O_2}$: concentração de H_2O_2 em mol/L = M;

25 mL da solução de H_2O_2 preparada;

0,1 M concentração da solução de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$;

V_{bureta} : volume da solução 0,1 M de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ utilizada na titulação.

Toda a metodologia para preparar e padronizar estas soluções foi baseada em Vogel (1989) e Baccan et al. (2001); maiores detalhes podem ser encontrados nessas bibliografias.

A titulação poderia ser realizada com $KMnO_4$; entretanto, de acordo com as bibliografias acima citadas este método é menos indicado devido às interferências causadas pelos produtos preservativos e estabilizantes presentes; assim, o método mais indicado é o iodométrico.

Segundo Mahan e Myers (2000), o peróxido de hidrogênio é susceptível à decomposição conforme eq.(4.3) e deve ser armazenado e utilizado com o maior cuidado possível.

Por este motivo, tanto a solução P.A. da *Synthy*, como a solução preparada foram armazenadas em frascos âmbar na geladeira (Consul Pratic 240), a qual além de refrigerar as soluções é um ambiente escuro. No momento de seu uso a solução 0,1 M de H_2O_2 era retirada da geladeira, o produto era dosado e imediatamente era retornado para refrigeração.

4.7 – Parâmetros físicos da mistura rápida, floculação e flotação

Para serem realizados os ensaios de coagulação, floculação e flotação para obter-se a metodologia para uso do reagente de Fenton como coagulante (primeira etapa da fase experimental), foram adotadas as condições físicas dos ensaios, baseadas no trabalho de Centurione Filho (2002) (que utilizou exatamente o mesmo equipamento, floteste, empregado nesta pesquisa) e em ensaios preliminares.

Centurione Filho (2002) também trabalhou com água preparada em laboratório, utilizando água do poço artesiano que abastece o Campus I da USP de São Carlos, com cor verdadeira variando entre 80 e 101 uH, turbidez entre 40 e 58 uT, pH entre 7,60 e 7,89, alcalinidade entre 34 e 46 mg/L de CaCO_3 e concentração de algas da ordem de 10^8 ind/L. Em sua investigação experimental, ele otimizou os parâmetros de mistura rápida, floculação e flotação e obteve os seguintes valores: $T_{mr} = 10$ s e $G_{mr} = 1000$ s^{-1} ; $T_f = 10$ min e $G_f = 25$ s^{-1} ; e $P = 400$ kPa, $T_{sat} = 8$ min e $R = 20\%$, para velocidades ascensionais de 15, 10, 7,5 e 5 cm/min.

Com base nestes valores e nos ensaios preliminares realizados, os parâmetros adotados na primeira etapa da fase experimental estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Parâmetros físicos adotados para os ensaios da 1ª etapa.

Parâmetro	Valor
Tempo de mistura rápida (T_{mr})	10 s
Gradiente médio de mistura rápida (G_{mr})	1000 s^{-1}
Tempo de floculação (T_f)	25 min
Gradiente médio de floculação (G_f)	25 s^{-1}
Pressão na câmara de saturação (P)	400 kPa
Tempo de saturação (T_{sat})	12 min
Razão de recirculação (R)	15%
Velocidades ascensionais (V_a)	$V_{a1} = 10$ cm/min $V_{a2} = 5$ cm/min

Entretanto, durante a realização dos ensaios da primeira etapa, observou-se que o tempo de floculação podia ser reduzido pois, visualmente, não foram constatadas alterações (para este gradiente de velocidade médio) na estrutura e tamanho dos flocos entre os tempos de 15 e 25 minutos – além de ser observada a deposição de flocos no fundo do jarro de flotação, à medida que se aumentava o tempo de floculação. Outra observação foi que o tempo de pressurização da câmara de saturação também podia ser reduzido sem nenhum prejuízo à qualidade do efluente. Julgou-se necessário, também, a avaliação de uma velocidade ascensional mais elevada (15 cm/min), que traduzir-se-ia em maior taxa de aplicação superficial em instalação de escoamento contínuo. Os parâmetros empregados na segunda e terceira etapas da fase experimental estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Parâmetros físicos adotados para os ensaios da 2ª e 3ª etapas.

Parâmetro	Valor
Tempo de mistura rápida (T_{mr})	10 s
Gradiente médio de mistura rápida (G_{mr})	1000 s^{-1}
Tempo de floculação (T_f)	15 min
Gradiente médio de floculação (G_f)	25 s^{-1}
Pressão na câmara de saturação (P)	400 kPa
Tempo de saturação (T_{sat})	8 min
Taxa de recirculação (R)	15%
Velocidades ascensionais (V_a)	$V_{a1} = 15\text{ cm/min}$ $V_{a2} = 10\text{ cm/min}$ $V_{a3} = 5\text{ cm/min}$

4.8. Ensaios de coagulação, floculação e flotação para definir a metodologia para emprego do reagente de Fenton como agente coagulante

A função desta etapa foi estabelecer uma metodologia para uso do reagente de Fenton como agente coagulante para o tratamento de água de abastecimento com elevada cor, causada pela presença de substâncias húmicas extraídas de solo turfosso, empregando-se para isto a flotação por ar dissolvido como tecnologia para clarificação da água.

Nestes ensaios, foi empregada somente a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ pois, essa água era composta de uma mistura de todas as frações de SHs estudadas.

Durante a realização de ensaios preliminares constatou-se ser necessário aumentar o valor do pH após a etapa oxidativa da reação do reagente de Fenton, ou seja após a adição do sulfato ferroso e do peróxido de hidrogênio (ou vice e versa), pois caso contrário não havia formação de flocos (para as dosagens testadas na época, em torno de 40 mg/L de sulfato ferroso que, posteriormente, verificou-se serem muito elevadas); este fato também foi observado durante a realização dos ensaios da 1ª etapa da fase experimental. Cabe, aqui, uma explicação referente à etapa denominada de oxidativa.

Esta etapa começa com a introdução do sulfato ferroso, seguido do peróxido de hidrogênio (ou com a ordem inversa ou, ainda, simultaneamente); após isto era feita uma coleta em cada um dos três jarros para leitura do chamado pH de oxidação; em seguida o alcalinizante (solução $0,1\text{ N}$ de NaOH) era posicionado no floteste. O tempo

total decorrido para realização de todas estas atividades (até imediatamente antes de se adicionar o alcalinizante) era de 1 min e 30 s, tempo mínimo da etapa oxidativa.

O gradiente de velocidade médio desta etapa foi o mesmo da mistura rápida, pois é muito pequeno o tempo de meia vida do radical hidroxila (produto intermediário da reação do reagente de Fenton). Peyton (1988) reportou que $\text{OH}^\bullet$ reage não seletivamente dentro de milissegundos com substâncias orgânicas. Por esta razão julgou-se conveniente proporcionar intensa agitação da massa líquida, para favorecer o encontro dos radicais hidroxilas ($\text{OH}^\bullet$) com as moléculas de SHs, de maneira semelhante ao que ocorre na mistura rápida (item 3.4), na qual também é muito rápida a formação das espécies hidrolisadas do coagulante (da ordem de milésimos de segundo), requerendo altos valores do gradiente de velocidade para que o processo de coagulação seja eficiente. Lau et al. (2001) estudaram a remoção de matéria orgânica de chorume por meio da coagulação com o reagente de Fenton e também empregaram nesta etapa gradiente de velocidade médio da mistura rápida (sem mencionarem o valor).

Além disto, nesta investigação, foram realizados ensaios preliminares (dados não apresentados) nos quais variou-se o gradiente de velocidade da etapa oxidativa (125 s^{-1} , 320 s^{-1} , 600 s^{-1} , 760 s^{-1} e 1000 s^{-1}), mantendo-se constante o gradiente de velocidade médio de mistura rápida (1000 s^{-1}); a condição que conduziu à maiores eficiências de remoção dos parâmetros medidos foi o uso do mesmo gradiente de velocidade para ambas as etapas (oxidativa e mistura rápida).

Depois da etapa oxidativa era feita a dosagem do alcalinizante (ou acidificante) e, a partir daí, começava-se a contar o tempo de mistura rápida. Encerrado o tempo de mistura rápida ajustava-se o gradiente de velocidade para o pré-estabelecido para a floculação e novamente procedia-se à coleta de amostras para leitura do pH, mas agora o pH de coagulação. Neste momento, é necessário fazer-se outra observação importante. Julgou-se desnecessário o ajuste do pH da água saturada para um valor de pH próximo ao pH de coagulação, pois a água saturada era introduzida somente após o término da floculação, quando os flocos já se encontravam formados, sem possibilidade de interferência no processo de coagulação e na floculação. Além disto, durante a realização dos ensaios para construção dos diagramas de coagulação, cada jarro do equipamento floteste apresentava um valor diferente para o pH de coagulação; para corrigir-se o pH da água de saturação seria necessário usar apenas um jarro do floteste por ensaio, o que tornaria a etapa de coleta de dados ainda mais demorada.

Na primeira etapa da fase experimental (2ª fase do trabalho de doutorado) não foi levado em conta o efeito de diluição provocado pela introdução da água saturada pois, nesta 1ª etapa todos os ensaios foram realizados com taxa de recirculação de 15% (não foram comparados valores de cor com diferentes taxas de recirculação) e, o mais importante, não era o valor absoluto da cor que se buscava e, sim, comparar os valores de cor entre si para definir a metodologia de uso do Fenton.

Durante o período de floculação era realizada a saturação da água de recirculação, fechando-se o registro de entrada de ar (entrada do ar dá-se por baixo) após o tempo pré-estabelecido e abrindo-se o registro superior para manter constante a pressão na câmara de saturação durante a flotação. A seguir preenchia-se a mangueira de água saturada até os registros de entrada dos jarros e fazia-se um primeiro descarte para eliminar água que porventura tivesse permanecido na mangueira. Pouco antes do término da floculação fazia-se outro descarte de água saturada. Decorrido o tempo de floculação, desligava-se o equipamento e retiravam-se as paletas de agitação dos jarros e, imediatamente, abriam-se os registros de entrada de água saturada e aplicava-se a taxa de recirculação (R) prevista. Neste mesmo momento disparava-se o cronômetro (marca *Technos*) e coletavam-se amostras para as desejadas velocidades ascensionais (velocidades de flotação). A taxa de recirculação (R) era obtida através da altura do jarro do floteste, pois sabe-se que, inicialmente, tem-se 2 L de água; para $R = 15\%$, por exemplo, é preciso introduzir 300 mL de água saturada; conhecendo-se as dimensões do jarro em planta (11,5 x 11,5 cm) calculava-se a altura que, neste caso era aproximadamente 2,3 cm (ver Figura 4.8).

Para obter-se a desejada velocidade ascensional (velocidade de flotação) necessita-se a altura do ponto de coleta de amostra em relação à base do jarro de flotação que, para o equipamento floteste é de 12 cm; assim, para a velocidade ascensional de 10 cm/min, por exemplo, a coleta deve ser efetuada no tempo de 1 min e 12 s, mas como há necessidade de determinado volume de amostra para realização das medidas e de pelo menos 2 s de descarte, a coleta tem início com 1 min e 2 s e até 1 min e 4 s faz-se o descarte; a coleta propriamente dita é feita a partir de 1 min e 4 s até 1 min e 20 s. O mesmo procedimento, aqui descrito para a taxa de recirculação de 15% e velocidade ascensional de 10 cm/min, foi repetido para as demais taxas e velocidades previstas nesta investigação científica.

Figura 4.8 – Esquema do jarro do floteste.
Fonte: Di Bernardo et al. (2002).

Após a coleta das amostras, eram feitas leituras dos parâmetros de interesse que, na primeira etapa da fase experimental, resumiram-se ao pH da água flotada, cor aparente e turbidez remanescentes, além do pH de oxidação e de coagulação já mencionados. O valor do pH da água flotada era necessário para se definir qual curva seria utilizada na leitura da cor no espectrofotômetro, curvas estas previamente construídas de acordo com metodologia descrita no item 4.3. Por exemplo, se o pH da água flotada estivesse compreendido entre 5,76 e 6,25, empregava-se a curva referente ao pH 6,0. Se este pH estivesse compreendido entre 6,26 e 6,75, utilizava-se a curva referente ao pH 6,5. Este mesmo procedimento, aqui descrito, foi adotado para as demais curvas.

A metodologia anteriormente descrita foi a mesma utilizada para realização de todos os ensaios da primeira etapa da fase experimental.

Depois da definição de todos estes procedimentos, restava responder as seguintes questões: que dosagem de peróxido de hidrogênio, em relação à estequiometria da

reação do reagente de Fenton, técnica e economicamente conduziria a uma boa eficiência na remoção de cor? Qual a seqüência de adição que levaria à maior remoção de cor: primeiramente o sulfato ferroso e em seguida o peróxido de hidrogênio; ou primeiramente o peróxido de hidrogênio seguido do sulfato ferroso; ou, ainda, ambos os produtos aplicados simultaneamente? Outra questão: qual seria o tempo da etapa oxidativa que conduziria a maior eficiência na remoção de cor?

O primeiro passo para responder a estas questões foi buscar uma dosagem de sulfato ferroso e um pH de coagulação que conduzissem à satisfatória remoção de cor e turbidez. Para tanto, fixou-se a dosagem de peróxido de hidrogênio em três vezes o requerido na estequiometria da reação do reagente de Fenton, sendo que cabe, aqui, a explicação de como estes cálculos foram feitos. A seguir é apresentada a reação química do reagente de Fenton:

Nesta reação nota-se que um átomo de ferro(II) reage com uma molécula de peróxido de hidrogênio, portanto, relação de 1 para 1. Estabelecida a dosagem de sulfato ferroso na qual seria otimizado o pH de coagulação, foi possível dar início aos cálculos.

A solução de sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), para todos os ensaios, foi preparada com concentração de 10 g/L. Foi utilizado produto P.A. – A.C.S. da marca *J.T. Baker* com peso molecular de 278,02.

Por exemplo, para uma dosagem de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ de 40 mg/L, procedia-se da seguinte maneira. O jarro do floteste possui dois litros, assim eram necessários 80 mg de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Como a solução foi preparada com 10 g/L, é o mesmo que se dizer 10 mg/mL, portanto:

$$\begin{array}{rcl} 10 \text{ mg} & \text{-----} & 1 \text{ mL} \\ 80 \text{ mg} & \text{-----} & x \text{ mL} \end{array}$$

Portanto, $x = 8 \text{ mL}$ da solução de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Volume este a ser pipetado.

Para saber-se a quantidade de peróxido de hidrogênio a ser adicionada (lembrando-se que foi fixada a dosagem deste produto em 3 vezes a estequiometria) precisava-se do peso molecular do sulfato ferroso (278,02) e do peso atômico do ferro (55,85) para proceder-se os cálculos:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} & \text{-----} & \text{Fe}^{+2} \\
 278,02 & \text{-----} & 55,85 \\
 80 & \text{-----} & x
 \end{array}$$

$$\therefore x = \frac{80 \times 55,85}{278,02} = 16,07$$

Portanto, ao adicionar-se 80 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ no jarro do floteste, na realidade havia 16,07 mg de Fe^{+2} . Da estequiometria da reação do reagente de fenton (eq.(4.4)), tem-se:

$$55,85 \text{ --- } 34,01$$

$$16,07 \text{ --- } x$$

$$\therefore x = \frac{16,07 \times 34,01}{55,85} = 9,79$$

Portanto, são necessárias 9,79 mg de H_2O_2 . Entretanto, como fixou-se em 3 vezes (3x) a estequiometria, tem-se $3 \times 9,79 = 29,37$ mg de H_2O_2 . Restava saber então o volume a ser pipetado; para isto usava-se o valor encontrado na titulação do peróxido de hidrogênio (ver item 4.6, eq.(4.2)). Em uma das titulações encontrou-se o valor de $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,1196 \text{ mol/L} = \text{M}$. Sabe-se que 1 mol de H_2O_2 possui massa de 34,01 g, portanto:

$$1 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \text{ ----- } 34,01 \text{ g}$$

$$0,1196 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \text{ ----- } x \text{ g}$$

$$\therefore x = 4,0676 \text{ g}$$

Então, a concentração da solução é $4,0676 \text{ g/L} = 4067,6 \text{ mg/1000 mL}$. Portanto, o volume a ser pipetado era:

$$4067,6 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ ----- } 1000 \text{ mL solução}$$

$$29,37 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ ----- } x \text{ mL solução}$$

$$\therefore x = \frac{29,37 \times 1000}{4067,6} = 7,22 \text{ mL solução.}$$

Todos os cálculos acima referidos foram repetidos para as demais dosagens.

De posse das dosagens de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, procedia-se à otimização do valor do pH de coagulação. Nesta fase, primeiramente empregou-se o sulfato ferroso e em seguida o peróxido de hidrogênio, pois os ensaios preliminares mostraram indícios de ser esta a melhor alternativa. Otimizado o pH de coagulação, procedia-se para as etapas seguintes: verificar que dosagem de peróxido de hidrogênio em relação à estequiometria da reação do reagente de Fenton levaria a uma remoção satisfatória de cor e turbidez. Foram testadas, 1 vez a estequiometria, 2 vezes, 3 vezes, 4 vezes, 5 vezes, 6 vezes, 7 vezes, 8 vezes, 9 vezes, 10 vezes, 15 vezes e 20 vezes; para a dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, foram testadas ainda 30 vezes, 35 vezes e 40 vezes a estequiometria. Eram então selecionadas três dosagens de peróxido de hidrogênio (em relação à estequiometria da reação, como por exemplo 3 vezes, 6 vezes e 8 vezes) e procedia-se as verificações seguintes: seqüência de adição dos produtos químicos ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2); e tempo da etapa oxidativa. Além do tempo mínimo de 1 min e 30 s, foram testados os tempos de 3 min, 5 min, 7 min e 30 s, 10 min e 15 min.

4.9. Metodologia para realização dos ensaios

A metodologia empregada na realização dos ensaios da segunda e terceira etapas da fase experimental encontra-se detalhadamente descrita em Di Bernardo et al. (2002); nesta metodologia foram feitas pequenas adaptações para uso com o reagente de Fenton (descrita no item 4.8).

Para emprego do reagente de Fenton como agente coagulante, foi seguida a metodologia definida na primeira etapa da fase experimental (itens 4.8 e 5.3): dosagem de peróxido de hidrogênio igual a três vezes (3x) o requerido na estequiometria da reação do reagente de Fenton (eq.(4.4)), relação usada para todas as dosagens de sulfato ferroso testadas; seqüência normal de adição dos produtos químicos: primeiramente $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 ; e tempo de oxidação de 1 min e 30 s, tempo este, contado a partir da adição do sulfato ferroso, seguido do peróxido de hidrogênio, até imediatamente antes de se adicionar o agente alcalinizante ou acidificante – quando tinha início a contagem do tempo de mistura rápida.

4.10. Efeito da diluição

A água de recirculação (água a ser saturada), proveniente do poço artesiano que abastece o Campus I da USP de São Carlos, possui cor aparente < 1 uH e promove a diluição do subnadante; os valores de cor e absorvância, lidos no espectrofotômetro, devem ser majorados em função da taxa de recirculação aplicada.

Para isto, mediu-se o valor da cor verdadeira e absorvância a 253,7 nm da água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm e, em seguida, à quatro porções de 2 L desta água de estudo (utilizando-se para isto o jarro do floteste) foi adicionado o volume correspondente às taxas de recirculação previstas nesta pesquisa: 5% (100mL), 10% (200mL), 15% (300mL) e 20% (400mL). Com o propósito de simular exatamente o que ocorre durante a realização dos ensaios, a água de recirculação foi saturada durante 8 minutos a 400 kPa e, então, em cada jarro foram introduzidos os volumes correspondentes.

Em seguida foram medidos os valores de cor aparente e absorvância a 253,7 nm para cada uma destas condições, e então calculou-se as porcentagens que deviam ser acrescidas para cada taxa de recirculação. Em todos os valores de cor e absorvância da segunda e terceira etapas da fase experimental foram levados em conta o efeito da diluição ou fator de diluição.

4.11 – Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando otimizar a dosagem de coagulante x pH de coagulação para construção dos diagramas de coagulação

A função desta etapa foi variar a dosagem de agente coagulante (reagente de Fenton) x pH de coagulação, para posteriormente construir os diagramas de coagulação, conforme proposto por Amirtharajah e Mills (1982) e intensamente utilizado por Di Bernardo (1993). Os diagramas de coagulação foram construídos tanto para a cor aparente como para a absorvância, para as três velocidades ascensionais estudadas e para as 4 águas de estudo.

Para cada água de estudo foram realizados cerca de 50 ensaios que proporcionaram obtenção de aproximadamente 150 pares de valores de dosagem de coagulante x pH de coagulação; para isto foram testadas dosagens de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de 5 mg/L, 7,5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, até 65 mg/L (variando-se de 5 em 5 mg/L) e,

como já mencionada, a dosagem de H_2O_2 sempre de 3x (3 vezes a estequiometria da reação do reagente de Fenton). Como agente alcalinizante e acidificante foram utilizadas, respectivamente, soluções 0,1 N de NaOH (hidróxido de sódio) e HCl (ácido clorídrico).

Foram coletadas amostras para as três velocidades ascensionais consideradas (V_a de 15 cm/min, 10 cm/min e 5 cm/min) e medidos os parâmetros pH da água flotada (para se definir qual a curva de cor em relação ao pH a ser empregada no espectrofotômetro), cor aparente e absorvância a 253,7 nm do subnadante. Além destes, eram medidos o pH de oxidação e o pH de coagulação. Não foram realizadas medidas de turbidez da água flotada (subnadante), pois como observado no item 5.3, este parâmetro não se mostrou apropriado para este tipo de água (água de estudo com cor elevada e turbidez sempre menor que 1 uT), pois a turbidez da água flotada era sempre maior que a da água de estudo; como os flocos formados não eram removidos após a flotação, conferiam turbidez ao subnadante. Estes foram os mesmos parâmetros de controle empregados em todos os ensaios da segunda e terceira etapas.

Os resultados obtidos foram plotados, obtendo-se os diagramas de coagulação, floculação e flotação para cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para as velocidades ascensionais de 15, 10 e 5 cm/min. Com a interpolação dos valores, foram construídas, manualmente, curvas de mesma cor aparente remanescente e porcentagem remanescente da absorvância, possibilitando a visualização das curvas de isoefficiência.

4.12. Medidas de Potencial Zeta

Após a realização da otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação e posterior construção dos diagramas de coagulação constatou-se, em cada diagrama, a formação de curvas de isoefficiência contendo os melhores resultados. Para cada ponto contido nestas curvas de isoefficiência (com os melhores resultados), bem como outros pontos ao redor, foram realizadas medidas de potencial zeta; para isto foi empregado o equipamento *Zetamaster*, da *Malvern*. Foram selecionados 8 pontos distintos; além das medidas do potencial zeta, também foram feitas medidas do pH de coagulação para cada ponto.

Em virtude de disponibilidade do equipamento, as medidas de potencial zeta foram realizadas somente para os pontos selecionados para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm .

4.13. Reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação e construção das curvas de flotação

Como mencionado anteriormente, para cada diagrama de coagulação construído, observou-se a formação de curvas de isoeeficiência contendo os melhores resultados, tanto em relação à cor aparente, como em relação à absorvância, bem como para as três velocidades ascensionais estudadas. Entretanto, para uma determinada velocidade ascensional, era um destes pontos – contido dentro das curvas de isoeeficiência – que conduzia a uma eficiência de remoção pouco superior e, para outras velocidades ascensionais, era um outro ponto que conduzia a resultados ligeiramente melhores.

Assim, somente para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm , foi selecionado o ponto, contido dentro das curvas de isoeeficiência (curvas estas com os melhores resultados), que mais se aproximou do ponto isoelétrico, ou seja, com potencial zeta mais próximo de zero. E, para este ponto desta água de estudo, foram realizados ensaios: para a reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação; para construção das curvas de flotação; e para a otimização dos parâmetros de mistura rápida, floculação e flotação. Entretanto, por questões meramente de eficiência de remoção, poderiam ter sido selecionados outros pontos, conforme será visto no item 5.5.

Para as demais águas de estudo (entre a membrana de 0,45 μm e > 100 kDa, entre 100 e 30 kDa e < 30 kDa) a escolha do ponto deu-se somente em função da eficiência de remoção. Cabe aqui ressaltar que as otimizações dos parâmetros de mistura rápida, floculação e flotação foram realizadas somente para a água de estudo contendo as SHs filtradas apenas na membrana de 0,45 μm ; porque conforme anteriormente mencionado esta água era composta de uma mistura de todas as frações de SHs. Para as demais frações foram realizadas apenas a reprodução do par de valores e a construção das curvas de flotação.

De posse do ponto selecionado, para cada água de estudo foi feito um ensaio utilizando-se, simultaneamente, os três jarros de flotação empregando-se a dosagem de produtos químicos e as condições de mistura rápida, floculação e flotação do ponto selecionado (Tabela 4.2). Este ensaio foi realizado para a validação estatística e confirmação dos valores do pH de coagulação, cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes, obtidos no item anterior.

Entretanto, neste ensaio, também foram coletadas amostras para as velocidades ascensionais de 7,5 e 2,5 cm/min; assim, ao mesmo tempo em que foram realizadas a reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação, foram coletados os dados para construção das curvas de flotação – conforme metodologia proposta por Reali (1991). Assim, foi possível determinar-se a eficiência de remoção por flotação relacionada a cada tempo de flotação (ou velocidade de flotação, ou ainda ascensional), de maneira análoga à metodologia usualmente utilizada para obtenção de curvas de sedimentação em laboratório. Portanto, quanto maior a velocidade de flotação, maior poderá ser a taxa de aplicação superficial (TAS) em uma unidade de escoamento contínuo, para determinada eficiência de remoção.

Deve-se ressaltar que, para a obtenção de uma curva de flotação (em laboratório), as amostras, tomadas ao longo do tempo, podem ser coletadas sempre na mesma altura pois, ao contrário da sedimentação, na flotação o referencial é o fundo do jarro tendo-se em vista o movimento ascensional dos flocos. A distância entre o ponto de coleta de amostras e o fundo do jarro de flotação, para o equipamento Floteste empregado, é de 12 cm, conforme mencionado.

4.14. Ensaio de coagulação, floculação e flotação visando adequar os parâmetros de mistura rápida para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm

De posse do ponto selecionado no item 5.5 (Figuras 5.33 a 5.38), foi estudada a influência do tempo e do gradiente de velocidade médio de mistura rápida – conforme metodologia proposta por Amirtharajah e Mills (1982) e complementada por Brito (1998) – na eficiência de remoção de cor aparente e absorvância a 253,7 nm por flotação. Para tanto, foi realizada uma bateria de ensaios na qual se procurou adequar o tempo de mistura rápida (T_{mr}), bem como o gradiente de velocidade médio de mistura rápida (G_{mr}). Os parâmetros estudados foram:

- Tempos de Mistura Rápida, $T_{mr} = 5, 10, 15, 20, 30$ e 45 s;
- Gradiente de Velocidade Médio, $G_{mr} = 400, 600, 800, 1000$ e 1200 s^{-1} .

Os demais parâmetros foram fixados de acordo com a Tabela 4.2.

Na realização destes ensaios, foi empregada a mesma água de estudo. Os ensaios foram realizados no menor tempo possível (um em relação ao outro) e foi utilizado apenas um jarro de flotação (o mesmo jarro para todos os ensaios). O uso de apenas um jarro garantiu que fossem comparados os mesmos gradientes de velocidade médios entre si, haja vista que estas otimizações constituem um ajuste mais requintado ('fino'). Além disto, pelo fato deste equipamento possuir um jogo de polias conectadas por uma correia (que não é dentada), existe pequena variação na rotação entre o primeiro jarro e o último (terceiro); esta variação é mais pronunciada para maiores rotações, porém, sempre inferior a 5%. A utilização de apenas um jarro deu-se apenas por estes motivos, sem que houvesse qualquer relação com o problema no jarro 1, mencionado no item 5.3, o qual foi sanado antes da realização dos ensaios da segunda e terceira etapas da fase experimental.

4.15. Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando adequar os parâmetros de floculação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de $0,45 \mu m$

De posse do ponto selecionado no item 5.5 e dos parâmetros de mistura rápida escolhidos no item 5.8, foi estudada a influência do tempo e do gradiente de velocidade médio de floculação – conforme metodologia proposta por Mendes (1989) – na eficiência de remoção de cor aparente e absorvância a $253,7$ nm por flotação. Para tanto, foi realizada uma bateria de ensaios na qual procurou-se adequar o tempo de floculação (T_f), bem como o gradiente de velocidade médio de floculação (G_f). Os parâmetros estudados foram:

- Tempos de Floculação, $T_f = 5, 10, 15, 20, 25$ e 30 min;
- Gradiente de Velocidade Médio, $G_f = 20, 25, 30, 40, 60$ e 90 s^{-1} .

Os demais parâmetros foram fixados de acordo com a Tabela 4.2.

Na realização destes ensaios, também foi empregada a mesma água de estudo, os ensaios foram realizados no menor tempo possível e foi utilizado apenas um jarro de flotação, pelos mesmos motivos anteriormente expostos.

4.16. Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando adequar os parâmetros de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm

Neste item, conforme metodologia proposta por Centurione Filho (2002), foi estuda a influência dos parâmetros de flotação, na eficiência de remoção de cor aparente e absorvância a 253,7 nm. Para tanto, foi realizada uma bateria de ensaios na qual buscou-se adequar a quantidade de ar fornecido (traduzido pela taxa de recirculação R), o tempo de pressurização da câmara de saturação (T_{sat}), bem como a pressão na câmara de saturação (P).

Na realização destes ensaios, também foi empregada a mesma água de estudo, os ensaios foram realizados no menor tempo possível e foi utilizado apenas um jarro de flotação. Os parâmetros estudados estão apresentados a seguir.

4.16.1. Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando adequar a quantidade de ar fornecido

De posse do ponto selecionado no item 5.5 e dos parâmetros de mistura rápida e floculação escolhidos, respectivamente, nos itens 5.8 e 5.9 e novamente fixando-se os demais parâmetros como $T_{\text{sat}} = 8 \text{ min}$, $P = 400 \text{ kPa}$, $V_{a1} = 15 \text{ cm/min}$, $V_{a2} = 10 \text{ cm/min}$ e $V_{a3} = 5 \text{ cm/min}$, foi feita a variação da quantidade de ar fornecido para a flotação (S_p), produzida pela variação da taxa de recirculação (R), medida em percentual do volume de água contida no jarro do floteste. Foram utilizados valores de taxas de recirculação (R) de 5, 10, 15 e 20%.

4.16.2. Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando adequar o tempo de pressurização da câmara de saturação

Novamente utilizando-se os resultados otimizados anteriormente (itens 5.5, 5.8, 5.9 e 5.10.1) e fixando-se os parâmetros restantes, $P = 400$ kPa $V_{a1} = 15$ cm/min, $V_{a2} = 10$ cm/min e $V_{a3} = 5$ cm/min, foram estudados diferentes tempos de pressurização da câmara de saturação (T_{sat}), sendo investigados tempos de 3, 8, e 15 min.

4.16.3. Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando adequar a pressão na câmara de saturação

Finalizando as etapas de adequações, a câmara de saturação foi submetida a diferentes pressões. Foram investigados os valores de pressão (P) de 300, 400 e 500 kPa. Para isto foram utilizados os parâmetros selecionados anteriormente (itens 5.5, 5.8, 5.9, 5.10.1 e 5.10.2) e feitas coletas para as velocidades ascensionais de 15 cm/min, 10 cm/min e 5 cm/min.

4.17. Ensaios de Filtração em areia após a flotação

Para cada uma das 4 águas de estudo foram realizados dois ensaios para o ponto selecionado nos diagramas de coagulação com os parâmetros fixados de acordo com a Tabela 4.2, para que os resultados dos ensaios de filtração pudessem ser comparados entre as diferentes frações de SHs estudadas. Para cada água, os ensaios foram feitos com réplica, para garantir sua reprodutibilidade.

Para execução dos ensaios de filtração imediatamente após a flotação, foi utilizada uma instalação de 3 filtros de laboratório (FLA) acoplados ao floteste (Figura 4.9), cada qual contendo areia como meio filtrante (1, 2 e 3, respectivamente), segundo as características apresentadas na Tabela 4.3, sendo que a posição de saída dos jarros descarrega exatamente no interior de cada filtro. A coleta de água filtrada foi feita após o tempo médio de filtração de 30 min, com taxa de aproximadamente $80 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$, depois do tempo de coleta correspondente à velocidade de flotação mais baixa, ou seja, $V_{a3} = 5$ cm/min. A escolha do tipo de areia que conduziu aos melhores resultados foi baseada não só na cor aparente e absorvância a 253,7 nm, como nos demais ensaios,

mas também nas análises de COT (empregando-se o equipamento *Total Organic Carbon Analyzer, TOC – 5000A, Shimadzu*), ferro total residual (espectrofotômetro de absorção atômica, modelo AA-1275, *Varian*) e turbidez, parâmetros medidos para cada água de estudo e na água filtrada. O intuito destas medidas complementares é – além de se avaliar a concentração de COT (relacionada à formação de subprodutos da desinfecção com cloro) na água a ser distribuída – saber se a coagulação com o reagente de Fenton atende ao padrão de potabilidade vigente em nosso país (concernente a estes parâmetros medidos), uma vez que, com este ensaio de filtração após a flotação, simulasse tratamento em ciclo completo; após a desinfecção, fluoretação e estabilização final, a água estaria pronta para ser distribuída.

Tabela 4.3. Granulometria da areia.

Tipo de Areia	Faixa de Tamanho (mm)
1	0,27 a 0,59
2	0,42 a 0,84
3	0,59 a 1,41

Os filtros desenvolvidos por Di Bernardo et al. (2000), construídos em acrílico transparente DN 25, possuem diâmetro interno de 19 mm e, na parte inferior, um *cap* com uma tela que impede a perda do meio filtrante que possui espessura de 10 cm.

Figura 4.9. Foto do equipamento de flotação por ar dissolvido (floteste) acoplado ao Kit de filtros de laboratório de areia (FLA).

A vazão de filtração deve ser da ordem de 12 a 20 mL/min (ou cm^3/min), correspondendo às taxas de 60 a 100 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{dia}$, respectivamente (Tabela 4.4). Sendo a altura do ponto de coleta de água flotada com relação ao NA_i de 3 cm (h) e, somando-se à altura correspondente à introdução de água saturada (h_{sat}) referente à taxa de recirculação (R) de 15%, pode-se calcular o tempo máximo de filtração para esta taxa de recirculação, devendo o tempo de coleta ser inferior a este tempo. Sabe-se que o jarro de flotação tem base quadrada de lado igual a 11,5 cm, portando o volume de água acima do ponto de coleta em relação ao NA_i é de 397 cm^3 . A altura h_{sat} para $R = 15\%$ é de 2,3 cm, portanto tem-se um volume de água acima de NA_i de 304 cm^3 . Assim, o volume total de água acima do ponto de coleta para esta taxa de recirculação é 701 cm^3 e,

empregando-se a taxa de filtração de aproximadamente $80 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ (cerca de $16 \text{ cm}^3/\text{min}$), tem-se um tempo máximo de coleta de 44 min, que é suficiente, pois a coleta foi efetuada no tempo médio de 30 min. Foi escolhido este tempo médio de 30 min, pois é recomendado que esta coleta seja feita (pelo menos) após 20 min de filtração, pois no período inicial a água filtrada é proveniente da água de lavagem contida no do filtro, e evitou-se tempos maiores, pois temia-se que ocorresse o carreamento de flocos flotados para dentro do filtro.

Tabela 4.4. Vazões e respectivas taxas de filtração.

Vazão (mL/min ou cm^3/min)	Taxa de Filtração ($\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$)
12	61
14	71
16	81
18	91
20	102

Durante a filtração, a taxa ou vazão de filtração foi controlada manualmente, baixando-se o suporte de saída de amostra de água flotada e monitorando-se, com uma proveta, a vazão desejada durante todo o tempo de filtração na saída do filtro. A capacidade volumétrica da proveta deverá ser compatível ao volume indicado na Tabela 4.4 durante o tempo de um minuto. Para o tempo médio de coleta de 30 min, o início da coleta deve ser efetuado com 27 min e 30 s e terminado com 32 min e 30 s ou, se insuficiente, coletar até obter-se o volume necessário para serem feitas as medidas pertinentes.

As areias tipo 1, 2 e 3 empregadas nesta pesquisa foram gentilmente cedidas por Kuroda¹ (pessoalmente). O preparo da areia foi feito de acordo com o recomendado por Centurione Filho (2002), colocando-a em um béquer, e lavando-a com as mãos (atritando os grãos de areia uns contra os outros) e, após a lavagem, deixava-se o béquer em repouso por 5 minutos, coletava-se o sobrenadante e media-se sua turbidez, que deve ser inferior a 5 uT; quando isso não ocorrer o procedimento deve ser repetido até ser obtida turbidez menor que 5 uT. Após a lavagem inicial inclina-se o béquer com a mão e

¹ Emília K. Kuroda, aluna de doutorado do Programa de Pós-graduação em Hidráulica e Saneamento da EESC/USP.

mexe-se continuamente a areia (com a intenção de homogeneizá-la). Coloca-se a areia nos filtros utilizando-se um funil e adicionando-se, simultaneamente, água destilada. A seguir, deve-se padronizar a compactação da areia para evitar a formação de vazios ou bolsas de ar. Esta compactação deve ser feita segurando o filtro pela parte superior e batendo levemente o fundo do filtro (*cap*) na borda da pia. A espessura do meio filtrante deverá ser de 10 cm e a posição de saída do filtro deve ser superior ao topo do meio filtrante para que ele fique sempre submerso. As posições de saída da água filtrada nos 3 filtros devem estar em um mesmo nível.

Fixam-se os filtros nas respectivas posições do suporte, compatibilizando-se a distância entre a saída da água flotada do jarro e a entrada da mesma ao filtro. Para isto, recomenda-se o uso de funis. As posições de saída da água flotada dos 3 jarros deverão estar em um mesmo nível. Enquanto a filtração acontece, deve-se monitorar continuamente a vazão de água filtrada, ajustando-se a posição do suporte de saída de modo que a taxa de filtração seja constante ao longo do tempo. Ao final do ensaio a areia deve ser limpa; para a limpeza do filtro o procedimento é o mesmo de uma instalação real, injetando-se água sob pressão (proveniente da torneira) no sentido contrário ao escoamento (retrolavagem), e promovendo-se expansão do meio filtrante de 40%. Para isto uma mangueira de silicone é conectada no 'tê' de saída de água filtrada, ligando esta mangueira na torneira da pia do laboratório.

4.18 – Residual de peróxido de hidrogênio na água filtrada

Foi medido o residual de peróxido de hidrogênio na água filtrada; para isto foram escolhidos dois pontos nos diagramas de coagulação: um deles o ponto selecionado nos diagramas de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm (pois esta contém uma mistura de todas as frações, Figuras 5.33 a 5.38); o outro ponto foi selecionado nos diagramas de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa (Figuras 5. 51 a 5.56) pois, esta fração requereu as maiores dosagens do reagente de Fenton (e, conseqüentemente, era esperado estar nesta fração o maior residual de peróxido de hidrogênio).

Para a realização das análises do residual de peróxido de hidrogênio na água filtrada, foi seguida a metodologia descrita por Belhatche e Symons (1991) e a contida no Manual de Procedimentos e Técnicas Laboratoriais Voltado para Análises de Águas e Esgotos Sanitário e Industrial (2004) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Esta metodologia será brevemente apresentada a seguir. Maiores detalhes podem ser obtidos diretamente das bibliografias citadas.

- Solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3): dissolveu-se 25 g deste produto em 250 mL de água destilada. Filtrou-se em papel de filtro Watman número 40;
- Solução de Cobalto (Co II): dissolveu-se 16,13 g de cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 1 L de água destilada. Guardou-se em frasco âmbar;
- Filtrou-se cerca de 50 mL de amostra em membrana de 0,45 μm . Reservou-se;
- Adicionou-se aproximadamente 15 mL da solução de NaHCO_3 em um balão volumétrico de 50 mL;
- Adicionou-se 0,5 mL da solução de Co II;
- Transferiu-se 25 mL da amostra filtrada em 0,45 μm para o balão volumétrico;
- Completou-se o volume do balão volumétrico com a solução de Bicarbonato de Sódio;
- Deixou-se reagir por 15 min;
- Efetuou-se a leitura no espectrofotômetro (DR 4000U da Hach) no comprimento de onda de 253,7 nm;
- Fez-se um branco com água destilada;
- Empregando-se o mesmo procedimento descrito acima, primeiramente construiu-se uma curva no espectrofotômetro. Para isto empregou-se a solução de peróxido de hidrogênio preparada de acordo com o exposto no item 4.6 (para a qual foi feita a titulação, e se sabe exatamente a quantidade de H_2O_2).

4.19 – Verificação da metodologia para emprego do reagente de Fenton como agente coagulante

A intenção desta etapa foi verificar se a metodologia definida para a utilização do reagente de Fenton como agente coagulante para o tratamento de águas contendo cor elevada causada pela presença de SHs extraídas de turfa, realizada anteriormente, cujos resultados encontram-se no item 5.3, seguia o mesmo comportamento para o ponto selecionado no item 5.5 (e para o qual foram feitas as otimizações dos parâmetros de mistura rápida, floculação e flotação) para a água de estudo contendo a fração das SHs filtradas apenas na membrana de 0,45 μm . Além disto, nos ensaios da 1ª etapa da fase experimental (cujos resultados encontram-se no item 5.3), foi utilizada SHs provenientes de um galão; para os ensaios da segunda e terceira etapas, utilizou-se SHs que estavam armazenadas em outro galão e observou-se diferença na cor entre as SHs armazenadas nos dois galões; as SHs utilizadas nos ensaios da segunda e terceira etapas apresentaram coloração mais escura, semelhante às SHs utilizadas pelos demais alunos que encontram-se na mesma linha de pesquisa sobre remoção de SHs de águas de abastecimento.

Observou-se que os galões restantes no freezer também apresentam coloração mais escura. Isto levou a supor-se que o galão que armazenava as SHs utilizadas na 1ª etapa da fase experimental contivesse algum contaminante, uma vez que somente ele apresentou coloração menos escura, mesmo comparado às SHs utilizadas por outros alunos. Como esses galões não eram novos e foram lavados pelo aluno para armazenar as SHs, provavelmente o galão em questão não foi bem lavado ou talvez houvesse algum contaminante que ficou impregnado nas paredes do galão.

Por estas razões julgou-se necessário verificar se a metodologia anteriormente proposta seguia o mesmo comportamento para as SHs ‘corretas’. Espera-se que sim, pois a coleta, secagem e extração das SHs foram feitas seguindo-se a mesma metodologia e simultaneamente; a única diferença foi o galão onde foram armazenadas. Se realmente esta diferença na coloração foi devida à presença de algum contaminante, ele interferiu em todos os resultados dos ensaios apresentados no item 5.3 e como as análises foram comparativas, espera-se que os resultados obtidos aqui sigam o mesmo comportamento dos anteriores, validando a metodologia proposta anteriormente.

Assim, foi repetido o mesmo procedimento descrito no item 4.8 para o ponto selecionado no item 5.5, empregando-se os parâmetros escolhidos nos itens 5.8, 5.9 e 5.10 (para a água de estudo contendo as SHs filtradas apenas na membrana de 0,45 μm). A diferença é que no item 4.8 a metodologia foi testada para três dosagens distintas de sulfato ferroso e aqui ela foi repetida somente para o ponto selecionado. Além disto não foram realizadas medidas de turbidez do subnadante, sendo os parâmetros de controle cor aparente e absorvância a 253,7 nm. Nestes resultados foi levado em conta o efeito de diluição. Nestes ensaios utilizou-se apenas um jarro de flotação (3º jarro) para haver maior confiabilidade nas análises comparativas.

Portanto foram avaliados novamente a influência do aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio (1 vez o requerido na estequiometria da reação do reagente de Fenton, 2 vezes, 3 x, 4 x, 5 x, 6 x, 7 x, 8 x, 9 x, 10 x, 15 x e 20 x), a seqüência mais apropriada de adição dos produtos químicos (primeiramente $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 ou, invertendo-se esta ordem ou, ainda, simultaneamente) e o efeito do tempo da etapa oxidativa na eficiência de remoção de cor e absorvância, sendo testados tempos de oxidação de 1 min e 30 s, 3 min, 5 min, 7 min e 30 s, 10 min e 15 min.

Maiores detalhes podem ser obtidos nos itens 4.8 e 5.3.

4.20 – Avaliação da contribuição de cada produto químico na eficiência de remoção global

Empregando-se o ponto selecionado nos diagramas de coagulação das Figuras 5.33 a 5.38 (para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm) nas condições em que foram feitos estes ensaios (item 4.9 e Tabela 4.2), foi realizado um ensaio no floteste utilizando-se os três jarros de flotação. No primeiro jarro dosou-se apenas o peróxido de hidrogênio (5,5 mg/L), no segundo apenas o sulfato ferroso (15 mg/L) e no terceiro o sulfato ferroso seguido do peróxido de hidrogênio (15 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /L e 5,5 mg H_2O_2 /L), sendo estas dosagens as mesmas praticadas para o ponto selecionado (ponto 33 da Tabela A do Apêndice A). Decorrido o tempo de oxidação (1 min e 30 s) dosou-se em cada um dos três jarros a dosagem correspondente do agente alcalinizante (4,5 mg NaOH/L), procedendo-se, daí em diante, da mesma forma descrita para a confecção dos diagramas de coagulação. Isto foi feito

para poder comparar-se os resultados dos três jarros. Foram coletadas amostras do subnadante nos três jarros, para as três velocidades ascensionais estudadas (15, 10 e 5 cm/min) e feitas as medidas de cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes.

Entretanto, como será visto no item 5.13, este ensaio gerou mais dúvidas. Diante disto, optou-se por construir o diagrama de coagulação dosando-se apenas o sulfato ferroso; a intenção era construir outro diagrama apenas para o peróxido de hidrogênio, para que assim estes diagramas pudessem ser comparados aos diagramas obtidos para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm e, assim, tentar-se estimar a contribuição de cada produto químico na eficiência de remoção dos parâmetros medidos.

Contudo, logo de imediato, percebeu-se não haver sentido em se tentar construir o diagrama somente para o peróxido de hidrogênio, pois ao variar o pH (para cada dosagem de peróxido de hidrogênio testada) observava-se diferença muito pequena na eficiência de remoção. Por esta razão, decidiu-se – para cada dosagem de peróxido de hidrogênio testada, correspondente a três vezes o requerido na estequiometria para cada dosagem de sulfato ferroso empregada nos diagramas de coagulação – variar o pH em apenas três valores; um por volta de 3,6, outro por volta de 6,0 e o outro por volta de 7,0. Para a dosagem de 7,3 mg/L de peróxido de hidrogênio (correspondente à dosagem de 20 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), variou-se o pH em mais três valores; os resultados para esta dosagem indicaram não haver necessidade de variar-se tanto o pH.

Assim, para a construção dos diagramas de coagulação, apenas para o sulfato ferroso, foram testadas dosagens de 5 mg/L, 7,5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, até 65 mg/L (variando-se de 5 em 5 mg/L); como os resultados não foram satisfatórios para dosagem alguma, dosou-se ainda 70 e 75 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Para os ensaios dosando-se apenas o peróxido de hidrogênio, foram aplicadas as dosagens correspondentes às estas dosagens de sulfato ferroso, dosagens estas as mesmas praticadas nos diagramas de coagulação do item 4.11, cujos resultados estão apresentados no item 5.5. As dosagens de peróxido de hidrogênio testadas foram: 1,8; 2,8; 3,7; 5,5; 7,3; 9,2; 11,0; 12,8; 14,7; 16,5; 18,4; 20,2; 22,0; e 23,9 mg/L de H_2O_2 . Para o peróxido de hidrogênio foram testadas ainda dosagens de 60, 80 e 100 mg/L, mas somente para um valor de pH.

Para a construção dos diagramas de coagulação dosando-se somente o sulfato ferroso, empregou-se a metodologia descrita por Di Bernardo et al. (2002), que pode ser assim resumida: primeiramente ajustava-se o pH da água de estudo, adicionando-se o

agente alcalinizante ou acidificante; depois disto dosava-se o sulfato ferroso; após o tempo de mistura rápida coletava-se uma amostra de cada jarro para a leitura do pH de coagulação; decorrido o tempo de floculação, as paletas eram retiradas, os registros de água saturada abertos, e aplicava-se a taxa de recirculação pertinente; decorridos os tempos correspondentes às velocidades de flotação desejadas, procedia-se às coletas e media-se o pH da água flotada para a leitura de cor no espectrofotômetro. Os parâmetros da mistura rápida, floculação e flotação são os mesmos apresentados na Tabela 4.2. A metodologia é a mesma empregada para qualquer coagulante comumente empregado (como o sulfato de alumínio ou cloreto férrico) e, com exceção da etapa oxidativa da reação do reagente de Fenton, a metodologia empregada também é a mesma do item 4.11. Isto foi feito para que os diagramas do item 5.5 (para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de $0,45\ \mu\text{m}$) possam ser comparados com os diagramas do item 5.13.

Para os ensaios dosando-se apenas o peróxido de hidrogênio, a metodologia foi semelhante, entretanto, não foi efetuada a flotação, haja vista que o peróxido de hidrogênio não é agente coagulante; portanto com este produto não ocorria formação de flocos. Em sendo assim, não foi necessário levar-se em conta o efeito da diluição nestes ensaios; assim, o valor lido no espectrofotômetro é o mesmo apresentado na Tabela 5.86 e Figuras 5.103 e 5.104 do item 5.13. Ademais, primeiramente dosava-se o agente alcalinizante ou acidificante para correção do pH da água de estudo; a seguir dosava-se o peróxido de hidrogênio e após o tempo de mistura rápida, ajustava-se a rotação para o gradiente de velocidade de floculação da Tabela 4.2. Decorrido o tempo de floculação da Tabela 4.2, desligava-se o equipamento, retiravam-se as paletas e esperava-se o tempo que seria correspondente à velocidade ascensional de $5\ \text{cm/min}$ (para que se tivesse o mesmo tempo dos ensaios do item 4.11 e para o sulfato ferroso aplicado sozinho), para ser possível comparar-se os resultados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Construção das curvas de calibração da cor em relação ao pH

As Figuras 5.1 a 5.7 apresentam as curvas de calibração da cor para as SHs extraídas de turfa em relação ao pH.

Figura 5.1. Curva de calibração da cor das SHs para pH = 4,0.

Figura 5.2. Curva de calibração da cor das SHs para pH = 4,5.

Figura 5.3. Curva de calibração da cor das SHs para pH = 5,0.

Figura 5.4. Curva de calibração da cor das SHs para pH = 5,5.

Figura 5.5. Curva de calibração da cor das SHs para pH = 6,0.

Figura 5.6. Curva de calibração da cor das SHs para pH = 6,5.

Figura 5.7. Curva de calibração da cor das SHs para pH = 7,0.

Observa-se nas Figuras 5.1 a 5.7 um bom coeficiente de correlação ($R^2 > 0,99$) comprovando que as diluições mostraram boa linearidade.

As curvas de calibração da cor em relação ao pH foram construídas somente para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de $0,45 \mu\text{m}$ pois esta já contém uma mistura de todas as frações. Além disto, comparando-se as medidas de cor feitas com as curvas construídas com a curva que vem instalada no DR 4000 U da Hach, observou-se que para os maiores valores de cor (como da água de estudo, por exemplo) esta diferença era da ordem de 15%. Já para os menores valores de cor esta diferença era pouco significativa. Assim, julgou-se desnecessário construir as curvas de calibração da cor em relação ao pH para cada fração das SHs.

Figura 5.8. Curvas de calibração da cor em relação ao pH para as SHs extraídas de turfa.

Contudo, embora as Figuras 5.1 a 5.7 tenham apresentado coeficientes de correlação elevados, na Figura 5.8 não fica evidente que com o aumento do pH haja diminuição da cor, como observado por Mendes (1989). Na verdade, até a cor de aproximadamente 50 uH, esta medida mostra-se praticamente independente do valor do pH e, a partir deste valor de cor, passa a haver diferenciação. Entretanto, ora é uma curva representando um valor de pH mais elevado que apresenta valor de cor também mais elevado, e ora é uma curva representando um valor de pH mais baixo que apresenta valor de cor mais elevado.

Uma possível explicação para isto é que embora os coeficientes de correlação tenham sido elevados, eles apresentam certo desvio entre si, o que em parte pode explicar o comportamento observado na Figura 5.8. Pode-se observar, também, que certos pontos das Figuras 5.1 a 5.7 encontram-se um pouco afastados da linha de tendência. Talvez uma explicação mais plausível esteja na escolha de faixas de pH muito próximas umas das outras, para as quais o método de diluições sucessivas não apresentou a sensibilidade esperada.

5.2. Preparação das águas de estudo

A Tabela 5.1 traz a caracterização da água do poço artesiano (sem cloro) que abastece o Campus I da USP de São Carlos.

As Tabelas 5.2 a 5.5 apresentam as principais características físicas e químicas de cada água de estudo preparada com as diferentes frações de SHs.

Tabela 5.1. Principais características físicas e químicas da água do poço artesiano do Campus I da USP de São Carlos.

Parâmetro	Valor
Turbidez (uT)	0,2
Cor aparente (uH)	<1
Absorvância a 253,7 nm (cm^{-1})	0,001
pH	6,56-6,63
Alcalinidade (mg/L CaCO_3)	23,6
Dureza (mg/L CaCO_3)	15,5
Tamanho das partículas	97% das partículas < 1 μm
Carbono orgânico total (mg/L)	0,966
Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	45
Ferro (mg/L)	ND*
Manganês (mg/L)	ND
Zinco (mg/L)	0,017
Cromo (mg/L)	ND
Cádmio (mg/L)	ND
Níquel (mg/L)	ND
Chumbo (mg/L)	ND
Cobre (mg/L)	ND
Alumínio (mg/L)	ND

* Não Detectado.

Tabela 5.2. Principais características físicas e químicas da água de estudo preparada com a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm .

Parâmetro	Valor
Turbidez (uT)	< 1
Cor verdadeira (uH)	100 $\pm$ 5
Absorvância a 253,7 nm (cm^{-1})	0,146 $\pm$ 0,005
pH	5,0 $\pm$ 0,1
Alcalinidade (mg/L CaCO_3)	3,08 $\pm$ 0,32
Dureza (mg/L CaCO_3)	14
Tamanho das partículas	97% das partículas < 1
Carbono orgânico total (mg/L)	2,082
Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	65,2 $\pm$ 2,1
Ferro (mg/L)	0,10
Manganês (mg/L)	ND*
Zinco (mg/L)	0,97
Cromo (mg/L)	ND
Cádmio (mg/L)	ND
Níquel (mg/L)	ND
Chumbo (mg/L)	ND
Cobre (mg/L)	ND
Alumínio (mg/L)	ND

* Não Detectado.

Tabela 5.3. Principais características físicas e químicas da água de estudo preparada com a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.

Parâmetro	Valor
Turbidez (uT)	< 1
Cor verdadeira (uH)	100 ± 5
Absorvância a 253,7 ηm (cm^{-1})	$0,137 \pm 0,003$
pH	$5,0 \pm 0,1$
Alcalinidade (mg/L CaCO_3)	$3,34 \pm 0,69$
Dureza (mg/L CaCO_3)	14
Tamanho das partículas	97% das partículas $< 1 \mu\text{m}$
Carbono orgânico total (mg/L)	1,694
Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	$63,3 \pm 1,4$
Ferro (mg/L)	0,33
Manganês (mg/L)	ND*
Zinco (mg/L)	1,17
Cromo (mg/L)	ND
Cádmio (mg/L)	ND
Níquel (mg/L)	ND
Chumbo (mg/L)	ND
Cobre (mg/L)	ND
Alumínio (mg/L)	ND

* Não Detectado.

Tabela 5.4. Principais características físicas e químicas da água de estudo preparada com a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.

Parâmetro	Valor
Turbidez (uT)	< 1
Cor verdadeira (uH)	100 ± 5
Absorvância a 253,7 ηm (cm^{-1})	$0,202 \pm 0,015$
pH	$5,0 \pm 0,1$
Alcalinidade (mg/L CaCO_3)	$3,34 \pm 0,18$
Dureza (mg/L CaCO_3)	14
Tamanho das partículas	97% das partículas $< 1 \mu\text{m}$
Carbono orgânico total (mg/L)	2,496
Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	$63,6 \pm 0,9$
Ferro (mg/L)	0,03
Manganês (mg/L)	ND*
Zinco (mg/L)	1,02
Cromo (mg/L)	ND
Cádmio (mg/L)	ND
Níquel (mg/L)	ND
Chumbo (mg/L)	ND
Cobre (mg/L)	ND
Alumínio (mg/L)	ND

* Não Detectado.

Tabela 5.5. Principais características físicas e químicas da água de estudo preparada com a fração das SHs < 30 kDa.

Parâmetro	Valor
Turbidez (uT)	< 1
Cor verdadeira (uH)	100 ± 5
Absorvância a 253,7 nm (cm ⁻¹)	0,298 ± 0,018
pH	5,0 ± 0,1
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	3,45 ± 0,55
Dureza (mg/L CaCO ₃)	11
Tamanho das partículas	97% das partículas < 1 µm
Carbono orgânico total (mg/L)	4,145
Condutividade elétrica (µs/cm)	75,1 ± 1,9
Ferro (mg/L)	0,17
Manganês (mg/L)	ND*
Zinco (mg/L)	0,47
Cromo (mg/L)	ND
Cádmio (mg/L)	ND
Níquel (mg/L)	ND
Chumbo (mg/L)	ND
Cobre (mg/L)	ND
Alumínio (mg/L)	ND

* Não Detectado.

Analisando-se as Tabelas 5.2 a 5.5 verifica-se que, embora a cor verdadeira tenha sido a mesma para as quatro águas de estudo, os valores de absorvância a 253,7 nm e COT foram distintos. Analisando-se somente as Tabelas 5.3 a 5.5 observa-se que os valores da absorvância e COT aumentaram à medida que se diminuiu a massa molecular das SHs. Para a água de estudo da Tabela 5.2, que contém uma mistura de todas as frações de SHs, observa-se que os valores de absorvância e COT foram um pouco maiores que os da Tabela 5.3, entretanto bem menores que os das Tabelas 5.4 e 5.5, indicando que a água de estudo da Tabela 5.2 realmente é composta por moléculas de SHs de diferentes massas moleculares.

Este fato nos trás importantíssima informação, pois – águas de mesma cor, preparadas com SHs de mesma origem, diferindo apenas na massa molecular que as compõem – apresentaram valores de absorvância a 253,7 nm e COT distintos umas das outras, revelando que o parâmetro cor é muito simplista, requerendo outros parâmetros para caracterização completa de uma água bruta. Diante disto, recomenda-se a inclusão da absorvância a 253,7 nm e COT como parâmetros complementares para a caracterização da água bruta, pois além de contribuírem de maneira decisiva na

caracterização de alguns tipos de águas naturais, estes parâmetros também estão associados à formação dos subprodutos da pré-oxidação e desinfecção.

Outra observação que merece ser mencionada é que quando se utilizava a água de estudo preparada em um dia, para realização de ensaios no dia seguinte, via de regra observava-se haver leve aumento no valor do pH (entre 5,30 e 5,60), provavelmente devido à liberação para a atmosfera de gás carbônico contido na água do poço. Por este motivo o pH era novamente ajustado para $5,0 \pm 0,1$.

5.3. Ensaios de coagulação, floculação e flotação para definir a metodologia para emprego do reagente de Fenton como agente coagulante

Neste item encontram-se os resultados referentes à primeira etapa da fase experimental, na qual empregou-se a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de $0,45 \mu\text{m}$.

Antes da realização dos ensaios para determinação da metodologia para emprego do reagente de Fenton como coagulante, foram realizados alguns ensaios com as SHs filtradas em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e com a água de estudo preparada com cor verdadeira de $100 \pm 5 \text{ uH}$ para avaliar as condições do ensaio, ou seja, se seguia o mesmo comportamento observado em ensaios preliminares.

Primeiramente adotou-se a dosagem de 25 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e, para a dosagem de H_2O_2 , adotou-se 5 vezes a estequiometria da reação do reagente de Fenton, ou seja, $13,9 \text{ mg/L}$. A água de estudo apresentou as características mencionadas na Tabela 5.2 do item 5.2. A seguir encontram-se os resultados obtidos nesta fase, lembrando-se que V_{a1} e V_{a2} correspondem às velocidades ascensionais (ou de flotação) de 10 e 5 cm/min , respectivamente.

Tabela 5.6. Resultados para dosagem de 25 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $13,9 \text{ mg/L}$ de H_2O_2 .

Dosagem (mg/L) NaOH	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor aparente rem.(uH)		Turbidez rem. (uT)	
				V _{a1} 10cm/min	V _{a2} 5cm/min	V _{a1} 10cm/min	V _{a2} 5cm/min
3,2	3,99	4,40	5,67	142	126	5,14	4,53
3,6	4,01	4,50	5,64	191	117	5,95	4,34
4,0	4,00	4,55	5,83	116	64	3,86	2,48
6,0	4,03	5,84	6,48	191	183	3,28	3,21
7,0	4,03	6,30	6,71	198	195	3,93	3,88

Analisando-se a Tabela 5.6 observa-se que a cor aparente vem diminuindo (com exceção para V_{a1} correspondente à dosagem de 3,6 mg/L de NaOH, na qual provavelmente deve ter ocorrido algum problema na coleta) até o pH de coagulação de 4,55, quando começa a aumentar novamente; o pH mencionado foi o que apresentou os melhores resultados. Entretanto a remoção de cor para estas dosagens de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 não foi satisfatória, mostrando que dosagens mais elevadas devem ser testadas (era o que se imaginava na época, mas na verdade verificou-se posteriormente que deveriam ter sido empregadas dosagens mais baixas).

Outro ponto que merece ser destacado são os valores da turbidez das duas últimas linhas da Tabela 5.6, nas quais percebe-se que, embora os valores da cor tenham sido os mais elevados, os valores da turbidez foram relativamente baixos. Uma possível explicação para este fato, é que como o pH de coagulação não foi o mais apropriado, o ferro (sulfato ferroso) adicionado, ao invés de formar flocos ficou dissolvido na água (provavelmente combinado às moléculas de substâncias húmicas); com uma menor formação de flocos, a turbidez foi mais baixa, ao mesmo tempo em que a cor foi mais elevada. Deve-se também atentar para o fato que a turbidez da água de estudo, durante a realização de todos estes ensaios, variou entre 0,46 a 0,81 uT, mostrando que a turbidez da água flotada deve-se à formação dos flocos, dando indícios de que a hipótese acima levantada pode, em parte, explicar o fenômeno ocorrido. Este fato revela que este parâmetro de controle não é o mais apropriado para a análise deste tipo de água, embora possa servir de apoio na análise de alguns resultados; por isso mantido durante a realização dos ensaios da primeira etapa da fase experimental.

A seguir estão apresentados os resultados para as dosagens de 30 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 3 vezes a estequiometria da reação do reagente de Fenton para a dosagem de H_2O_2 , resultando uma dosagem de 11 mg/L.

Tabela 5.7. Resultados para dosagem de 30 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 11 mg/L de H_2O_2 .

Dosagem (mg/L) NaOH	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor aparente rem.(uH)		Turbidez rem. (uT)	
				V_{a1} 10cm/min	V_{a2} 5cm/min	V_{a1} 10cm/min	V_{a2} 5cm/min
6,0	3,95	4,66	5,90	147	124	4,86	3,85
7,0	3,95	5,06	6,03	142	95	4,52	3,29
7,6	4,00	5,38	6,17	165	86	5,30	3,20
8,0	3,93	5,62	6,25	117	68	3,69	2,08
9,0	3,95	5,89	6,34	90	63	3,38	2,10

Comparando-se as Tabelas 5.6 e 5.7, nota-se que a maior eficiência de remoção aconteceu na dosagem de 30 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, mostrando que se deve buscar dosagens um pouco mais elevadas para obtenção de maiores eficiências.

Assim, a primeira dosagem testada para definição da metodologia para o uso do reagente de Fenton como coagulante foi 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, e para otimização prévia do pH de coagulação foi adotada 5 vezes a estequiometria da reação do reagente de Fenton, obtendo-se uma dosagem de 24,5 mg/L de H_2O_2 . A Tabela 5.8 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5.8. Resultados para dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 24,5 mg/L de H_2O_2 .

Dosagem (mg/L) NaOH	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor aparente rem.(uH)		Turbidez rem. (uT)	
				V _{a1}	V _{a2}	V _{a1}	V _{a2}
				10cm/min	5cm/min	10cm/min	5cm/min
7,0	3,79	4,37	5,28	156	131	5,44	5,00
8,0	3,80	4,60	5,60	69	62	2,67	2,51
9,0	3,80	4,94	5,86	62	54	2,59	2,07
9,6	3,78	5,32	6,01	88	69	2,96	2,37
10,0	3,78	5,44	6,08	72	56	2,98	2,18
12,0	3,78	6,03	6,32	83	64	3,50	2,26

Analisando a Tabela 5.8 percebe-se que a maior remoção de cor se deu para o pH de coagulação de 4,94, referente à dosagem de 9,0 mg/L de NaOH, por isso essa foi a dosagem adotada de alcalinizante para a realização de todos os ensaios que se seguem.

O passo seguinte consistiu em verificar qual dosagem de peróxido de hidrogênio, em relação à estequiometria da reação do reagente de Fenton, conduziria à satisfatória remoção de cor aparente.

A seguir encontram-se os resultados concernentes a esta etapa. Na Tabela 5.9, a terminologia 1 x (1 vez), 2 x (2 vezes) até 40 x (40 vezes), refere-se a quantas vezes foi multiplicada a dosagem de H_2O_2 em relação à requerida na estequiometria da reação do reagente de Fenton.

Observa-se na Tabela 5.9 que a maior remoção de cor aparente foi conseguida para a dosagem de 3 vezes a estequiometria da reação do reagente de Fenton, seguida de perto pelas dosagens de 6 x e 8 x (números em vermelho nesta tabela). Por esta razão, para as demais verificações (influência da sequência de adição dos produtos químicos e do tempo da etapa oxidativa) foram fixadas essas dosagens de H_2O_2 .

Tabela 5.9. Resultados para dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 9,0 mg/L de NaOH.

Dosagem H_2O_2		pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor aparente rem.(uH)		Turbidez rem. (uT)	
esteq	mg/L				V_{a1} 10cm/min	V_{a2} 5cm/min	V_{a1} 10cm/min	V_{a2} 5cm/min
1 x	4,9	3,86	5,05	5,86	102	95	3,48	3,05
2 x	9,8	3,82	5,07	5,83	72	62	2,53	2,06
3 x	14,7	3,76	5,05	5,88	66	57	2,89	2,09
4 x	19,6	3,76	5,03	6,09	95	90	3,22	2,99
5 x	24,5	3,75	5,00	6,02	72	64	2,57	2,22
6 x	29,4	3,75	5,14	6,20	69	59	2,61	2,06
7 x	34,3	3,77	5,08	6,00	99	91	3,68	3,26
8 x	39,2	3,78	4,99	6,00	69	57	2,60	2,16
9 x	44,1	3,83	5,00	6,20	79	68	3,14	2,69
10 x	49,0	3,73	4,91	6,15	116	105	4,61	4,20
15 x	73,4	3,76	4,98	6,10	82	71	3,59	3,38
20 x	97,9	3,79	4,89	5,99	86	67	4,02	2,95
30 x	146,9	3,73	4,87	5,93	118	106	5,26	4,59
35 x	171,3	3,74	4,91	5,87	88	73	3,73	3,18
40 x	195,8	3,77	4,88	6,15	82	72	3,78	3,25

Como o floteste possui apenas três jarros foram realizadas 5 bateladas, conforme pode ser observado pela divisão por cores feita na Tabela 5.9. Pode-se observar também que o primeiro jarro apresentou algum problema, pois os piores resultados sempre ocorreram neste jarro. O problema ocorrido durante a realização dos ensaios referentes à primeira etapa da fase experimental, foi o desprendimento do registro de entrada de água saturada no jarro. Solicitou-se que o técnico do laboratório fizesse o reparo, entretanto uma pequena parcela da cola empregada para fixação deve ter escorrido e obstruído parcialmente a entrada de água saturada nesse jarro, conduzindo a uma má distribuição. Solicitou-se ao técnico que fosse refeito o serviço, mas como este é responsável pela montagem das instalações piloto de alguns pesquisadores, ele informou que levaria algum tempo para realização do serviço, e como havia urgência da coleta de dados para envio de relatório científico à FAPESP, optou-se por usar o jarro tal como estava, atentando para o bom senso na análise dos resultados. Entretanto, deve-se ressaltar que o reparo foi apenas postergado e, realizado antes do início dos ensaios da segunda e terceira etapas da fase experimental.

Analisando-se os resultados da Tabela 5.9, pode-se concluir que 1 vez a estequiometria foi insuficiente, pois para 4 e 7 vezes a estequiometria foram conseguidos melhores resultados (análise feita comparando-se apenas os resultados do primeiro jarro de cada batelada). Pode-se observar também que 4 x apresentou remoção

pouco superior que 7 x que, por sua vez, apresentou remoção pouco superior que 10 x, e esta também pouco superior que 30 x, dando indicações que o aumento da dosagem de H_2O_2 há tendência de queda na eficiência de remoção de cor aparente. Este comportamento pode ser observado no gráfico da Figura 5.9.

Figura 5.9. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 40 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 9,0 mg/L de NaOH no primeiro jarro do flote.

A análise da Figura 5.9 facilita a compreensão do que foi exposto. Observa-se claramente nesta figura que para 1 x, tanto para a velocidade ascensional de 10 cm/min como para a de 5 cm/min, a remoção de cor não foi satisfatória. A partir daí há melhora na remoção de cor (4 x e 7 x), e em seguida piora-se novamente (10 x e 30 x), sendo que para 1 x obteve-se maior remoção de cor do que para 10 x e 30 x, podendo-se concluir que há uma queda na eficiência de remoção de cor com o aumento na dosagem de H_2O_2 , exceto para 1 x que parece ter sido insuficiente.

Figura 5.10. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 40 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 9,0 mg/L de NaOH no segundo jarro do floteste.

Observa-se no gráfico da Figura 5.10 para ambas as velocidades ascensionais, exceto para a dosagem de 8 x, que, à medida que se aumenta a dosagem de H_2O_2 , há queda na eficiência de remoção de cor aparente.

Figura 5.11. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 40 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 9,0 mg/L de NaOH no terceiro jarro do floteste.

Na Figura 5.11 também é possível observar que o aumento na dosagem de H_2O_2 é acompanhado de queda na eficiência de remoção de cor aparente para a água em estudo, com exceção da dosagem de 40 x para a velocidade ascensional de 10 cm/min no qual provavelmente, ocorreu algum problema – possivelmente na coleta da amostra a ser analisada.

Analisando-se novamente a Tabela 5.9, observa-se (tendo-se sempre em mente o problema no 1º jarro) que, para as dosagens de peróxido de hidrogênio variando de 3 x a 8 x, a eficiência na remoção de cor aparente esteve próxima (não apresentou grande variação) e mesmo se a dosagem de 3 x não tivesse conduzido aos melhores resultados, ainda assim seria esta a escolhida caso se fosse empregar o reagente de Fenton em uma estação de tratamento em escala real, pois maiores dosagens de H_2O_2 significam maiores custos e, na maior parte dos casos, pequenas melhoras na eficiência não justificam aumento no custo de produção.

Durante a realização do último ensaio da Tabela 5.9 (30 x, 35 x e 40 x) observou-se (visualmente) não haver formação instantânea de flocos logo após a mistura rápida, assim como observado para os demais ensaios, com a formação dos primeiros flocos ocorrendo depois de certo tempo de floculação. Fato semelhante, mas com menor intensidade, ocorreu para a dosagem de 20 x. Por esta razão, para as demais dosagens de sulfato ferroso (35 e 45 mg/L) estudadas, não foram avaliadas as dosagens de 30 x, 35 x e 40 x.

Serão apresentados, a seguir, os resultados referentes à ordem de adição dos produtos químicos. Primeiramente foi testada a adição do sulfato ferroso seguido do peróxido de hidrogênio (resultados apresentados em azul escuro na Tabela 5.10) e, em ordem inversa, ou seja, primeiramente o peróxido de hidrogênio seguido do sulfato ferroso (resultados apresentados em verde na Tabela 5.10). A adição de ambos os produtos químicos realizada simultaneamente, não foi verificada para a dosagem de 40 mg/L de $FeSO_4.7H_2O$ e 9,0 mg/L de NaOH. Ambos os ensaios cujos resultados estão apresentados a seguir foram realizados no mesmo dia e em seqüência, utilizando-se exatamente a mesma água de estudo.

Tabela 5.10. Resultados da verificação da sequência de adição dos produtos químicos para dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 9,0 mg/L de NaOH. Em azul escuro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 e, em azul claro, a ordem inversa.

Dosagem H_2O_2		pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor aparente rem.(uH)		Turbidez rem. (uT)	
esteq	mg/L				V_{a1} 10cm/min	V_{a2} 5cm/min	V_{a1} 10cm/min	V_{a2} 5cm/min
8 x	39,2	3,82	5,66	6,48	164	95	4,87	3,48
6 x	29,4	3,79	5,69	6,33	117	71	3,85	2,45
3 x	14,7	3,74	5,70	6,39	83	58	2,72	1,78
8 x	39,2	3,71	5,68	6,48	166	96	4,68	3,50
6 x	29,4	3,74	5,74	6,32	135	76	3,98	2,42
3 x	14,7	3,73	5,70	3,35	83	56	2,48	1,56

Figura 5.12. Efeito da sequência de adição dos produtos químicos para dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 9,0 mg/L de NaOH para velocidade ascensional de 10 cm/min. Normal: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 ; Inversa: H_2O_2 seguido do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.13. Efeito da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 9,0 mg/L de NaOH para velocidade ascensional de 5 cm/min. Normal: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 ; Inversa: H_2O_2 seguido do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Analisando-se a Tabela 5.10 e as Figuras 5.12 e 5.13 percebe-se diferença pouco significativa variando-se a seqüência de adição dos produtos químicos, com pequena melhora na remoção da cor aparente adicionando-se primeiramente o sulfato ferroso seguido do peróxido de hidrogênio; seqüência esta denominada, a partir de agora, ordem normal de adição dos produtos químicos; e ordem inversa quando se adiciona primeiramente o peróxido de hidrogênio e em seguida o sulfato ferroso.

Deve-se ressaltar na Tabela 5.10 que houve aumento no pH de coagulação, com conseqüente queda na eficiência de remoção de cor, o que foi devido ao fato de, excepcionalmente nestes dois ensaios, o pH da água de estudo foi de 5,57.

A seguir, na Tabela 5.11, encontram-se os resultados nos quais se variou o tempo de oxidação. Nestes ensaios utilizou-se a ordem normal de adição dos produtos químicos.

Tabela 5.11. Resultados da verificação da influência do tempo de oxidação para dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 9,0 mg/L de NaOH.

Tempo de oxidação (min)	Dosagem H_2O_2		pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor aparente rem. (uH)		Turbidez rem. (uT)	
	esteq	mg/L				V_{a1}	V_{a2}	V_{a1}	V_{a2}
						10cm/min	5cm/min	10cm/min	5cm/min
1,5	8 x	39,2	3,70	5,02	5,98	103	92	3,97	3,69
	6 x	29,4	3,74	4,78	5,92	75	66	2,81	2,65
	3 x	14,7	3,76	5,05	5,88	66	57	2,89	2,09
3,0	8 x	39,2	3,70	5,11	6,30	120	107	4,65	3,96
	6 x	29,4	3,69	5,11	6,26	94	79	3,30	2,58
	3 x	14,7	3,70	5,00	6,27	94	82	3,05	2,30
5,0	8 x	39,2	3,70	5,24	6,28	218	138	7,07	5,21
	6 x	29,4	3,68	5,15	6,13	115	78	4,62	3,27
	3 x	14,7	3,69	5,06	6,23	92	70	3,53	2,62
7,5	8 x	39,2	3,81	5,38	6,24	225	167	8,10	6,50
	6 x	29,4	3,79	5,32	6,20	162	86	6,22	4,40
	3 x	14,7	3,79	5,34	6,27	152	85	5,57	3,99
10,0	8 x	39,2	3,81	5,46	6,29	257	172	9,05	-
	6 x	29,4	3,79	5,42	6,23	241	103	7,99	4,83
	3 x	14,7	3,81	5,30	6,25	119	93	5,08	4,52
15,0	8 x	39,2	3,82	5,51	6,21	292	214	9,98	7,93
	6 x	29,4	3,82	5,46	6,26	252	133	8,17	5,54
	3 x	14,7	3,81	5,40	6,26	184	112	6,56	5,00

Para melhor visualização dos resultados foram construídos gráficos nos quais se agruparam os resultados para os diferentes tempos de oxidação mas para a mesma dosagem de peróxido de hidrogênio, ou seja, compararam-se os resultados por jarro do floteste.

Figura 5.14. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 39,2 mg/L de H_2O_2 e 9,0 mg/L de NaOH no primeiro jarro do floteste.

Figura 5.15. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 29,4 mg/L de H_2O_2 e 9,0 mg/L de NaOH no segundo jarro do floteste.

Figura 5.16. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 14,7 mg/L de H_2O_2 e 9,0 mg/L de NaOH no terceiro jarro do floteste.

Por meio da análise dos gráficos apresentados nas Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 percebe-se, claramente, tendência no aumento da cor aparente remanescente, à medida que o tempo de oxidação aumenta para ambas as velocidades de flotação. Percebe-se, também, em todos os gráficos e para as duas velocidades ascensionais estudadas que os menores valores de cor aparente foram conseguidos com o menor tempo de oxidação (1 min e 30 s).

Outra observação (visual) feita durante a realização dos ensaios foi a diminuição do tamanho dos flocos com o aumento do tempo de oxidação, principalmente para os maiores tempos de oxidação.

A partir daqui serão apresentados os resultados referentes à dosagem de 35 mg/L de sulfato ferroso; na busca de um valor apropriado do pH de coagulação foi utilizada a dosagem de 3 vezes a estequiometria da reação do reagente de Fenton (e não mais 5 vezes, como para a dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), pois os resultados apresentados anteriormente mostraram que 3 x foi a dosagem que levou aos menores valores de cor aparente, embora outras dosagens também conduzissem a resultados semelhantes.

Assim, como já mencionado, o primeiro passo consistiu na busca de um pH de coagulação apropriado para, a partir de então, reproduzir a mesma metodologia

empregada para a dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Os resultados desta etapa encontram-se na Tabela 5.12.

Tabela 5.12. Resultados para dosagem de 35 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 12,8 mg/L de H_2O_2 .

Dosagem (mg/L) NaOH	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor aparente rem.(uH)		Turbidez rem. (uT)	
				V_{a1}	V_{a2}	V_{a1}	V_{a2}
				10cm/min	5cm/min	10cm/min	5cm/min
7,0	3,85	4,40	5,67	185	161	7,25	5,97
8,0	3,84	4,65	5,95	131	104	4,43	3,62
9,0	3,82	5,11	6,25	88	65	2,93	2,24

Durante a realização deste ensaio constatou-se (visualmente) que os maiores flocos formados foram os do jarro 3 e que os flocos do jarro 2 eram ligeiramente maiores que os do jarro 1, mas ambos menores que os do jarro 3. Diante destas observações, com os resultados da Tabela 5.12 e por meio da sensibilidade adquirida com a realização dos ensaios anteriores adotou-se a dosagem de 9,0 mg/L de NaOH.

A partir de agora serão mostrados os resultados nos quais foi avaliado qual dosagem de peróxido de hidrogênio, em relação à estequiometria da reação do reagente de Fenton, conduziria a satisfatória remoção de cor aparente. A Tabela 5.13 traz os resultados concernentes a esta etapa.

Tabela 5.13. Resultados para dosagem de 35 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 9,0 mg/L de NaOH.

Dosagem H ₂ O ₂		pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor aparente rem.(uH)		Turbidez rem. (uT)	
esteq	mg/L				V _{a1} 10cm/min	V _{a2} 5cm/min	V _{a1} 10cm/min	V _{a2} 5cm/min
1 x	4,3	3,95	5,07	6,25	142	107	4,88	3,58
2 x	8,6	3,85	5,12	6,22	110	73	3,65	2,52
3 x	12,8	3,83	5,03	6,25	80	64	2,73	2,23
4 x	17,1	3,85	5,05	6,25	120	104	4,32	3,49
5 x	21,4	3,83	5,09	6,25	100	75	3,50	2,54
6 x	25,7	3,81	5,08	6,25	87	65	3,08	2,28
7 x	30,0	3,85	5,08	6,18	115	98	4,46	3,63
8 x	34,2	3,83	5,11	6,23	105	76	3,81	3,09
9 x	38,5	3,82	5,06	6,25	96	66	3,71	2,46
10 x	42,8	3,84	4,96	6,19	122	103	4,96	4,03
15 x	64,2	3,83	5,15	6,19	117	81	4,8	3,41
20 x	85,6	3,83	5,13	6,28	105	69	4,41	2,72

Nota-se, nesta tabela, que a maior remoção de cor aparente novamente se deu para a dosagem 3 x, com 6 x apresentando, também, resultados semelhantes (números em vermelho na Tabela 5.13). Entretanto, para esta dosagem de sulfato ferroso, a dosagem 9 x (e não mais 8 x) conduziu a resultados similares, principalmente para a velocidade de flotação de 5 cm/min. Para os demais ensaios, foram mantidas as dosagens de peróxido de hidrogênio de 8 x, 6 x e 3 x, assim como para a dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Não se deve esquecer do problema já mencionado referente ao primeiro jarro, e por esta razão as análises que se seguem serão feitas por jarro do floteste.

Figura 5.17. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 35 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 9,0 mg/L de NaOH no primeiro jarro do floteste.

Analisando-se a Tabela 5.13 e a Figura 5.17 nota-se o mesmo comportamento observado para a dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ referente à dosagem de H_2O_2 de 1x, indicando ser esta dosagem realmente insuficiente, pois os piores resultados foram obtidos (em toda a Tabela 5.13) com ela (1 x). Observa-se, também na Figura 5.17, que a dosagem 7 x foi a que forneceu os melhores resultados.

Figura 5.18. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 35 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 9,0 mg/L de NaOH no segundo jarro do floteste.

Figura 5.19. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 35 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 9,0 mg/L de NaOH no terceiro jarro do floteste.

Percebe-se no gráfico da Figura 5.18, exceto para a dosagem 2 x na velocidade ascensional de 10 cm/min (na qual pode ter ocorrido algum problema na coleta da amostra), que o aumento na dosagem de H_2O_2 é acompanhado de aumento no valor da cor aparente.

No gráfico da Figura 5.19 fica clara a influência da dosagem de peróxido de hidrogênio, com aumento da cor aparente à medida que se aumentou a dosagem de H_2O_2 , para ambas as velocidades ascensionais.

A seguir encontram-se os resultados referentes à ordem de adição dos produtos químicos; para a dosagem de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de 35 mg/L foi testada, também, a adição simultânea de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 (resultados em azul claro na Tabela 5.14). Para a ordem normal os resultados encontram-se em azul escuro e para a ordem inversa em verde. Os ensaios cujos resultados estão apresentados a seguir foram realizados no mesmo dia e em seqüência, utilizando-se exatamente a mesma água de estudo.

Tabela 5.14. Resultados da verificação da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 35 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 9,0 mg/L de NaOH. Em azul escuro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 , em verde a ordem inversa e em azul claro a adição simultânea dos dois produtos.

Dosagem H_2O_2		pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor aparente rem.(uH)		Turbidez rem. (uT)	
esteq	mg/L				V_{a1} 10cm/min	V_{a2} 5cm/min	V_{a1} 10cm/min	V_{a2} 5cm/min
8 x	34,2	3,82	5,25	6,18	157	115	5,92	4,21
6 x	25,7	3,81	5,21	6,21	116	81	4,20	2,79
3 x	12,8	3,80	5,24	6,23	86	63	2,85	2,11
8 x	34,2	3,84	5,24	6,16	149	117	5,65	4,34
6 x	25,7	3,84	5,31	6,19	137	94	4,99	3,27
3 x	12,8	3,83	5,29	6,25	106	66	3,55	2,12
8 x	34,2	3,85	5,29	6,18	151	117	6,02	4,44
6 x	25,7	3,85	5,33	6,24	135	99	5,13	3,51
3 x	12,8	3,85	5,34	6,28	113	84	3,95	2,89

Figura 5.20. Efeito da sequência de adição dos produtos químicos para dosagem de 35 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 9,0 mg/L de NaOH para velocidade ascensional de 10 cm/min. Normal: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido do H_2O_2 ; Inversa: H_2O_2 seguido do $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Figura 5.21. Efeito da sequência de adição dos produtos químicos para dosagem de 35 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 9,0 mg/L de NaOH para velocidade ascensional de 5 cm/min. Normal: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido do H_2O_2 ; Inversa: H_2O_2 seguido do $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Analisando-se a Tabela 5.14 e os gráficos das Figuras 5.20 e 5.21, observa-se, exceto para a velocidade ascensional de 10 cm/min e dosagem de H_2O_2 de 8 x, que a ordem normal de adição dos produtos químicos (primeiro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e a seguir H_2O_2) foi a que conduziu aos melhores resultados.

A seguir serão apresentados os resultados onde se variou o tempo de oxidação. Nestes ensaios também se utilizou a ordem normal de adição dos produtos químicos.

Tabela 5.15. Resultados da verificação da influência do tempo de oxidação para dosagem de 35 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 9,0 mg/L de NaOH.

Tempo de oxidação (min)	Dosagem H_2O_2		pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor aparente rem. (uH)		Turbidez rem. (uT)	
	esteq	mg/L				V_{a1}	V_{a2}	V_{a1}	V_{a2}
						10cm/min	5cm/min	10cm/min	5cm/min
1,5	8 x	34,2	3,82	5,25	6,18	157	115	5,92	4,21
	6 x	25,7	3,81	5,21	6,21	116	81	4,20	2,79
	3 x	12,8	3,80	5,24	6,23	86	63	2,85	2,11
3,0	8 x	34,2	3,84	5,21	6,22	149	119	4,98	3,79
	6 x	25,7	3,83	5,17	6,23	123	91	3,78	2,69
	3 x	12,8	3,83	5,15	6,22	99	69	2,79	1,96
5,0	8 x	34,2	3,86	5,23	6,22	159	124	5,61	4,20
	6 x	25,7	3,86	5,25	6,25	125	89	3,84	2,62
	3 x	12,8	3,85	5,15	6,27	113	77	3,76	2,35
7,5	8 x	34,2	3,89	5,30	6,27	180	140	6,54	4,79
	6 x	25,7	3,88	5,25	6,25	157	103	5,40	3,47
	3 x	12,8	3,87	5,13	6,27	115	82	3,65	2,51
10,0	8 x	34,2	3,80	5,34	6,37	206	159	7,89	5,75
	6 x	25,7	3,79	5,28	6,31	199	130	7,41	4,46
	3 x	12,8	3,78	5,13	6,36	132	96	4,25	2,94
15,0	8 x	34,2	3,82	5,28	6,24	204	164	8,12	6,02
	6 x	25,7	3,80	5,17	6,2	189	130	6,90	4,49
	3 x	12,8	3,80	5,09	6,24	145	102	6,30	3,38

Para melhor visualização dos resultados foram construídos gráficos nos quais agruparam-se os resultados para diferentes tempos de oxidação, mas para a mesma dosagem de peróxido de hidrogênio, ou seja, compararam-se os resultados por jarro do floteste.

Figura 5.22. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 35 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 34,2 mg/L de H_2O_2 e 9,0 mg/L de NaOH no primeiro jarro do floteste.

Figura 5.23. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 35 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 25,7 mg/L de H_2O_2 e 9,0 mg/L de NaOH no segundo jarro do floteste.

Figura 5.24. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 35 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 12,8 mg/L de H_2O_2 e 9,0 mg/L de NaOH no terceiro jarro do floteste.

Por meio da análise dos gráficos apresentados nas Figuras 5.22, 5.23 e 5.24 percebe-se, claramente, – assim como observado para a dosagem de 40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – tendência de aumento da cor aparente remanescente com o aumento do tempo de oxidação para ambas as velocidades de flotação. Percebe-se também, em todos os gráficos e para as duas velocidades ascensionais estudadas – exceto na Figura 5.22 para a velocidade de flotação de 10 cm/min, na qual provavelmente ocorreu algum problema na coleta – que os menores valores de cor aparente foram conseguidos no menor tempo de oxidação (1 min e 30 s).

Aqui também se observou (visualmente) diminuição no tamanho dos flocos com o aumento do tempo de oxidação, principalmente para os maiores tempos de oxidação.

Finalmente serão apresentados os resultados para a dosagem de 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; na busca de um valor apropriado para o pH de coagulação fixou-se a dosagem de 3 x para o H_2O_2 (ver Tabela 5.16). A metodologia para a realização dos ensaios é idêntica dos ensaios anteriores.

Tabela 5.16. Resultados para dosagem de 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 16,5 mg/L de H_2O_2 .

Dosagem (mg/L) NaOH	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor aparente rem.(uH)		Turbidez rem. (uT)	
				V_{a1}	V_{a2}	V_{a1}	V_{a2}
				10cm/min	5cm/min	10cm/min	5cm/min
7,0	3,75	4,14	4,67	236	196	7,14	6,27
8,0	3,75	4,25	5,09	165	121	5,21	3,92
9,0	3,75	4,39	5,50	146	106	4,88	3,67
10,0	3,76	4,63	5,79	140	127	4,49	3,87
11,0	3,75	5,13	6,14	86	76	2,56	2,35
12,0	3,75	5,40	6,35	71	57	2,62	1,89

Percebeu-se, visualmente, que o tamanho dos flocos aumentou quando o pH de coagulação aumentou, com os maiores flocos observados para a dosagem de 12,0 mg/L de NaOH. Os menores valores de cor aparente também foram obtidos para esta dosagem de alcalinizante (como pode ser visto na Tabela 5.16). Sendo assim, adotou-se esta dosagem para a realização dos ensaios que se seguem.

A seguir, na Tabela 5.17, encontram-se os resultados nos quais variou-se a dosagem de peróxido de hidrogênio.

Tabela 5.17. Resultados para dosagem de 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 12,0 mg/L de NaOH.

Dosagem H ₂ O ₂		pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor aparente rem.(uH)		Turbidez rem. (uT)	
esteq	mg/L				V _{a1}	V _{a2}	V _{a1}	V _{a2}
					10cm/min	5cm/min	10cm/min	5cm/min
1 x	5,5	3,78	5,54	6,31	165	92	4,62	3,03
2 x	11,0	3,72	5,50	6,32	93	68	3,33	2,96
3 x	16,5	3,70	5,46	6,37	73	56	2,65	1,83
4 x	22,0	3,75	5,48	6,31	112	87	4,40	3,97
5 x	27,5	3,74	5,59	6,36	87	65	3,47	2,43
6 x	33,0	3,74	5,55	6,35	78	58	3,09	2,05
7 x	38,5	3,75	5,51	6,35	148	89	5,53	3,77
8 x	44,0	3,75	5,47	6,32	96	70	4,11	2,90
9 x	49,5	3,75	5,53	6,33	77	56	3,29	2,15
10 x	55,1	3,81	5,47	6,18	157	90	6,00	4,16
15 x	82,6	3,81	5,52	6,20	120	71	5,44	3,36
20 x	110,1	3,80	5,48	6,23	80	58	4,00	2,31

Pode ser visto na Tabela 5.17, mais uma vez, que os menores valores de cor aparente ocorreram para a dosagem 3 x de H_2O_2 , seguida de perto pelas dosagens 6 x e 9 x (números em vermelho na Tabela 5.17), assim como observado para a dosagem de 35 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Mais uma vez é possível inferir que, para dosagens de

peróxido de hidrogênio variando entre 3 x e 9 x (lembrando-se do problema no jarro 1) os resultados foram satisfatórios. A seguir, para melhor visualização dos resultados serão apresentados os gráficos.

Figura 5.25. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 45 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 12,0 mg/L de NaOH no primeiro jarro do floteste.

Analisando-se a Tabela 5.17 e a Figura 5.25 nota-se o mesmo comportamento anteriormente observado referente à dosagem de H_2O_2 de 1x, parecendo ser esta dosagem realmente insuficiente, pois os piores resultados foram obtidos (em toda a Tabela 5.17) com esta dosagem (1 x). Exceto para a dosagem de 1 x, observa-se um aumento da cor com o aumento na dosagem de H_2O_2 .

Figura 5.26. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 45 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 12,0 mg/L de NaOH no segundo jarro do floteste.

Figura 5.27. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 45 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 12,0 mg/L de NaOH no terceiro jarro do floteste.

Nos gráficos das Figuras 5.26 e 5.27 também é possível perceber uma tendência de aumento no valor da cor aparente remanescente com o aumento da dosagem de H_2O_2 .

Agora serão apresentados os resultados nos quais foi variada a ordem de adição dos produtos químicos; a ordem normal de adição está representada em azul escuro na Tabela 5.18, a ordem inversa em verde, e a adição simultânea em azul claro. Estes ensaios também foram realizados no mesmo dia e em sequência, além de ser utilizada exatamente a mesma água de estudo.

Tabela 5.18. Resultados da verificação da sequência de adição dos produtos químicos para dosagem de 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 12,0 mg/L de NaOH. Em azul escuro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 , em verde a ordem inversa e em azul claro a adição simultânea dos dois produtos.

Dosagem H_2O_2		pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor aparente rem. (uH)		Turbidez rem. (uT)	
esteq	mg/L				V_{a1} 10cm/min	V_{a2} 5cm/min	V_{a1} 10cm/min	V_{a2} 5cm/min
8 x	44,0	3,71	5,40	6,31	147	93	5,54	4,06
6 x	33,0	3,71	5,33	6,38	92	70	3,96	2,77
3 x	16,5	3,69	5,34	6,43	75	59	2,98	1,96
8 x	44,0	3,71	5,50	6,30	169	98	6,35	4,37
6 x	33,0	3,72	5,35	6,35	93	69	2,98	2,83
3 x	16,5	3,73	5,40	6,39	77	60	3,91	2,04
8 x	44,0	3,72	5,48	6,31	174	98	6,27	4,37
6 x	33,0	3,72	5,41	6,33	99	73	4,44	2,98
3 x	16,5	3,74	5,28	6,35	80	61	3,11	2,12

Figura 5.28. Efeito da sequência de adição dos produtos químicos para dosagem de 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 12,0 mg/L de NaOH para velocidade ascensional de 10 cm/min. Normal: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 ; Inversa: H_2O_2 seguido do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.29. Efeito da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 45 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 12,0 mg/L de NaOH para velocidade ascensional de 5 cm/min. Normal: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido do H_2O_2 ; Inversa: H_2O_2 seguido do $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Analisando-se a Tabela 5.18 e as Figuras 5.28 e 5.29 observa-se mais uma vez, diferença pouco significativa variando-se a seqüência de adição dos produtos químicos; porém a ordem normal de adição conduziu a melhores resultados.

Para finalizar a apresentação dos resultados obtidos para definição da metodologia para emprego do reagente de Fenton como coagulante, a Tabela 5.19 apresenta os resultados da influência do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente. Nestes ensaios também foi utilizada a ordem normal de adição dos produtos químicos.

Tabela 5.19. Resultados da verificação da influência do tempo de oxidação para dosagem de 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 12,0 mg/L de NaOH.

Tempo de oxidação (min)	Dosagem H_2O_2		pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor aparente rem. (uH)		Turbidez rem. (uT)	
	esteq	mg/L				V_{a1}	V_{a2}	V_{a1}	V_{a2}
						10cm/min	5cm/min	10cm/min	5cm/min
1,5	8 x	44,0	3,71	5,40	6,31	147	93	5,54	4,06
	6 x	33,0	3,71	5,33	6,38	92	70	3,96	2,77
	3 x	16,5	3,69	5,34	6,43	75	59	2,98	1,96
3,0	8 x	44,0	3,71	5,52	6,36	186	111	6,97	5,03
	6 x	33,0	3,70	5,46	6,36	137	82	5,60	3,74
	3 x	16,5	3,70	5,42	6,38	92	66	3,98	2,56
5,0	8 x	44,0	3,75	5,62	6,26	240	132	9,37	6,13
	6 x	33,0	3,74	5,54	6,26	159	85	6,44	4,09
	3 x	16,5	3,73	5,50	6,26	114	71	5,10	3,05
7,5	8 x	44,0	3,76	5,73	6,36	292	158	9,82	6,32
	6 x	33,0	3,75	5,69	6,31	253	97	8,59	4,64
	3 x	16,5	3,75	5,57	6,39	163	85	6,04	3,79
10,0	8 x	44,0	3,70	5,50	6,29	297	188	10,4	7,47
	6 x	33,0	3,69	5,37	6,29	230	99	8,27	4,86
	3 x	16,5	3,69	5,38	6,34	174	92	6,91	4,26
15,0	8 x	44,0	3,74	5,51	6,35	305	192	10,9	7,69
	6 x	33,0	3,75	5,37	6,26	248	113	8,97	5,31
	3 x	16,5	3,74	5,39	6,36	189	96	7,27	4,61

Mais uma vez, com o intuito de facilitar a visualização dos resultados foram construídos gráficos agrupando-se os resultados para os diferentes tempos de oxidação mas para a mesma dosagem de peróxido de hidrogênio, ou seja, os resultados foram comparados por jarro do floteste.

Figura 5.30. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 44,0 mg/L de H_2O_2 e 12,0 mg/L de NaOH no primeiro jarro do floteste.

Figura 5.31. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 33,0 mg/L de H_2O_2 e 12,0 mg/L de NaOH no segundo jarro do floteste.

Figura 5.32. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 16,5 mg/L de H_2O_2 e 12 mg/L de NaOH no terceiro jarro do floteste.

Por meio da análise dos gráficos apresentados nas Figuras 5.30, 5.31 e 5.32 – tal como observado anteriormente – percebe-se, claramente, uma tendência no aumento da cor aparente à medida que se aumenta o tempo de oxidação para ambas as velocidades de flotação. Percebe-se também, em todos os gráficos e para as duas velocidades ascensionais estudadas, que os menores valores de cor aparente conseguidos se deram no menor tempo de oxidação (1 min e 30 s).

Aqui também se observou (visualmente) diminuição no tamanho dos flocos com aumento do tempo de oxidação, principalmente para os maiores tempos de oxidação.

Como análise geral, foi selecionada a dosagem de peróxido de hidrogênio de 3x, ou seja, três vezes o requerido na estequiometria da reação do reagente de Fenton. Foi selecionada, também, a sequência normal de adição dos produtos químicos, ou seja, dosando-se primeiramente o sulfato ferroso seguido do peróxido de hidrogênio. Por fim, foi selecionado o tempo de oxidação de 1 min e 30 s. Para os demais ensaios realizados, esta foi a metodologia empregada.

5.4. Efeito da diluição

Na Tabela 5.20 encontram-se os resultados referentes ao efeito da diluição (fator de diluição).

Tabela 5.20. Efeito da diluição.

	Cor verdadeira (uH)	Fator de diluição para cor (%)	Absorvância a 253,7 nm (cm ⁻¹)	Fator de diluição para absorvância (%)
Água de estudo	103	-	0,144	-
R = 5%	99	3,9	0,140	2,8
R = 10%	93	9,7	0,130	9,7
R = 15%	91	11,7	0,127	11,8
R = 20%	88	14,6	0,121	16,0

Percebe-se que o efeito da diluição é significativo e não pode ser desprezado, principalmente quando se deseja comparar valores de cor ou absorvância entre taxas de recirculação (R) distintas.

Portanto, como mencionado no item 4.10, todos os valores de cor e absorvância da segunda e terceira etapas da fase experimental foram corrigidos pelo fator de diluição.

5.5. Ensaio de coagulação, floculação e flotação visando otimizar a dosagem de coagulante x pH de coagulação para construção dos diagramas de coagulação

Os resultados dos 50 ensaios realizados para a otimização do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm encontram-se na Tabela A do Apêndice A.

A primeira coluna da Tabela A (Apêndice A) apresenta os 150 pares de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação, resultantes dos 50 ensaios realizados. A segunda e terceira colunas trazem, respectivamente, a dosagem em mg/L de sulfato ferroso e apenas de ferro(II). A coluna seguinte apresenta a dosagem em mg/L de peróxido de hidrogênio, dosagem esta sempre correspondente a 3x (ou seja, três vezes o requerido na estequiometria da reação do reagente de Fenton, eq.(4.4)), e na sequência vê-se também a dosagem em mg/L ou do agente alcalinizante ou acidificante para ajuste

do pH de coagulação. Nas três colunas seguintes temos: o pH de oxidação, obtido logo após a adição do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 ; o pH de coagulação, obtido imediatamente após a adição do agente alcalinizante ou acidificante, dependendo do caso; e o pH da água flotada, sempre medido para a velocidade ascensional de 5 cm/min. As três colunas seguintes trazem os valores da cor aparente remanescente (uH) para as três velocidades ascensionais estudadas. As próximas três colunas apresentam os valores da absorvância remanescente a 253,7 nm (cm^{-1}), também para as três velocidades de flotação. As três últimas colunas trazem os valores da porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm, valores obtidos da divisão do valor da absorvância para cada uma das três velocidades ascensionais consideradas, pelo valor da absorvância da água de estudo, e multiplicando-se o resultado por cem $[(A/A_0) \cdot 100]$. Não foi realizado o mesmo procedimento para os valores de cor, pois como a água de estudo possui cor verdadeira de 100 uH o valor obtido seria o mesmo; assim os valores apresentados na Tabela A também acabam por representar a porcentagem remanescente da cor aparente. É importante ressaltar uma vez mais que, tanto para os valores de cor como para os de absorvância expressos nesta tabela, já foram levados em conta o efeito da diluição proporcionado pela introdução de água saturada (sem cloro) proveniente do poço artesiano da USP.

Os valores apresentados como CI (Coagulação Ineficiente) referem-se aos jarros nos quais não foi observada a formação de flocos pelo fato de o processo de coagulação ter sido ineficiente. Portanto, para estes jarros, não havia sentido ler os valores de cor e absorvância, tampouco o pH da água flotada, lido somente para se definir qual curva construída no espectrofotômetro seria utilizada nas medidas de cor. Nestes jarros os valores de cor e absorvância eram sempre elevados (maiores que os da água de estudo), pois como o processo de coagulação era ineficiente, o sulfato ferroso adicionado além de não proporcionar a remoção dos parâmetros medidos, acarretava em incremento nos valores de cor e absorvância.

Os valores apresentados em azul na Tabela A (linhas 27, 37, 38, 47, 48, 49, 59, 60, 70, 71, 93, 118, 138 e 139) referem-se aos pontos não utilizados na construção dos diagramas de coagulação, pois apresentam pH de coagulação maior que 7; acima desse valor de pH, para todos os ensaios realizados, o processo de coagulação foi ineficiente, não sendo observada a formação de flocos.

Os valores mostrados em verde na Tabela A (linhas 15, 23, 24, 33, 34, 35, 45 e 56) referem-se aos pontos nos quais foram realizadas as medidas de potencial zeta,

pontos pertencentes à curva de isoefficiência (nos diagramas de coagulação) que conduziu aos melhores resultados (ou pontos próximos a esta curva), para diferentes dosagens de coagulante.

Na linha 102 os valores da cor e da absorvância para a velocidade ascensional de 10 cm/min, não estão apresentados, pois ocorreu perda do subnadante por queda do copo de coleta.

A seguir estão apresentados os seis diagramas de coagulação construídos com os dados da Tabela A (Apêndice A), sendo três diagramas para a cor, um para cada velocidade ascensional e três para a absorvância, também um para cada velocidade de flotação estudada. Nestes diagramas temos o pH de coagulação em abscissas em função da dosagem de sulfato ferroso P.A. (em mg/L) em ordenadas. Para cada dosagem de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ testada, tem-se a dosagem correspondente de Fe^{+2} (em mg/L) em um segundo eixo também em ordenadas, plotado à direita do diagrama. Também em ordenadas tem-se um terceiro eixo plotado à esquerda do diagrama de coagulação com as dosagens de peróxido de hidrogênio (em mg/L) correspondentes a cada dosagem de sulfato ferroso empregada, sempre tendo-se em mente que estas dosagens equivalem a três vezes (3x) a dosagem requerida na estequiometria da reação do reagente de Fenton.

Tem-se também o ponto selecionado, sempre dentro da curva de isoefficiência que conduziu aos melhores resultados, bem como as demais curvas de isoefficiência, cada uma delas representada por uma cor diferente: a curva de 100 representada na cor laranja, 90 em verde, 80 em roxo, 70 em azul claro, 60 em marrom, 50 em azul, 40 em vermelho e 30 em verde escuro.

Os pontos representados pela sigla CI, conforme mencionado anteriormente, significam coagulação ineficiente; para estes pontos não se observou a formação de flocos e, conseqüentemente, não foram realizadas as medidas de cor e absorvância.

As mesmas observações feitas anteriormente aplicam-se às demais frações de SHs estudadas, com exceção das medidas de potencial zeta que, como mencionado, somente foram realizadas para a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm .

As Tabelas B, C e D dos Apêndices B, C e D, respectivamente, contém todos os resultados da otimização do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação para as águas de estudo contendo a fração das SHs filtradas na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa, a fração entre 100 e 30 kDa e a fração < 30 kDa, respectivamente.

Figura 5.33. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ ($V_a = 15 \text{ cm/min}$).

Figura 5.35. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ ($V_a = 10 \text{ cm/min}$).

Figura 5.36. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 10$ cm/min).

Figura 5.38. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 5 \text{ cm/min}$).

Figura 5.39. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ e $> 100 \text{ kDa}$ ($V_a = 15 \text{ cm/min}$).

Figura 5.40. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa ($V_a = 15$ cm/min).

Figura 5.41. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e > 100 kDa ($V_a = 10$ cm/min).

Figura 5.42. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa ($V_a = 10$ cm/min).

Figura 5.43. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ e $> 100 \text{ kDa}$ ($V_a = 5 \text{ cm/min}$).

Figura 5.44. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa ($V_a = 5$ cm/min).

Figura 5.47. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa ($V_a = 10 \text{ cm/min}$).

Figura 5.48. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa ($V_a = 10 \text{ cm/min}$).

Figura 5.49. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa ($V_a = 5\text{ cm/min}$).

Figura 5.50. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa ($V_a = 5 \text{ cm/min}$).

Figura 5.51. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa ($V_a = 15 \text{ cm/min}$).

Figura 5.52. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa ($V_a = 15$ cm/min).

Figura 5.54. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa ($V_a = 10$ cm/min).

Figura 5.55. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa ($V_a = 5 \text{ cm/min}$).

Analisando as figuras apresentadas anteriormente observa-se, claramente, a formação de duas regiões para as quais a coagulação com o reagente de Fenton e posterior floculação e flotação, conduziu a eficiências de remoção consideráveis. Comportamento semelhante foi observado por Edwards e Amirtharajah (1985), que também trabalharam com água com cor verdadeira de 100 uH (causada pela adição de ácido húmico) e turbidez zero, empregando sulfato de alumínio como agente coagulante, como pode ser visto na Figura 3.5 do item 3.3.6. Esses pesquisadores concluíram que, na primeira região, a qual na presente pesquisa situa-se aproximadamente entre os valores de pH de 3,6 e 4,6, como pode ser visto nas Figuras 5.33 a 5.56, provavelmente foi dominante o mecanismo de adsorção das espécies hidrolisadas (aqui do ferro), causando a neutralização de cargas das moléculas de SHs. Enquanto na segunda região, que aqui se encontra aproximadamente entre os valores de pH de 5,6 e 6,6, houve a formação do precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (nesta pesquisa) sendo que a remoção possivelmente ocorreu pela adsorção das moléculas de SHs neste precipitado. Além disto, para a primeira região, as dosagens de coagulante (reagente de Fenton) foram menores que para a segunda região. Assim como observado por Edwards e Amirtharajah (1985), parece haver uma região de reestabilização entre as duas regiões nas quais a coagulação resultou eficiente.

Analisando agora, somente os diagramas de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm , vê-se que para a velocidade ascensional de 15 cm/min (Figuras 5.33 e 5.34) a maior eficiência de remoção (para a segunda região formada, a qual apresenta pH de coagulação mais elevado) tanto para a cor aparente como para a absorvância a 254,7 nm se deu para o ponto selecionado. Para a velocidade ascensional de 10 cm/min o ponto que levou à maior eficiência de remoção para os parâmetros medidos foi o ponto cujo pH de coagulação é 6,07 e dosagem de sulfato ferroso de 10 mg/L (ponto 24 da Tabela A); entretanto a diferença na eficiência de remoção entre os pontos contidos na curva de isoefficiência de 60 (representada em marrom nas Figuras 5.35 e 5.36) é muito pequena. Para a velocidade ascensional de 5 cm/min o ponto que levou à maior eficiência de remoção para a cor aparente foi o ponto cujo pH de coagulação é 5,92 e dosagem de sulfato ferroso de 15 mg/L (ponto 34 da Tabela A); a menor absorvância se deu para o ponto selecionado, entretanto a diferença na eficiência de remoção entre os pontos contidos na curva de isoefficiência de 40 (representada em vermelho nas Figuras 5.37 e 5.38) também é muito pequena.

Assim, estes três pontos (24, 33 e 34 da Tabela A, Apêndice A) apresentaram eficiências de remoção bem parecidas para os parâmetros medidos; então optou-se pelo ponto que apresentou potencial zeta mais próximo de zero (Tabela 5.21). Assim, para a reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação, construção das curvas de flotação e para as otimizações dos parâmetros de mistura rápida, floculação e flotação esse foi o ponto empregado. Portanto, o ponto selecionado (ponto 33 da Tabela A) apresenta as seguintes dosagens de produtos químicos: **15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 5,5 mg/L de H_2O_2 ; e 4,5 mg/L NaOH**. Se o ponto fosse escolhido somente por análises de eficiência de remoção e custo (tal como feito para as demais frações de SHs), teria sido selecionado o ponto 24 da Tabela A, que apresenta eficiências de remoção semelhantes às dos outros dois considerados; porém com dosagens de produtos químicos mais baixas (10 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 3,7 mg/L de H_2O_2 ; e 4,5 mg/L NaOH). Além disto, devido à menor dosagem de sulfato ferroso empregada, haveria menor geração de lodo, além do pH de coagulação ser pouco mais elevado para este ponto ($\text{pH}_{\text{coag}} = 6,07$ para o ponto 24 e 5,70 para o ponto 33), o que acarretaria em uma estação de tratamento de água real em menor consumo de alcalinizante para a estabilização final da água. Entretanto, como se trata de pesquisa optou-se pelo ponto que apresentou o menor potencial zeta.

Não foi cogitado o uso de nenhum ponto contido na primeira região (com menores valores do pH de coagulação e dosagens de coagulante) formada nos diagramas de coagulação, pois estes pontos apresentaram eficiências de remoção (para os parâmetros medidos) ligeiramente superiores apenas para a velocidade ascensional de 15 cm/min. Além disto, esta primeira região provavelmente é mais indicada para as tecnologias de tratamento de filtração direta (tanto ascendente como descendente) ou dupla filtração, pois o mecanismo de coagulação, que possivelmente é predominante nesta região, é o de adsorção e neutralização de cargas e, como nesta pesquisa simulou-se o tratamento em ciclo completo com flotação, o mecanismo de coagulação indicado é o da varredura.

Para a água de estudo contendo a fração das SHs filtradas na membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e $> 100 \text{ kDa}$ percebe-se que houve alargamento das regiões formadas nos diagramas de coagulação, observando-se que as curvas de isoefficiência contendo os melhores resultados abrangem maior área nos diagramas das Figuras 5.39 a 5.44 em comparação às Figuras 5.33 a 5.38. Além disto, observa-se que a maior eficiência de remoção para os parâmetros medidos foi obtida para a dosagem de 7,5 mg/L de sulfato

ferroso para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 0,45 μm e > 100 kDa (para as três velocidades ascensionais consideradas), enquanto para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm esta dosagem ficou entre 10 e 15 mg/L de sulfato ferroso.

Portanto para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 0,45 μm e > 100 kDa obteve-se alargamento das regiões que conduziram aos melhores resultados e o ponto selecionado apresentou dosagem de coagulante mais baixa (o pH de coagulação foi da mesma ordem) em comparação à água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm . Isto pode ser explicado pois, para esta água de estudo (entre 0,45 μm e > 100 kDa), foram removidas as moléculas de SHs de menor massa molecular (< 100 kDa) que apresentam maior concentração de ácidos fúlvicos em relação aos ácidos húmicos (CAMPOS, 2004) (ver item 3.2); por isso o processo de coagulação (principalmente) foi favorecido.

Assim, o ponto selecionado para a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa é o ponto 17 da Tabela B do Apêndice B e apresenta as seguintes dosagens de produtos químicos: 7,5 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 2,75 mg/L de H_2O_2 ; e 3,0 mg/L NaOH.

Outra observação importante a ser feita (válida para as águas de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm e para a fração entre 0,45 μm e > 100 kDa), analisando-se os diagramas de coagulação, é que para a maior velocidade ascensional, 15 cm/min, (Figuras 5.33, 5.34, 5.39 e 5.40) a maior eficiência de remoção (tanto para a cor como para a absorvância) se deu na primeira região (que apresenta dosagens de coagulante e pH de coagulação mais baixos). Para a menor velocidade ascensional, 5 cm/min, (Figuras 5.37, 5.38, 5.43 e 5.44) a maior eficiência de remoção para os parâmetros medidos se deu na segunda região (que apresenta dosagens de coagulante e pH de coagulação um pouco mais elevados). Isto provavelmente aconteceu (nas condições nas quais se realizaram estes ensaios), porque na primeira região, na qual se praticaram menores dosagens de coagulante, constatou-se visualmente que o tamanho dos flocos eram sensivelmente menores em comparação com os observados para a segunda região, na qual as dosagens de coagulantes foram maiores. Apresentando flocos de menor dimensão e, conseqüentemente, menor massa, eles eram flotados mais rapidamente. Na segunda região, como os flocos formados eram maiores (maior massa), estes flotavam mais lentamente; entretanto, devido a sua maior dimensão havia favorecimento das colisões entre as bolhas e os flocos, levando a maiores eficiências de

remoção para a velocidade ascensional mais baixa (5 cm/min). Para a velocidade ascensional de 10 cm/min (velocidade esta intermediária em relação às outras duas estudadas) as duas regiões apresentaram eficiências de remoção similares para os dois parâmetros medidos (como pode ser visto nas Figuras 5.35, 5.36, 5.41 e 5.42); isto provavelmente aconteceu devido a um equilíbrio dos fatores anteriormente mencionados. Entretanto, isto não está evidente para as demais águas de estudo que apresentam as SHs de menor massa molecular.

Pode-se inferir, portanto que, caso se queira implementar taxas de aplicação superficial mais elevadas em uma instalação de escoamento contínuo, deve-se buscar a formação de flocos de menores dimensões. Entretanto, para este tipo de análise é preciso ser feita investigação experimental mais abrangente e focada nesta questão, não sendo o escopo do presente trabalho.

Outro fato constatado, que merece ser mencionado (para as águas de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm e para a fração entre 0,45 μm e $> 100 \text{ kDa}$), é que o tamanho dos flocos formados entre as dosagens de 15 e 45 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi aproximadamente constante (avaliação visual). Entretanto a qualidade do efluente para os parâmetros medidos decaiu; uma provável explicação para isto é que a eficiência de remoção das SHs foi aproximadamente a mesma entre as dosagens acima mencionadas, entretanto à medida que se aumentava a dosagem de sulfato ferroso, aumentava-se também a concentração de ferro dissolvido na água e, como consequência, ocorria incremento no valor da cor e absorvância do subnadante. Além disto, a adição de sulfato ferroso acima de 15 mg/L diminuiu a eficiência de remoção dos parâmetros medidos devido, provavelmente, à recombinação do $\text{OH}^\bullet$ com o excesso de Fe^{+2} (WALLING, 1975), como pode ser visto na eq.(5.1). Com o excesso de Fe^{+2} possivelmente passa a haver competição pelos radicais hidroxilas entre as SHs e o Fe^{+2} , competição esta que provavelmente também contribuiu para a queda de eficiência observada.

Diferentemente do que foi observado nesta pesquisa, Kang et al. (2002) não observaram queda de eficiência na remoção de cor (como o reagente de Fenton) à medida que foi aumentada a dosagem de sulfato ferroso; estes autores podem não ter atingido o ponto ótimo com as dosagens testadas, além de serem efluentes distintos (efluente sintético simulando efluente de indústria têxtil).

Para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa observa-se pequeno deslocamento das curvas de isoeeficiência que conduziram aos melhores resultados para uma faixa de pH de coagulação apresentado valores mais reduzidos (para a segunda região dos diagramas de coagulação). Para a fração das SHs < 30 kDa houve um deslocamento um pouco mais acentuado destas curvas, indicando que as moléculas de SHs de menor massa molecular – que apresentam maior concentração de ácidos fúlvicos em relação à de ácidos húmicos (CAMPOS, 2004) – requerem pH de coagulação um pouco mais baixo em comparação às moléculas de SHs de maior massa molecular (que apresentam maior concentração de ácidos húmicos em relação à de ácidos fúlvicos). O mesmo comportamento foi observado por Hall e Packham (1965) (ver item 3.3.5).

Para a fração < 30 kDa observa-se que para dosagens de sulfato ferroso de até 15 mg/L (para a segunda região dos diagramas de coagulação) sequer se observou a formação de flocos, enquanto para as frações de SHs de maior massa molecular, as maiores eficiências de remoção foram obtidas para dosagens menores ou iguais a este valor.

Percebe-se também que, para a fração < 30 kDa, a velocidade ascensional de 15 cm/min não foi eficiente para a remoção de cor aparente, indicando que as SHs de menor massa molecular irão requerer menores velocidades ascensionais e conseqüentemente, menores taxas de aplicação superficial poderão ser aplicadas em uma instalação de escoamento contínuo. Isto não está evidente para absorvância pois, como pode ser visto na Tabela 5.5, a água de estudo para esta fração apresentou valor de absorvância mais que o dobro (e cerca de 40% maior para a fração entre 100 e 30 kDa, Tabela 5.4) do observado para as águas de estudo contendo as frações de SHs de maior massa molecular (ver Tabelas 5.2 e 5.3). Como os valores de absorvância nos diagramas de coagulação estão apresentados em função da porcentagem de remoção em relação à água de estudo, a remoção de absorvância em relação à água de estudo foi até razoável, entretanto, os valores absolutos da absorvância são bem mais elevados, como pode ser visto na Tabela D do Apêndice D (e com menor intensidade na Tabela C do Apêndice C). Assim, os valores de absorvância nos diagramas de coagulação, representados pela porcentagem remanescente em relação à água de estudo acabaram ‘mascararam’ um pouco os resultados para este parâmetro de controle.

O ponto selecionado para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa é o ponto 33 da Tabela C do Apêndice C e apresenta as seguintes

dosagens de produtos químicos: **20 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 7,3 mg/L de H_2O_2 ; e 6,0 mg/L de NaOH.** O ponto selecionado para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa é o ponto 67 da Tabela D do Apêndice D e apresenta as seguintes dosagens de produtos químicos: **40 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 14,7 mg/L de H_2O_2 ; e 12,0 mg/L de NaOH.** O ponto com dosagem de 55 mg/L de sulfato ferroso no pH de coagulação de 5,6 apresentou eficiências de remoção superiores a do ponto selecionado para as velocidades ascensionais de 10 e 15 cm/min. Entretanto, para esta fração das SHs (< 30 kDa) constatou-se que estas velocidades ascensionais não são apropriadas, tal como a discussão apresentada no item 5.7. Além disto, este ponto apresenta dosagens de produtos químicos bem mais elevadas.

Nos diagramas de coagulação apresentados anteriormente observa-se, também, que as máximas eficiências de remoção tanto de cor aparente como de absorvância a 253,7 nm, independentemente da fração das SHs, ficaram próximas de 70% para a velocidade ascensional de 5 cm/min. Kang e Chang (1997) obtiveram eficiências de remoção de 66% e 82% para DQO e cor (para a medida da cor o sobrenadante foi filtrado em 0,5 μm), respectivamente. Lau et al. (2001) conseguiram eficiência de remoção de 70% para DQO (item 3.3.7). Em ambas as pesquisas os autores trabalharam, respectivamente, com efluentes de indústria têxtil e de reator UASB alimentado por chorume, o que torna difícil a comparação com os resultados obtidos na presente pesquisa. Entretanto, diante da dificuldade de se encontrar trabalhos nos quais o reagente de Fenton fosse empregado no tratamento de águas de abastecimento, resolveu-se apresentar estes resultados para se ter ordem de grandeza.

Murray e Parsons (2004^a, 2004^b) trataram água de abastecimento, rica em matéria orgânica natural (MON), empregando o reagente de Fenton e obtiveram eficiências de remoção pouco superiores a 80% para a DQO e absorvância a 254 nm (sendo que para as medidas de absorvância o sobrenadante foi filtrado em 0,2 μm).

Campos (2004) também trabalhou com água de estudo apresentado cor verdadeira de 100 ± 5 uH preparada com água do poço artesiano (sem cloro) que abastece o campus I da USP de São Carlos na qual foram adicionadas SHs (previamente filtradas na membrana de 0,45 μm) extraídas de turfa (coletada no mesmo local e com método de extração idêntico ao empregado nesta pesquisa) e fracionadas por ultrafiltração empregando-se o mesmo equipamento e as mesmas membranas empregadas na presente pesquisa, entretanto realizou ensaios de coagulação, floculação e sedimentação empregando sulfato de alumínio como agente coagulante. Esse autor

chegou a eficiências de remoção de cor aparente pouco superiores a 60% para a água de estudo contendo a fração das SHs filtradas apenas na membrana de 0,45 μm , eficiências pouco superiores a 70% para a fração entre 0,45 μm e > 100 kDa, eficiências da ordem de 60% para a fração entre 100 e 30 kDa, e eficiências da ordem de 50% para a fração < 30 kDa. Estas eficiências de remoção foram conseguidas para a velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min, entretanto com dosagens de coagulante bem mais elevadas que as obtidas na presente pesquisa (comparação esta feita por fração das SHs), e em valores de pH de coagulação um pouco mais elevados (aproximadamente entre 6,4 e 7 para todas as frações). Observa-se que estas eficiências de remoção obtidas são similares às conseguidas na presente pesquisa, exceto para a fração de menor massa molecular (< 30 kDa) na qual a eficiência de remoção foi inferior. Além disto, empregando-se a flotação por ar dissolvido como tecnologia para clarificação da água, chegou-se a velocidade ascensional (5 cm/min) pouco superior a três vezes a velocidade de sedimentação empregada por Campos (2004).

Como com o sulfato de alumínio foram empregadas dosagens de coagulante bem mais elevadas (CAMPOS, 2004), isto nos revela mais uma grande vantagem no emprego do reagente de Fenton pois, menores dosagens de produtos químicos para a mesma água em questão, implica em menor geração de lodo e, conseqüentemente, menores custos de tratamento dos resíduos gerados em ETA's, além de o tempo de operação desta etapa também ser diminuído. Um outro ponto que deve ser considerado é que como o radical hidroxila é um forte agente oxidante, ele pode promover a mineralização de parte dos compostos orgânicos e como a flotação pode promover o *stripping* (arraste) de substâncias voláteis, a geração de lodo pode ser ainda mais reduzida. Foi constatado por Harbour et al. (1999)¹ apud Murray e Parsons (2004^a) que o lodo produzido durante a coagulação de MON é também de difícil deságüe em função da grande quantidade de metais e matéria orgânica presentes; assim a diminuição da geração de lodo é extremamente benéfica. Meriç et al. (2005) também verificaram haver menor geração de lodo empregando o reagente de Fenton como agente oxidante e coagulante em comparação à coagulação com o sulfato ferroso juntamente com um polieletrólito aniônico aplicado como auxiliar de floculação, ambos para efluente de

¹ HARBOUR, P.J.; DIXON, D.R.; SCALES, P.J. (1999). The effect of hydrous iron salts and natural organic matter (NOM) on the rheology of concentrated alumina suspensions. In: Proceedings of the 3rd annual Australian Environmental Student Conference, Castlemaine, Australia, nov. apud MURRAY, C.A.; PARSONS, S.A. (2004^a). Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere*, v.54, p.1017-1023.

indústria têxtil. Isto foi conseguido devido às dosagens bem mais reduzidas de produtos químicos com o reagente de Fenton.

Fazendo-se uma análise geral de todos os diagramas de coagulação (Figuras 5.33 a 5.56) para todas as frações de SHs estudadas, percebe-se que o ponto selecionado para a fração das SHs com massa molecular entre 100 e 30 kDa, apresentou dosagem de coagulante (reagente de Fenton) cerca de 166% mais elevada que a do ponto selecionado para a fração de SHs com massa molecular entre 0,45 μm e > 100 kDa, e o dobro da requerida para a água de estudo contendo a fração das SHs filtradas apenas na membrana de 0,45 μm (considerando a dosagem de 10 mg/L de sulfato ferroso e 3,7 mg/L de peróxido de hidrogênio, conforme discussão apresentada anteriormente). O ponto selecionado para a fração das SHs < 30 kDa apresentou o dobro da dosagem de coagulante comparado à fração entre 100 e 30 kDa, e dosagem de cerca de 430% mais elevada em relação à fração entre 0,45 μm e > 100 kDa.

Campos et al. (2005) que também trabalharam com as mesmas águas de estudo da presente pesquisa, diferindo apenas no coagulante utilizado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}$) e na tecnologia de tratamento para clarificação da água (coagulação, floculação e sedimentação), obtiveram que a dosagem de coagulante necessária para atingir cor aparente remanescente ≤ 20 uH foi diferente para as águas preparadas com as diferentes frações. Enquanto para a água preparada com a fração de maior massa molecular (0,45 μm a > 100 kDa) foi necessária dosagem de 30 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}$ para se ter cor aparente remanescente ≤ 10 uH, para a água preparada com a fração entre 100 e 30 kDa foi necessário adicionar-se uma dosagem de 40 mg/L para se obter cor aparente remanescente ≤ 20 uH e, para a água preparada com a fração < 30 kDa foi necessário adicionar-se dosagem de 60 mg/L para ser obtida cor aparente remanescente ≤ 20 uH, para os estudos com velocidade de sedimentação de 0,5 cm/min.

Os autores mencionados acima relacionaram esses resultados aos valores da porcentagem de ácidos húmicos e fúlvicos em cada fração e verificaram que as águas de estudo preparadas com as frações de menor massa molecular (100 a 30 kDa e < 30 kDa) e que possuem maior concentração de ácidos fúlvicos em relação à de ácidos húmicos, necessitaram maior dosagem de coagulante para que a coagulação, floculação e sedimentação resultassem eficientes. Na presente pesquisa, que empregou SHs de mesma origem, extraídas pelo mesmo método e fracionadas pelas mesmas membranas (pesquisas realizadas em paralelo), foram obtidos os mesmos resultados com outro

coagulante (reagente de Fenton) e outra tecnologia para clarificação da água (flotação por ar dissolvido). Assim, pode-se concluir que, independentemente do coagulante e da tecnologia de tratamento empregados, águas que possuem SHs com maior concentração de ácidos fúlvicos em relação à de ácidos húmicos apresentam maior dificuldade em seu tratamento. O mesmo comportamento foi observado por Hall e Packham (1965).

Ratnaweera et al. (1999) também fracionaram as SHs (composta por matéria orgânica natural, MON, extraídas de águas naturais por osmose reversa) por ultrafiltração (empregando membranas de *polyethersulfone* com fluxo tangencial) em diferentes massas moleculares (< 10 kDa, entre 10 e 50 kDa, entre 50 e 100 kDa, e > 100 kDa) e obtiveram que as SHs de maior massa molecular requereram menores dosagens de coagulante em comparação às de menor massa molecular. Os ensaios foram realizados em jar test, empregando coagulação, floculação e sedimentação.

Estes dados revelam que os resultados obtidos na presente pesquisa com o reagente de Fenton como agente coagulante e a FAD como tecnologia para clarificação da água estão de acordo com os encontrados na literatura para outros coagulantes (comumente utilizados em tratamento de água) e outras tecnologias de tratamento.

5.6. Medidas de Potencial Zeta

A Tabela 5.21, a seguir, traz os valores do potencial zeta dos pontos 15, 23, 24, 33, 34, 35, 45 e 56 que se encontram representados em verde na Tabela A do Apêndice A e representados pelas letras *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* e *h* nos diagramas de coagulação das Figuras 5.37 e 5.38.

Tabela 5.21. Potencial zeta da água coagulada com diferentes dosagens de produtos químicos.

	Ponto	pH de coagulação	Potencial Zeta (mV)
15	<i>a</i>	6,16	- 16,7 ± 0,9
23	<i>b</i>	5,85	- 7,2 ± 0,5
24	<i>c</i>	6,15	- 16,6 ± 0,6
33	<i>d</i>	5,69	- 3,3 ± 0,1
34	<i>e</i>	5,98	- 13,4 ± 0,6
35	<i>f</i>	6,10	- 14,6 ± 0,8
45	<i>g</i>	6,18	- 18,8 ± 0,7
56	<i>h</i>	6,13	- 17,7 ± 0,3

Como se pode observar na Tabela 5.21, o ponto que mais se aproximou do ponto isoeletrico foi o ponto 33 (correspondente à dosagem de 15 mg/L de sulfato ferroso, 5,5 mg/L de peróxido de hidrogênio e 4,5 mg/L de hidróxido de sódio), que se encontra dentro da curva de isoefficiência contendo os melhores resultados para as três velocidades ascensionais e os dois parâmetros estudados (Figuras 5.33 a 5.38).

Estes valores de potencial zeta revelam, também, que para a coagulação e floculação visando a flotação de águas contendo SHs, o potencial da zeta da água coagulada não precisa ser necessariamente zero, ou próximo a este valor (diferentemente do que foi observado por Black e Willems 1961 e Narkis e Rebhun 1975, como pode ser visto no item 3.3.5), pois para os pontos 24 e 34 (ver Tabela A do Apêndice A) por exemplo, o potencial zeta está longe do ponto isoeletrico mas, mesmo assim, as eficiências de remoção de cor e absorvância foram elevadas (ambos os pontos encontram-se dentro da curva de isoefficiência que contém os melhores resultados para as três velocidades ascensionais, como pode ser visto nas Figuras 5.33 a 5.38); o ponto 34 apresentou o menor valor de cor aparente remanescente para a velocidade ascensional de 5 cm/min.

Di Bernardo (1993) menciona que na coagulação por varredura as partículas coloidais são envolvidas pelos precipitados e, como este mecanismo de coagulação não depende da neutralização da carga dos colóides, a condição ótima da coagulação pode não corresponder àquela em que é mínimo o potencial zeta (conforme mencionado no item 3.3.3). Diante disso, e das duas regiões distintas para as quais a coagulação foi eficiente, observadas nos diagramas de coagulação das Figuras 5.33 a 5.38, tem-se fortes indícios que, para a segunda região (que apresenta dosagens de produtos químicos e pH de coagulação mais elevados), o mecanismo de coagulação predominante é o da varredura.

5.7. Reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação e construção das curvas de flotação

Conforme mencionado no item 4.13, a escolha do ponto para a realização dos ensaios de reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação e construção das curvas de flotação foi feita com base na análise dos diagramas de coagulação. Para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm , a escolha do ponto se deu também pela análise dos valores do potencial zeta da água coagulada (Tabela 5.21).

A seguir, as Tabelas 5.22 e 5.23, apresentam os resultados do ensaio realizado para reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação e para a construção das curvas de flotação para a água de estudo contendo as SHs filtradas apenas na membrana de 0,45 μm . O ponto selecionado para esta fração das SHs apresenta as seguintes dosagens de produtos químicos: **15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 5,5 mg/L de H_2O_2 ; e 4,5 mg/L NaOH.**

Tabela 5.22. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm .

	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)				
				Velocidade ascensional (cm/min)				
				$V_{a1} = 15$	$V_{a2} = 10$	$V_{a3} = 7,5$	$V_{a4} = 5$	$V_{a5} = 2,5$
Jarro 1	4,18	5,77	6,15	73	60	51	39	38
Jarro 2	4,16	5,72	6,09	71	59	51	38	37
Jarro 3	4,15	5,71	6,08	71	59	49	38	37
Média	4,16	5,73	6,11	72	59	50	38	37
Desvio padrão	0,02	0,03	0,04	1,15	0,58	1,15	0,58	0,58
Valores diagrama	4,18	5,70	6,14	71	59	-	38	-

Nota-se na Tabela 5.22 que o ponto selecionado apresentou boa reprodutibilidade, apresentado valores muito baixos para o desvio padrão. Nesta tabela, pode-se também comparar os resultados obtidos neste ensaio, com os resultados do ensaio para a construção dos diagramas de coagulação (apresentados na última linha tanto da Tabela 5.22 como da Tabela 5.23), resultados estes que estão muito próximos.

Tabela 5.23. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm .

	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	% remanescente da absorvância a 253,7 nm				
				Velocidade ascensional (cm/min)				
				$V_{a1} = 15$	$V_{a2} = 10$	$V_{a3} = 7,5$	$V_{a4} = 5$	$V_{a5} = 2,5$
Jarro 1	4,18	5,77	6,15	63	51	47	40	39
Jarro 2	4,16	5,72	6,09	60	49	44	38	37
Jarro 3	4,15	5,71	6,08	58	51	42	40	40
Média	4,16	5,73	6,11	60	50	44	39	39
Desvio padrão	0,02	0,03	0,04	2,78	1,45	2,44	1,45	1,75
Valores diagrama	4,18	5,70	6,14	64	51	-	37	-

Na Tabela 5.23 vê-se que os valores da absorvância apresentaram boa reprodutibilidade, apresentado baixos valores para o desvio padrão. Comparando-se com os resultados obtidos para construção dos diagramas de coagulação, observa-se que, para a velocidade ascensional de 15 cm/min, os resultados foram um pouco melhores, enquanto para a velocidade ascensional de 5 cm/min os valores foram pouco mais elevados.

As Figuras 5.57 e 5.58 trazem a representação gráfica das Tabelas 5.22 e 5.23.

Figura 5.57. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm .

Figura 5.58. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm .

As Figuras 5.57 e 5.58 comprovam que se obteve reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação muito satisfatória.

Nas Figuras 5.59 e 5.60, a seguir, estão apresentadas as curvas de flotação para a água de estudo contendo as SHs filtradas apenas na membrana de 0,45 μm , tanto para a cor aparente remanescente como para a porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm.

Figura 5.59. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de cor aparente remanescente para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm .

Observa-se na Figura 5.59, que as curvas de flotação para cor aparente remanescente apresentam o mesmo comportamento, nas quais as maiores eficiências de remoção foram conseguidas para as menores velocidades ascensionais, 2,5 e 5 cm/min. A partir desta última velocidade há progressivo aumento no valor da cor aparente remanescente, indicando que, para a remoção por flotação de SHs extraídas de turfa de águas (para água de estudo apresentando as características apresentadas na Tabela 5.2), empregando o reagente de Fenton como agente coagulante, devem ser empregadas baixas velocidades ascensionais. Entretanto, recomenda-se a realização de ensaios em instalação de escoamento contínuo para definição da melhor taxa de aplicação superficial em uma unidade de flotação real, pois o fator de escala tem marcante influência neste tipo de análise. Contudo, este não é o objetivo do presente trabalho.

Figura 5.60. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μ m.

Analisando-se o gráfico da Figura 5.60, referente às curvas de flotação para a porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm, observa-se que estas curvas também apresentam o mesmo comportamento, na quais as maiores eficiências de remoção foram conseguidas para as menores velocidades ascensionais, 2,5 e 5 cm/min. A partir desta última velocidade há progressivo aumento da absorvância; este parâmetro medido também indica que, para a remoção por flotação de SHs extraídas de turfa de águas (para água de estudo apresentando as características apresentadas na Tabela 5.2), empregando o reagente de Fenton como agente coagulante, devem ser empregadas baixas velocidades ascensionais (ou numa unidade de escoamento contínuo baixas taxas de aplicação superficial, por volta de 72 m³/m².dia). Entretanto, a mesma observação referente ao fator de escala de um equipamento de bancada para uma instalação piloto, ou um protótipo, ou mesmo uma unidade real, devem ser considerados para este tipo de análise.

A seguir, nas Tabelas 5.24 e 5.25, encontram-se os resultados do ensaio realizado para reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação e para a construção das curvas de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μ m e > 100 kDa. O ponto selecionado para esta fração das SHs apresenta as seguintes dosagens de produtos químicos: 7,5 mg/L de FeSO₄.7H₂O; 2,75 mg/L de H₂O₂; e 3,0 mg/L NaOH.

Tabela 5.24. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.

				Cor Aparente remanescente (uH)				
				Velocidade ascensional (cm/min)				
	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	V _{a1} = 15	V _{a2} = 10	V _{a3} = 7,5	V _{a4} = 5	V _{a5} = 2,5
Jarro 1	4,61	5,84	6,25	54	45	38	36	35
Jarro 2	4,64	5,82	6,20	58	48	44	37	35
Jarro 3	4,64	5,92	6,30	59	47	40	35	34
Média	4,63	5,86	6,25	57	47	41	36	35
Desvio padrão	0,02	0,05	0,05	2,65	1,53	3,06	1,00	0,58
Valores diagrama	4,82	5,93	6,24	63	46	-	35	-

Tabela 5.25. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.

				% remanescente da absorvância a 253,7 nm				
				Velocidade ascensional (cm/min)				
	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	V _{a1} = 15	V _{a2} = 10	V _{a3} = 7,5	V _{a4} = 5	V _{a5} = 2,5
Jarro 1	4,61	5,84	6,25	46	41	39	34	33
Jarro 2	4,64	5,82	6,20	48	42	41	36	35
Jarro 3	4,64	5,92	6,30	44	38	33	32	31
Média	4,63	5,86	6,25	46	40	38	34	33
Desvio padrão	0,02	0,05	0,05	2,05	1,70	3,86	2,05	2,05
Valores diagrama	4,82	5,93	6,24	49	41	-	33	-

Nota-se, na Tabela 5.24, que o ponto selecionado apresentou reprodutibilidade satisfatória, apresentado valores baixos para o desvio padrão. Nesta tabela também é possível comparar os resultados obtidos neste ensaio, com os resultados do ensaio para a construção dos diagramas de coagulação (apresentados na última linha tanto da Tabela 5.24 como da Tabela 5.25). Resultados que estão muito próximos, a não ser para a velocidade ascensional de 15 cm/min no qual os resultados foram ainda melhores (assim como observado na Tabela 5.25). Na Tabela 5.25 vê-se que os valores da absorvância também apresentaram reprodutibilidade satisfatória, com valores do desvio padrão também baixos.

As Figuras 5.61 e 5.62 trazem a representação gráfica das Tabelas 5.24 e 5.25.

Figura 5.61. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.

Figura 5.62. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.

As Figuras 5.61 e 5.62 comprovam que se obteve reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação muito satisfatória.

Nas Figuras 5.63 e 5.64, a seguir, estão apresentadas as curvas de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 0,45 μm e 100 kDa, tanto para a cor

aparente remanescente como para a porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm.

Figura 5.63. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de cor aparente remanescente para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.

Figura 5.64. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.

Observa-se que as Figuras 5.63 e 5.64 apresentam o mesmo comportamento, nas quais as maiores eficiências de remoção foram conseguidas para as menores velocidades ascensionais, 2,5 e 5 cm/min, entretanto a velocidade ascensional de 7,5 cm/min também apresentou eficiências de remoção bem próximas.

A seguir, nas Tabelas 5.26 e 5.27, encontram-se os resultados do ensaio realizado para reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação e para a construção das curvas de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa. O ponto selecionado para esta fração das SHs apresenta as seguintes dosagens de produtos químicos: 20 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 7,3 mg/L de H_2O_2 ; e 6,0 mg/L de NaOH.

Tabela 5.26. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.

	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)				
				Velocidade ascensional (cm/min)				
				$V_{a1} = 15$	$V_{a2} = 10$	$V_{a3} = 7,5$	$V_{a4} = 5$	$V_{a5} = 2,5$
Jarro 1	4,12	5,70	6,18	51	39	31	30	30
Jarro 2	4,14	5,72	6,11	59	39	32	32	31
Jarro 3	4,15	5,75	6,18	65	42	32	30	30
Média	4,14	5,72	6,16	58	40	32	31	31
Desvio padrão	0,02	0,03	0,04	7	2	1	1	1
Valores diagrama	4,22	5,84	6,23	64	44	-	31	-

Tabela 5.27. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.

	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	% remanescente da absorvância a 253,7 nm				
				Velocidade ascensional (cm/min)				
				$V_{a1} = 15$	$V_{a2} = 10$	$V_{a3} = 7,5$	$V_{a4} = 5$	$V_{a5} = 2,5$
Jarro 1	4,12	5,70	6,18	42	34	34	31	31
Jarro 2	4,14	5,72	6,11	45	37	34	31	31
Jarro 3	4,15	5,75	6,18	52	39	33	31	31
Média	4,14	5,72	6,16	46	37	34	31	31
Desvio padrão	0,02	0,03	0,04	5	3	1	0	0
Valores diagrama	4,22	5,84	6,23	51	39	-	30	-

Nota-se nas Tabelas 5.26 e 5.27 que o ponto selecionado apresentou reprodutibilidade satisfatória, apresentado valores baixos para o desvio padrão, exceto

para a velocidade ascensional de 15 cm/min onde se conseguiu eficiências de remoção ainda maiores. Para a velocidade ascensional de 10 cm/min também se obteve eficiências de remoção um pouco superiores.

As Figuras 5.65 e 5.66 trazem a representação gráfica das Tabelas 5.26 e 5.27.

Figura 5.65. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.

Figura 5.66. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.

As Figuras 5.65 e 5.66 também comprovam que se obteve reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação muito satisfatória.

Nas Figuras 5.67 e 5.68, a seguir, estão apresentadas as curvas de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa, tanto para a cor aparente remanescente como para a porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm.

Figura 5.67. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de cor aparente remanescente para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.

Figura 5.68. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.

Nota-se, nas Figuras 5.67 e 5.68 que, para a fração das SHs entre 100 e 30 kDa foram obtidas eficiências de remoção similares para as velocidades ascensionais de 2,5, 5 e 7,5 cm/min e somente a partir desta última velocidade observou-se progressivo aumento dos parâmetros medidos, diferentemente do que foi observado para a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm e semelhante ao observado para a fração entre 0,45 μm e 100 > kDa. Assim, em instalação de escoamento contínuo, para esta fração seria possível (e para a fração entre 0,45 μm e > 100 kDa) implementar taxas de aplicação superficial um pouco mais elevadas (da ordem de 108 $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{d}$). Entretanto, aqui também se recomenda a realização de ensaios em instalação de escoamento contínuo para definição da melhor taxa de aplicação superficial em uma unidade de flotação real, pois o fator de escala, conforme mencionado, tem marcante influência neste tipo de análise.

A seguir, nas Tabelas 5.28 e 5.29, encontram-se os resultados do ensaio realizado para reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação e para a construção das curvas de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs menor que 30 kDa. O ponto selecionado para esta fração das SHs apresenta as seguintes dosagens de produtos químicos: 40 mg/L de $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$; 14,7 mg/L de H_2O_2 ; e 12,0 mg/L de NaOH.

Tabela 5.28. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs menor que 30 kDa.

	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)				
				Velocidade ascensional (cm/min)				
				$V_{a1} = 15$	$V_{a2} = 10$	$V_{a3} = 7,5$	$V_{a4} = 5$	$V_{a5} = 2,5$
Jarro 1	3,68	5,71	5,89	112	66	54	41	41
Jarro 2	3,68	5,62	5,78	114	71	51	41	37
Jarro 3	3,65	5,67	5,84	109	67	54	44	40
Média	3,67	5,67	5,84	112	68	53	42	39
Desvio padrão	0,02	0,05	0,06	2	3	1	1	2
Valores diagrama	3,90	5,79	6,09	114	69	-	40	-

Tabela 5.29. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs menor que 30 kDa.

	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	% remanescente da absorvância a 253,7 nm				
				Velocidade ascensional (cm/min)				
				V _{a1} = 15	V _{a2} = 10	V _{a3} = 7,5	V _{a4} = 5	V _{a5} = 2,5
Jarro 1	3,68	5,71	5,89	61	43	32	29	29
Jarro 2	3,68	5,62	5,78	56	41	31	26	23
Jarro 3	3,65	5,67	5,84	56	40	33	26	26
Média	3,67	5,67	5,84	57	41	32	27	26
Desvio padrão	0,02	0,05	0,06	3	2	1	2	3
Valores diagrama	3,90	5,79	6,09	62	42	-	28	-

Mais uma vez percebe-se, nas Tabelas 5.28 e 5.29, que o ponto selecionado apresentou reprodutibilidade satisfatória, com baixos valores para o desvio padrão. As Figuras 5.69 e 5.70 trazem a representação gráfica das Tabelas 5.28 e 5.29.

Figura 5.69. Cor aparente remanescente em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs menor que 30 kDa.

Figura 5.70. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função da velocidade ascensional para cada jarro de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs menor que 30 kDa.

As Figuras 5.69 e 5.70 também comprovam que se obteve reprodução do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação muito satisfatória.

Nas Figuras 5.71 e 5.72, a seguir, estão apresentadas as curvas de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs menor que 30 kDa, tanto para a cor aparente remanescente como para a porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm.

Figura 5.71. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de cor aparente remanescente para a água de estudo contendo a fração das SHs menor que 30 kDa.

Figura 5.72. Curvas de flotação para os três jarros e para a média dos valores de porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ para a água de estudo contendo a fração das SHs menor que 30 kDa.

Analisando-se os gráficos das Figuras 5.71 e 5.72 observa-se que as maiores eficiências de remoção novamente foram conseguidas para as menores velocidades ascensionais, 2,5 e 5 cm/min; a partir desta última velocidade há progressivo aumento dos parâmetros medidos. Para esta fração das SHs foi obtida a maior inclinação das curvas de flotação.

Uma análise geral das curvas de flotação para as diferentes frações de SHs estudadas, mostra que as curvas de flotação para a fração das SHs filtradas apenas na membrana de 0,45 μm (que apresenta uma mistura de todas as frações, Figuras 5.59 e 5.60) apresentaram comportamento semelhante ao das curvas de flotação para a fração das SHs menor que 30 kDa (Figuras 5.71 e 5.72). Para esta última fração a inclinação das curvas foi ainda mais acentuada. As curvas de flotação para as frações intermediárias das SHs, ou seja, entre 0,45 μm e 100 > kDa (Figuras 5.63 e 5.64) e entre 100 e 30 kDa (5.67 e 5.68), também apresentaram comportamento semelhante entre si. Diante disto, pode-se inferir que as moléculas de SHs de menor massa molecular (< 30 kDa) irão requer menor taxa de aplicação superficial para serem removidas por flotação, em uma instalação de escoamento contínuo.

Entretanto, a mesma observação referente ao fator de escala de um equipamento de bancada para uma instalação piloto, ou um protótipo, ou mesmo uma unidade real,

devem ser considerados para este tipo de análise. Mais uma vez vale ressaltar que este não foi o escopo do presente trabalho.

5.8. Ensaio de coagulação, floculação e flotação visando adequar os parâmetros de mistura rápida para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm

Os resultados da adequação dos parâmetros de mistura rápida são apresentados nas Tabelas 5.30 a 5.44, e representados graficamente nas Figuras 5.73 a 5.78.

Tabela 5.30. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 400 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,19	5,72	6,12	80	0,096	67
10	4,21	5,69	6,12	82	0,095	66
15	4,18	5,75	6,18	86	0,106	74
20	4,16	5,79	6,10	83	0,101	70
30	4,22	5,70	6,15	89	0,111	77
45	4,21	5,78	6,14	102	0,122	85

Tabela 5.31. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 400 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,19	5,72	6,12	65	0,067	47
10	4,21	5,69	6,12	68	0,079	55
15	4,18	5,75	6,18	76	0,094	65
20	4,16	5,79	6,10	70	0,084	58
30	4,22	5,70	6,15	78	0,094	65
45	4,21	5,78	6,14	93	0,111	77

Tabela 5.32. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 400 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,19	5,72	6,12	56	0,060	42
10	4,21	5,69	6,12	59	0,063	43
15	4,18	5,75	6,18	61	0,065	45
20	4,16	5,79	6,10	59	0,061	43
30	4,22	5,70	6,15	65	0,073	50
45	4,21	5,78	6,14	75	0,084	58

Tabela 5.33. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 600 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,14	5,75	6,16	83	0,106	74
10	4,15	5,70	6,13	76	0,098	68
15	4,17	5,74	6,16	77	0,101	70
20	4,14	5,75	6,16	84	0,105	73
30	4,14	5,80	6,20	92	0,107	75
45	4,14	5,79	6,23	101	0,139	96

Tabela 5.34. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 600 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,14	5,75	6,16	69	0,086	60
10	4,15	5,70	6,13	67	0,082	57
15	4,17	5,74	6,16	66	0,083	57
20	4,14	5,75	6,16	74	0,094	65
30	4,14	5,80	6,20	77	0,104	72
45	4,14	5,79	6,23	82	0,110	76

Tabela 5.35. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 600 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,14	5,75	6,16	51	0,058	40
10	4,15	5,70	6,13	50	0,054	37
15	4,17	5,74	6,16	52	0,067	47
20	4,14	5,75	6,16	59	0,072	50
30	4,14	5,80	6,20	60	0,073	50
45	4,14	5,79	6,23	67	0,080	56

Tabela 5.36. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 800 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,15	5,72	6,19	75	0,102	71
10	4,14	5,78	6,22	77	0,103	71
15	4,13	5,76	6,22	79	0,102	71
20	4,15	5,77	6,23	78	0,116	81
30	4,12	5,78	6,19	86	0,114	79
45	4,14	5,73	6,19	89	0,116	81

Tabela 5.37. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 800 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,15	5,72	6,19	59	0,083	57
10	4,14	5,78	6,22	63	0,085	59
15	4,13	5,76	6,22	60	0,077	54
20	4,15	5,77	6,23	61	0,100	69
30	4,12	5,78	6,19	66	0,088	61
45	4,14	5,73	6,19	71	0,092	64

Tabela 5.38. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 800 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,15	5,72	6,19	46	0,066	46
10	4,14	5,78	6,22	46	0,060	42
15	4,13	5,76	6,22	46	0,060	42
20	4,15	5,77	6,23	46	0,076	53
30	4,12	5,78	6,19	54	0,067	47
45	4,14	5,73	6,19	55	0,068	47

Tabela 5.39. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 1000 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,13	5,77	6,16	68	0,088	61
10	4,15	5,75	6,17	67	0,092	64
15	4,17	5,70	6,21	70	0,096	67
20	4,15	5,78	6,16	69	0,096	67
30	4,17	5,76	6,18	85	0,122	85
45	4,16	5,74	6,20	86	0,120	83

Tabela 5.40. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 1000 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,13	5,77	6,16	52	0,067	47
10	4,15	5,75	6,17	52	0,074	51
15	4,17	5,70	6,21	55	0,075	52
20	4,15	5,78	6,16	55	0,075	52
30	4,17	5,76	6,18	65	0,092	64
45	4,16	5,74	6,20	67	0,094	65

Tabela 5.41. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 1000 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
5	4,13	5,77	6,16	37	0,048	33
10	4,15	5,75	6,17	38	0,061	43
15	4,17	5,70	6,21	40	0,058	40
20	4,15	5,78	6,16	45	0,063	43
30	4,17	5,76	6,18	50	0,067	47
45	4,16	5,74	6,20	49	0,065	45

Tabela 5.42. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 1200 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
5	4,15	5,72	6,18	68	0,098	68
10	4,15	5,73	6,16	69	0,089	62
15	4,15	5,80	6,21	65	0,080	56
20	4,16	5,70	6,21	76	0,102	71
30	4,16	5,71	6,22	80	0,102	71
45	4,19	5,79	6,18	85	0,115	80

Tabela 5.43. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 1200 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
5	4,15	5,72	6,18	52	0,080	56
10	4,15	5,73	6,16	54	0,070	49
15	4,15	5,80	6,21	54	0,069	48
20	4,16	5,70	6,21	56	0,076	53
30	4,16	5,71	6,22	65	0,084	58
45	4,19	5,79	6,18	65	0,092	64

Tabela 5.44. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{mr} = 1200 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).

T_{mr} (s)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
5	4,15	5,72	6,18	35	0,060	42
10	4,15	5,73	6,16	41	0,059	41
15	4,15	5,80	6,21	39	0,055	38
20	4,16	5,70	6,21	45	0,056	39
30	4,16	5,71	6,22	48	0,064	44
45	4,19	5,79	6,18	48	0,065	45

Figura 5.73. Cor aparente remanescente em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Mistura Rápida para $V_a = 15$ cm/min.

Figura 5.74. Cor aparente remanescente em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Mistura Rápida para $V_a = 10$ cm/min.

Figura 5.75. Cor aparente remanescente em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Mistura Rápida para $V_a = 5$ cm/min.

Figura 5.76. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Mistura Rápida para $V_a = 15$ cm/min.

Figura 5.77. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Mistura Rápida para $V_a = 10$ cm/min.

Figura 5.78. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Mistura Rápida para $V_a = 5$ cm/min.

Analisando-se os resultados das Tabelas 5.30 a 5.44 e os gráficos das Figuras 5.73 a 5.78 observa-se claramente que o reagente de Fenton empregado como agente coagulante requer altos gradientes de velocidade médios e baixos tempos de mistura rápida. De um modo geral, os melhores resultados ocorreram entre os tempos de 5 e 15 s e entre os gradientes de 1000 e 1200 s⁻¹. Entretanto o par de valores $T_{mr} \times G_{mr}$ que consistentemente apresentou os melhores resultados tanto para cor aparente remanescente, como para porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm, para as três velocidades ascensionais estudadas foi 5 s e 1000 s⁻¹, seguido de perto pelos pares de valores 10 s e 1000 s⁻¹, 5 s e 1200 s⁻¹, 15 s e 1200 s⁻¹, 10 s e 1200 s⁻¹.

Pode-se constatar também que há uma tendência de piora na remoção dos parâmetros medidos à medida que se aumenta o tempo de agitação e diminui-se o gradiente de velocidade médio (sendo este último verificado a partir do G_{mr} de 800 s⁻¹).

Diante do que foi exposto, os parâmetros de mistura rápida selecionados foram $T_{mr} = 10$ s e $G_{mr} = 1000$ s⁻¹, pois para se conseguir o tempo de mistura rápida de 5 s utilizando o equipamento floteste é necessária grande destreza e concentração por parte do operador, principalmente quando se está utilizando os três jarros de flotação simultaneamente, pois após a dosagem do agente alcalinizante ou acidificante (como já mencionado, é a partir deste momento que se começa a contar o tempo de mistura rápida), o suporte de dosagem de produtos químicos é retornado para sua posição inicial, injeta-se uma pequena quantidade de água destilada (com o auxílio de uma piceta) em cada recipiente de dosagem, e gira-se o suporte novamente para descarregar esta água e o restante dos produtos químicos nos jarros de flotação. Sendo assim, julgou-se mais conveniente adotar o tempo de 10 s, visto que as eficiências de remoção são praticamente as mesmas. Além disto, em se pensando numa unidade de mistura rápida real (mecanizada), é mais interessante construir-se duas câmaras de mistura rápida em série para se minimizar problemas de curtos-circuitos (procedimento este recomendado pelo Professor Luiz Di Bernardo nas disciplinas ministradas por ele na EESC/USP). Portanto, com o tempo de mistura rápida de 10 s pode-se construir duas câmaras com tempo de detenção de 5 s cada.

Não foi selecionado o gradiente de velocidade médio de 1200 s⁻¹, pois além de se observar uma leve tendência de obtenção dos melhores resultados para o gradiente de 1000 s⁻¹, numa unidade real (mecanizada) seriam menores os custos de aquisição e manutenção do equipamento com menor rotação.

5.9. Ensaio de coagulação, floculação e flotação visando adequar os parâmetros de floculação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm

Os resultados da adequação dos parâmetros de floculação são apresentados nas Tabelas 5.45 a 5.62, e representados graficamente nas Figuras 5.79 a 5.84.

Tabela 5.45. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\text{fl}} = 20 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).

T_{fl} (min)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,23	5,72	6,12	108	0,167	116
10	4,19	5,72	6,21	84	0,113	78
15	4,18	5,74	6,12	75	0,094	65
20	4,23	5,79	6,13	66	0,088	61
25	4,21	5,79	6,11	71	0,083	57
30	4,21	5,79	6,09	73	0,077	54

Tabela 5.46. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\text{fl}} = 20 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).

T_{fl} (min)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,23	5,72	6,12	101	0,157	109
10	4,19	5,72	6,21	70	0,101	70
15	4,18	5,74	6,12	64	0,077	54
20	4,23	5,79	6,13	51	0,072	50
25	4,21	5,79	6,11	58	0,065	45
30	4,21	5,79	6,09	56	0,058	40

Tabela 5.47. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{\text{fl}} = 20 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).

T_{fl} (min)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,23	5,72	6,12	85	0,115	80
10	4,19	5,72	6,21	58	0,076	53
15	4,18	5,74	6,12	49	0,058	40
20	4,23	5,79	6,13	40	0,057	40
25	4,21	5,79	6,11	40	0,042	30
30	4,21	5,79	6,09	41	0,044	30

Tabela 5.48. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_n = 25 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).

T_n (min)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,14	5,68	6,21	101	0,165	115
10	4,14	5,78	6,12	76	0,098	68
15	4,14	5,74	6,13	71	0,089	62
20	4,20	5,75	6,15	78	0,089	62
25	4,20	5,80	6,14	78	0,084	58
30	4,16	5,78	6,13	80	0,087	61

Tabela 5.49. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_n = 25 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).

T_n (min)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,14	5,68	6,21	89	0,154	107
10	4,14	5,78	6,12	61	0,083	57
15	4,14	5,74	6,13	59	0,073	50
20	4,20	5,75	6,15	63	0,069	48
25	4,20	5,80	6,14	63	0,067	47
30	4,16	5,78	6,13	64	0,072	50

Tabela 5.50. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_n = 25 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).

T_n (min)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,14	5,68	6,21	74	0,113	78
10	4,14	5,78	6,12	48	0,061	43
15	4,14	5,74	6,13	45	0,059	41
20	4,20	5,75	6,15	54	0,058	40
25	4,20	5,80	6,14	54	0,051	36
30	4,16	5,78	6,13	56	0,059	41

Tabela 5.51. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_n = 30 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).

T_n (min)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,17	5,79	6,19	99	0,136	95
10	4,14	5,74	6,20	86	0,110	76
15	4,18	5,72	6,19	83	0,102	71
20	4,17	5,72	6,19	83	0,096	67
25	4,16	5,76	6,16	76	0,085	59
30	4,13	5,68	6,14	80	0,091	63

Tabela 5.52. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{fl} = 30 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).

T_{fl} (min)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
5	4,17	5,79	6,19	87	0,132	92
10	4,14	5,74	6,20	66	0,085	59
15	4,18	5,72	6,19	65	0,078	54
20	4,17	5,72	6,19	60	0,063	43
25	4,16	5,76	6,16	63	0,070	49
30	4,13	5,68	6,14	65	0,072	50

Tabela 5.53. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{fl} = 30 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).

T_{fl} (min)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
5	4,17	5,79	6,19	66	0,101	70
10	4,14	5,74	6,20	45	0,053	36
15	4,18	5,72	6,19	48	0,058	40
20	4,17	5,72	6,19	42	0,045	31
25	4,16	5,76	6,16	41	0,044	30
30	4,13	5,68	6,14	47	0,048	33

Tabela 5.54. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{fl} = 40 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).

T_{fl} (min)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
5	4,14	5,73	6,13	95	0,121	84
10	4,13	5,60	6,11	80	0,100	69
15	4,14	5,71	6,13	77	0,107	75
20	4,15	5,60	6,12	78	0,088	61
25	4,14	5,66	6,12	95	0,103	71
30	4,13	5,68	6,09	82	0,103	71

Tabela 5.55. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{fl} = 40 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).

T_{fl} (min)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
5	4,14	5,73	6,13	78	0,113	78
10	4,13	5,60	6,11	61	0,078	54
15	4,14	5,71	6,13	58	0,079	55
20	4,15	5,60	6,12	63	0,067	47
25	4,14	5,66	6,12	77	0,088	61
30	4,13	5,68	6,09	66	0,083	57

Tabela 5.56. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{fl} = 40 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).

T_{fl} (min)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,14	5,73	6,13	59	0,077	54
10	4,13	5,60	6,11	37	0,048	33
15	4,14	5,71	6,13	37	0,059	41
20	4,15	5,60	6,12	39	0,045	31
25	4,14	5,66	6,12	58	0,060	42
30	4,13	5,68	6,09	46	0,066	46

Tabela 5.57. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{fl} = 60 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).

T_{fl} (min)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,13	5,69	6,13	94	0,122	85
10	4,18	5,72	6,20	95	0,108	75
15	4,13	5,77	6,21	90	0,104	72
20	4,15	5,71	6,20	89	0,097	68
25	4,14	5,79	6,19	97	0,106	74
30	4,17	5,74	6,16	94	0,095	66

Tabela 5.58. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{fl} = 60 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).

T_{fl} (min)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,13	5,69	6,13	76	0,101	70
10	4,18	5,72	6,20	77	0,092	64
15	4,13	5,77	6,21	78	0,084	58
20	4,15	5,71	6,20	77	0,082	57
25	4,14	5,79	6,19	87	0,100	69
30	4,17	5,74	6,16	74	0,077	54

Tabela 5.59. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{fl} = 60 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).

T_{fl} (min)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,13	5,69	6,13	48	0,066	46
10	4,18	5,72	6,20	46	0,056	39
15	4,13	5,77	6,21	37	0,042	30
20	4,15	5,71	6,20	45	0,048	33
25	4,14	5,79	6,19	58	0,063	43
30	4,17	5,74	6,16	45	0,046	32

Tabela 5.60. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{fl} = 90 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 15 \text{ cm/min}$).

T_n (min)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,14	5,71	6,09	98	0,127	89
10	4,13	5,68	6,12	90	0,100	69
15	4,15	5,72	6,15	96	0,096	67
20	4,21	5,69	6,14	90	0,095	66
25	4,16	5,66	6,10	95	0,093	64
30	4,14	5,78	6,11	95	0,094	65

Tabela 5.61. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{fl} = 90 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 10 \text{ cm/min}$).

T_n (min)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,14	5,71	6,09	77	0,102	71
10	4,13	5,68	6,12	75	0,086	60
15	4,15	5,72	6,15	79	0,084	58
20	4,21	5,69	6,14	76	0,079	55
25	4,16	5,66	6,10	75	0,070	49
30	4,14	5,78	6,11	76	0,072	50

Tabela 5.62. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes ($G_{fl} = 90 \text{ s}^{-1}$; $V_a = 5 \text{ cm/min}$).

T_n (min)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
5	4,14	5,71	6,09	42	0,058	40
10	4,13	5,68	6,12	38	0,046	32
15	4,15	5,72	6,15	35	0,037	26
20	4,21	5,69	6,14	41	0,041	29
25	4,16	5,66	6,10	38	0,037	26
30	4,14	5,78	6,11	42	0,037	26

Figura 5.79. Cor aparente remanescente em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Floculação para $V_a = 15$ cm/min.

Figura 5.80. Cor aparente remanescente em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Floculação para $V_a = 10$ cm/min.

Figura 5.81. Cor aparente remanescente em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Floculação para $V_a = 5$ cm/min.

Figura 5.82. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Floculação para $V_a = 15$ cm/min.

Figura 5.83. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Flocculação para $V_a = 10$ cm/min.

Figura 5.84. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função do Tempo e Gradiente de Velocidade Médio de Flocculação para $V_a = 5$ cm/min.

A análise dos resultados das Tabelas 5.45 a 5.62 e dos gráficos das Figuras 5.79 a 5.84 mostram que, para remoção de cor aparente o gradiente de velocidade médio de 20 s^{-1} e o tempo de floculação de 20 min foram os parâmetros de floculação que levaram às maiores eficiências de remoção tanto para a velocidade ascensional de 15 cm/min como para a de 10 cm/min. Para a menor velocidade ascensional estudada (5 cm/min), a maior remoção aconteceu para $G_{\Pi} = 90 \text{ s}^{-1}$ e $T_{\Pi} = 15 \text{ min}$, porém outras combinações destes parâmetros também conduziram a resultados muito semelhantes, como por exemplo $G_{\Pi} = 60 \text{ s}^{-1}$ e $T_{\Pi} = 15 \text{ min}$, $G_{\Pi} = 40 \text{ s}^{-1}$ e $T_{\Pi} = 10$ e 15 min, e mesmo $G_{\Pi} = 20 \text{ s}^{-1}$ e $T_{\Pi} = 20 \text{ min}$; estes últimos foram os parâmetros que levaram aos melhores resultados para as demais velocidades ascensionais estudadas. Entretanto, se forem analisadas em conjunto as três velocidades ascensionais, o par de valores $G_{\Pi} \times T_{\Pi}$ que conduziu aos melhores resultados foi 20 s^{-1} e 20 min pois, embora para $V_a = 5 \text{ cm/min}$ outros pares de valores de $G_{\Pi} \times T_{\Pi}$ tenham apresentado eficiências de remoção um pouco superiores, para as demais velocidades ascensionais a eficiência de remoção diminuiu bastante.

Assim, pode-se verificar que os resultados obtidos na presente pesquisa estão de acordo com os mencionados por outros autores (DOMBROSKI, 1996; GREGORY e ZABEL, 1990; REES et al., 1979; ZABEL, 1984), no que se refere ao tempo de floculação, visando a clarificação por flotação, pois estes pesquisadores também encontraram tempo de floculação de 20 min para água colorida.

Considerando-se o parâmetro de controle porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm, o gradiente de velocidade médio de 20 s^{-1} também foi o que levou aos melhores resultados mas, para o tempo de floculação de 30 min. Para a velocidade ascensional de 5 cm/min, o gradiente de velocidade médio de 90 s^{-1} e tempos de floculação entre 15 e 30 min, apresentou eficiências de remoção pouco superiores; entretanto, para as demais velocidades ascensionais, esta eficiência decaiu consideravelmente. Portanto, para a absorvância, o par de valores $G_{\Pi} \times T_{\Pi}$ que conduziu aos melhores resultados (analisando-se em conjunto as três velocidades ascensionais) foi o de 20 s^{-1} e 30 min.

O principal objetivo desta pesquisa é a remoção de cor de águas (ver item 3.5), por isso, os parâmetros de floculação selecionados são: $G_{\Pi} = 20 \text{ s}^{-1}$ e $T_{\Pi} = 20 \text{ min}$. Além disto, para atender ao padrão de potabilidade em vigor no Brasil, deve-se priorizar a remoção de cor, pois as medidas de absorvância não estão sequer previstas na Portaria 518 de 25 de março de 2004.

Analisando-se as Figuras 5.79 a 5.84 percebe-se, também, que o tempo de floculação de 5 min parece ter sido insuficiente para a água em questão, pois além deste tempo apresentar os piores resultados (ou estar na mesma ordem de grandeza dos piores resultados), constatou-se visualmente que os flocos ainda estavam em processo de formação, pois apresentavam tamanho reduzido. Também foi constatado visualmente que à medida que se diminuía o gradiente de velocidade médio e se aumentava o tempo de floculação ocorria aumento de flocos depositados no fundo do jarro de flotação, no entanto isto parece não ter influenciado a remoção de SHs por flotação pois, para os parâmetros medidos, o menor gradiente testado e o tempo de floculação de 20 min (e o tempo de 30 min para a absorvância) foram os que conduziram à melhores resultados.

Percebe-se, também, por meio destas figuras, com exceção para a velocidade ascensional de 5 cm/min e para o tempo de floculação de 5 min (o qual foi insuficiente), que os maiores gradientes de velocidade médios de floculação estudados (90 e 60 s^{-1}) foram os que levaram aos piores resultados, revelando que a água em questão requer valores mais baixos para este parâmetro de floculação e, como já discutido anteriormente, foi o gradiente de floculação mais baixo empregado nesta pesquisa (20 s^{-1}) que levou à maiores eficiências de remoção tanto para a cor aparente quanto para a absorvância.

Diferentemente do que foi constatado nesta pesquisa (na qual os maiores gradientes de velocidade médios conduziram à menores eficiências de remoção e os menores gradientes à maiores eficiências), Dombroski (1996) que também trabalhou com água de estudo preparada com água do poço artesiano da USP de São Carlos – à qual foi adicionado ácido húmico (*Aldrich*) para conferir cor (cor verdadeira entre 43 e 61 uH) e caulinita para conferir turbidez (entre 4,47 e 8 uT) – encontrou gradiente de velocidade médio ótimo para a floculação de 60 s^{-1} , enquanto os piores resultados recaíram sobre o menor gradiente estudado, que em sua pesquisa também foi de 20 s^{-1} . Patrizzi (2002) também trabalhou com água de estudo preparada com água do poço da USP de São Carlos à qual também foi adicionado ácido húmico (*Aldrich*) para conferir cor (cor aparente em torno de 120 uH), caulinita para conferir turbidez (em torno de 15 uT), além de ferro e manganês. Foram avaliados gradientes de velocidade médios de floculação variando entre 40 e 80 s^{-1} ; essa autora selecionou gradientes entre 60 e 80 s^{-1} (também para o tempo de floculação de 20 min), valores estes também mais elevados que o encontrado na presente pesquisa.

Uma possível explicação para essas diferenças, é o fato de nas pesquisas mencionadas acima, ter sido empregado outro equipamento de flotação no qual a mistura rápida é realizada no equipamento *jar test* tradicional e a água coagulada é, então, despejada nos jarros de floculação/flotação; esse procedimento possivelmente contribui para essas diferenças. Outra diferença entre os equipamentos se dá nos jarros, pois em seus trabalhos as autoras usaram jarro cilíndrico e equipamento de agitação do tipo paletas giratórias paralelas ao eixo vertical. No equipamento empregado na presente pesquisa o jarro é quadrado e os agitadores do tipo turbina de paletas planas (idêntico ao do *jar test*), o que provavelmente conduziu a essas diferenças. Além disso, o ponto de coleta no jarro de flotação nas pesquisas das autoras está situado a uma altura de 32,5 cm, enquanto que no equipamento empregado nesta pesquisa esta altura é de 12 cm; nos dois casos o referencial o fundo do jarro. Embora semelhantes, também existem algumas diferenças na água de estudo; na presente pesquisa empregou-se SHs extraídas de turfa, a água de estudo possuía cor verdadeira de 100 uH e a esta não foi adicionada caulinita. Por fim, nesta pesquisa foi empregado o reagente de Fenton como agente coagulante o qual além de promover a coagulação, oxida a matéria orgânica.

5.10. Ensaio de coagulação, floculação e flotação visando adequar os parâmetros de flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm

Neste item estão apresentados os resultados da influência dos parâmetros de flotação na eficiência de remoção de cor aparente e absorvância a 253,7 nm, sendo que, para isto, procurou-se adequar a quantidade de ar fornecido (R), o tempo de pressurização da câmara de saturação (T_{sat}), bem como a pressão na câmara de saturação (P).

5.10.1. Ensaio de coagulação, floculação e flotação visando adequar a quantidade de ar fornecido

Os resultados da adequação da quantidade de ar fornecido para a flotação (traduzido pela taxa de recirculação R) são apresentados nas Tabelas 5.63 a 5.65, e representados graficamente nas Figuras 5.85 e 5.86.

Tabela 5.63. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função da taxa de recirculação R ($V_a = 15$ cm/min).

R (%)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
5	4,15	5,65	6,09	91	0,099	69
10	4,15	5,62	6,10	71	0,083	58
15	4,18	5,64	6,11	66	0,077	54
20	4,14	5,70	6,14	69	0,078	54

Tabela 5.64. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função da taxa de recirculação R ($V_a = 10$ cm/min).

R (%)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
5	4,15	5,65	6,09	74	0,081	56
10	4,15	5,62	6,10	60	0,070	49
15	4,18	5,64	6,11	52	0,061	43
20	4,14	5,70	6,14	54	0,066	46

Tabela 5.65. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função da taxa de recirculação R ($V_a = 5$ cm/min).

R (%)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
5	4,15	5,65	6,09	55	0,060	41
10	4,15	5,62	6,10	50	0,053	37
15	4,18	5,64	6,11	42	0,044	30
20	4,14	5,70	6,14	42	0,050	35

Figura 5.85. Cor aparente remanescente em função da taxa de recirculação (R).

Figura 5.86. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função da taxa de recirculação (R).

Analisando-se os resultados das Tabelas 5.63 a 5.65 e os gráficos das Figuras 5.85 e 5.86 observa-se que, para todas as velocidades ascensionais estudadas, houve progressiva melhora nos resultados à medida que se aumentou a taxa de recirculação, fato este constatado até $R = 15\%$; a partir de então não foi observada melhora alguma ou as eficiências de remoção tiveram leve decréscimo. Esperava-se contínua melhora inclusive para a taxa de recirculação de 20% em função da maior quantidade de ar fornecido.

Observa-se, também, que as eficiências de remoção não apresentam diferenças muito acentuadas entre as taxas de recirculação de 10, 15 e 20%; entretanto se compararmos estas três taxas com a de 5% verifica-se que para esta última a diferença é mais acentuada. Assim, provavelmente a taxa de recirculação de 5% foi insuficiente para o tratamento da água em questão (nas condições em que foram realizados os experimentos); a remoção passou a ser satisfatória para a taxa de 10%, atingindo o ponto ótimo para a taxa de 15% (para a pressão de saturação de 400 kPa) quando, então, ficou estagnada ou apresentou leve decréscimo para a taxa de 20%.

Os resultados obtidos são bastante semelhantes aos encontrados nas pesquisas de Dombroski, 1996; Reali, 1991; e Santos, 1997, assim como discussão apresentada no item 3.6 da revisão da literatura.

Diante disto, a taxa de recirculação selecionada foi de $R = 15\%$.

5.10.2. Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando adequar o tempo de pressurização da câmara de saturação

Os resultados da adequação do tempo de pressurização da câmara de saturação (T_{sat}) são apresentados nas Tabelas 5.66 a 5.68, e representados graficamente nas Figuras 5.87 e 5.88.

Tabela 5.66. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do tempo de pressurização da câmara de saturação ($V_a = 15$ cm/min).

T_{sat} (min)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
3	4,22	5,71	6,10	73	0,087	61
8	4,18	5,73	6,10	66	0,076	53
15	4,23	5,71	6,11	67	0,076	53

Tabela 5.67. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do tempo de pressurização da câmara de saturação ($V_a = 10$ cm/min).

T_{sat} (min)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
3	4,22	5,71	6,10	58	0,066	46
8	4,18	5,73	6,10	52	0,063	43
15	4,23	5,71	6,11	56	0,065	45

Tabela 5.68. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do tempo de pressurização da câmara de saturação ($V_a = 5$ cm/min).

T_{sat} (min)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
3	4,22	5,71	6,10	42	0,048	33
8	4,18	5,73	6,10	41	0,046	32
15	4,23	5,71	6,11	44	0,046	32

Figura 5.87. Cor aparente remanescente em função do tempo de pressurização da câmara de saturação (T_{sat}).

Figura 5.88. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função do tempo de pressurização da câmara de saturação (T_{sat}).

Analisando-se os resultados das Tabelas 5.66 a 5.68 e os gráficos das Figuras 5.87 e 5.88 observa-se que, para todas as velocidades ascensionais estudadas, as maiores eficiências de remoção (tanto para cor como para absorvância) sempre aconteceram com o tempo de saturação de 8 min (para a pressão na câmara de saturação de 400 kPa).

Entretanto, as diferenças na eficiência de remoção entre este tempo e o de 15 min foram muito pequenas, ou inexistentes (mesma eficiência). O tempo de saturação de 3 min foi o que conduziu aos piores resultados, exceto para a remoção de cor aparente para a velocidade ascensional de 5 cm/min, no qual pode ter havido algum problema na coleta ou leitura do parâmetro em questão. As diferenças na eficiência de remoção entre o menor tempo de saturação, e os demais testados também não foram muito grandes.

Diante disto, pode-se inferir que o tempo de saturação de 3 min foi ligeiramente insuficiente, enquanto o tempo de 15 min não trouxe ganho algum para o processo; ao contrário, maiores tempos de saturação significam maiores dimensões da câmara de saturação (para mesma taxa de aplicação superficial na câmara de saturação) em uma instalação em escoamento contínuo. Assim, foi selecionado o tempo de pressurização da câmara de saturação de $T_{\text{sat}} = 8 \text{ min}$.

Comparando-se o tempo de saturação de 3 min (que parece ter sido insuficiente) com o de 8 min (tempo ótimo), percebe-se que as diferenças nas eficiências de remoção foram mais acentuadas para as maiores velocidades ascensionais (15 e 10 cm/min). Uma possível explicação para isto é que para o tempo de saturação de 3 min não se atingiu a capacidade máxima de dissolução de ar na água (condições nas quais foram realizados os ensaios); assim a água saturada para este tempo apresentou menor concentração de ar dissolvido (passível de ser liberado por ocasião da depressurização) que a saturada pelo tempo de 8 min e, conseqüentemente, menor número de microbolhas foram formadas no jarro de flotação conduzindo à menores eficiências de remoção. Contudo, para a menor velocidade ascensional, tem-se maior tempo de flotação, que aumenta a probabilidade de choques entre as microbolhas formadas e os flocos, o que compensou o menor número de microbolhas formadas no jarro de flotação para o tempo de saturação de 3 min. Se esta hipótese levantada estiver correta, em se pensando numa unidade de flotação de escoamento contínuo, se for desejado o emprego de taxas de aplicação superficiais mais elevadas, deve-se saturar a água pelo tempo necessário (deve-se definir corretamente a taxa de aplicação superficial na câmara de saturação) para não haver prejuízo da qualidade do efluente. Entretanto, para este tipo de análise deve-se proceder a ensaios específicos e mais detalhados, não só em equipamento de bancada, mas também em instalação de escoamento contínuo, não sendo o escopo da presente pesquisa.

5.10.3. Ensaios de coagulação, floculação e flotação visando adequar a pressão na câmara de saturação

Os resultados da adequação da pressão na câmara de saturação (P) são apresentados nas Tabelas 5.69 a 5.71, e representados graficamente nas Figuras 5.89 e 5.90.

Tabela 5.69. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função da pressão na câmara de saturação ($V_a = 15$ cm/min).

P (kPa)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
300	4,18	5,76	6,13	85	0,100	69
400	4,18	5,73	6,12	66	0,076	53
500	4,16	5,68	6,15	71	0,085	59

Tabela 5.70. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função da pressão na câmara de saturação ($V_a = 10$ cm/min).

P (kPa)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
300	4,18	5,76	6,13	63	0,075	52
400	4,18	5,73	6,12	52	0,063	43
500	4,16	5,68	6,15	59	0,068	47

Tabela 5.71. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função da pressão na câmara de saturação ($V_a = 5$ cm/min).

P (kPa)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
300	4,18	5,76	6,13	45	0,055	38
400	4,18	5,73	6,12	41	0,053	36
500	4,16	5,68	6,15	48	0,055	38

Figura 5.89. Cor aparente remanescente em função da pressão na câmara de saturação (P).

Figura 5.90. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm [(A/A₀)*100] em função da pressão na câmara de saturação (P).

Analisando-se os resultados das Tabelas 5.69 a 5.71 e os gráficos das Figuras 5.89 e 5.90 observa-se que as maiores eficiências de remoção ocorreram sempre para a pressão de 400 kPa. Por outro lado, os piores resultados se deram para a menor pressão

estudada (300 kPa), com exceção na remoção de cor para a velocidade ascensional de 5 cm/min.

Diante destes resultados e analisando-se o gráfico da Figura 3.17 do item 3.6, pode-se concluir que a pressão de saturação de 300 kPa foi insuficiente pois, para esta pressão, há menor concentração de ar dissolvido na água (passível de ser liberado por ocasião da despressurização) e, com isto, formou-se menor número de microbolhas no jarro de flotação, o que levou à eficiências mais baixas.

Por outro lado, ainda analisando-se o gráfico da Figura 3.17 do item 3.6, para a pressão de saturação de 500 kPa, há maior concentração de ar dissolvido na água, o que levou à maior quantidade de ar fornecido para a flotação e, analogamente ao observado no item 5.10.1, um aumento na quantidade de ar fornecido não implica em melhor desempenho da flotação. Portanto, os resultados obtidos para a pressão de saturação de 500 kPa estão de acordo com os resultados obtidos para a taxa de recirculação de 20% (apresentados no item 5.10.1).

Os piores resultados foram obtidos para a pressão de saturação de 300 kPa, pois além dos fatores já mencionados, para esta pressão o diâmetro médio das microbolhas formadas é pouco maior, como pode ser observado nas Figuras 3.18 e 3.19 do item 3.6. Reali (1984) comenta que o diâmetro médio das microbolhas de 40 μm é o mais apropriado para a flotação de águas; assim, pode-se inferir que houve aumento no diâmetro médio das microbolhas para a pressão de 300 kPa o que, provavelmente, contribuiu para a redução na eficiência de remoção dos parâmetros medidos. Entretanto, aqui foram tecidas algumas suposições baseadas nas informações disponíveis, sendo que mais uma vez recomenda-se a realização de uma pesquisa direcionada a este tema, para obtenção de resultados mais confiáveis, o que não foi o objetivo da presente pesquisa.

Portanto, em função do exposto acima, a pressão na câmara de saturação selecionada é $P = 400 \text{ kPa}$.

5.11. Ensaio de filtração em areia após a flotação

A seguir encontram-se os resultados dos oito ensaios de filtração em areia após a flotação, dois deles para cada uma das 4 águas de estudo. As dosagens de produtos químicos empregadas correspondem às dosagens do ponto selecionado nos diagramas de coagulação do item 5.5, para cada água de estudo.

Tabela 5.72. Resultados dos ensaios de filtração em areia após flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm e para a água de estudo contendo a fração das SHs com massa molecular entre 0,45 μm e > 100 kDa.

Tipo de Areia	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	pH _{filtr}	Cor Ap. rem. após flotação (uH)		Abs rem. a 253,7 nm após flotação (cm ⁻¹)		% rem. Abs* após flotação - (A/A ₀)*100		Cor Ap. rem. após filtração (uH)	Abs rem. a 253,7 nm após filtração (cm ⁻¹)	% rem. Abs após filtração - (A/A ₀)*100	Turbidez após filtração (uT)	COT após filtração (mg/L)	Fe total residual após filtração (mg/L)
					15cm/min	5cm/min	15cm/min	5cm/min	15cm/min	5cm/min						
Ensaio 1** – Água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm com 15 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O; 5,5 mg/L de H ₂ O ₂ ; e 4,5 mg/L NaOH																
1	4,29	5,88	6,39	6,50	69	36	0,106	0,064	70	42	< 1	0,007	5	0,28	0,770	< 0,005
2	4,32	5,86	6,40	6,54	51	28	0,083	0,053	55	35	< 1	0,009	6	0,28	0,667	< 0,005
3	4,34	5,81	6,35	6,52	61	37	0,098	0,065	64	43	1	0,011	7	0,29	0,398	< 0,005
Ensaio 2 – Água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm com 15 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O; 5,5 mg/L de H ₂ O ₂ ; e 4,5 mg/L NaOH																
1	4,28	5,89	6,40	6,48	56	32	0,085	0,058	56	38	< 1	0,006	4	0,36	0,689	< 0,005
2	4,30	5,90	6,41	6,50	63	32	0,089	0,057	59	38	< 1	0,006	4	0,38	0,592	< 0,005
3	4,31	5,87	6,41	6,50	51	34	0,084	0,060	55	39	1	0,007	5	0,40	0,376	< 0,005
Ensaio 3 – Água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 µm e > 100 kDa com 7,5 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O; 2,75 mg/L de H ₂ O ₂ ; e 3,0 mg/L NaOH																
1	4,75	5,87	6,28	6,51	67	37	0,077	0,042	56	31	< 1	0,003	2	0,38	0,517	< 0,005
2	4,68	6,06	6,30	6,57	64	34	0,065	0,046	47	33	< 1	0,006	4	0,32	0,362	< 0,005
3	4,67	5,98	6,27	6,55	74	41	0,089	0,049	65	36	< 1	0,008	6	0,33	0,393	< 0,005
Ensaio 4 – Água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 µm e > 100 kDa com 7,5 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O; 2,75 mg/L de H ₂ O ₂ ; e 3,0 mg/L NaOH																
1	4,75	5,88	6,22	6,51	47	32	0,059	0,048	43	35	< 1	0,004	3	0,28	0,696	< 0,005
2	4,71	5,97	6,34	6,50	54	35	0,065	0,049	47	36	< 1	0,007	5	0,31	0,403	< 0,005
3	4,72	6,02	6,34	6,55	73	37	0,082	0,046	60	33	< 1	0,007	5	0,30	0,329	< 0,005

* Abs – Absorvância a 253,7 nm (cm⁻¹);

** Residual de peróxido de hidrogênio para o ensaio 1 para os três tipos de areia foi igual a 1,81 mg/L.

Tabela 5.73. Resultados dos ensaios de filtração em areia após flotação para a água de estudo contendo as frações das SHs com massas moleculares entre 100 e 30 kDa e menor que 30 kDa.

					Cor Ap. rem. após flotação (uH)		Abs rem. a 253,7 nm após flotação (cm ⁻¹)		% rem. Abs* após flotação - (A/A ₀)*100		Cor Ap. rem. após filtração (uH)	Abs rem. a 253,7 nm após filtração (cm ⁻¹)	% rem. Abs após filtração - (A/A ₀)*100	Turbidez após filtração (uT)	COT após filtração (mg/L)	Fe total residual após filtração (mg/L)
Tipo de Areia	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	pH _{filtr}	15cm/min	5cm/min	15cm/min	5cm/min	15cm/min	5cm/min						
Ensaio 5 – Água de estudo contendo a fração das SHs com massa molecular entre 100 e 30 kDa com 20 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O; 7,3 mg/L de H ₂ O ₂ ; e 6,0 mg/L de NaOH																
1	3,85	5,81	5,99	6,16	64	34	0,079	0,051	50	32	2	0,006	3	0,36	0,824	< 0,005
2	3,77	5,81	5,85	6,24	64	32	0,078	0,048	49	30	2	0,004	3	0,41	0,589	< 0,005
3	3,80	5,66	5,93	6,16	71	36	0,085	0,054	53	34	3	0,006	3	0,41	0,533	< 0,005
Ensaio 6 – Água de estudo contendo a fração das SHs com massa molecular entre 100 e 30 kDa com 20 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O; 7,3 mg/L de H ₂ O ₂ ; e 6,0 mg/L de NaOH																
1	3,75	5,75	6,05	6,10	60	32	0,070	0,049	44	31	2	0,002	1	0,49	0,600	< 0,005
2	3,81	5,75	6,12	6,18	64	31	0,086	0,048	54	30	2	0,002	1	0,45	0,599	< 0,005
3	3,80	5,60	5,85	5,94	60	32	0,078	0,046	49	29	3	0,004	3	0,44	0,586	< 0,005
Ensaio 7** – Água de estudo contendo a fração das SHs com massa molecular menor que 30 kDa com 40 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O; 14,7 mg/L de H ₂ O ₂ ; e 12,0 mg/L de NaOH																
1	3,64	5,70	5,87	5,87	124	48	0,160	0,079	59	29	2	0,011	4	0,52	0,897	< 0,005
2	3,65	5,76	5,92	6,02	130	41	0,092	0,068	34	25	2	0,012	5	0,60	0,895	< 0,005
3	3,65	5,70	5,86	5,91	114	49	0,160	0,082	59	30	3	0,016	6	0,55	0,850	< 0,005
Ensaio 8 – Água de estudo contendo a fração das SHs com massa molecular menor que 30 kDa com 40 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O; 14,7 mg/L de H ₂ O ₂ ; e 12,0 mg/L de NaOH																
	3,74	5,83	5,90	6,03	140	46	0,132	0,083	49	31	2	0,010	4	0,44	0,895	< 0,005
	3,67	5,89	6,00	6,02	142	41	0,202	0,067	75	25	2	0,015	5	0,42	0,967	< 0,005
	3,70	5,89	6,08	6,08	135	49	0,187	0,078	69	29	3	0,016	6	0,48	0,915	< 0,005

* Abs – Absorvância a 253,7 nm (cm⁻¹).

** Residual de peróxido de hidrogênio para o ensaio 7 para os três tipos de areia foi igual a 3,81 mg/L.

Nos ensaios cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 5.72 e 5.73, não foi coletado o subnadante para a velocidade ascensional de 10 cm/min, pois se temia que com a coleta para as três velocidades ascensionais (15, 10 e 5 cm/min) pudesse não ser suficiente o volume para a coleta da água filtrada, que requereu volume maior devido às medidas de COT, ferro total residual e residual de peróxido de hidrogênio (este último somente para os ensaios 1 e 7).

Analisando-se as Tabelas 5.72 e 5.73 constata-se, nos oito ensaios para as três areias com diferentes granulometrias, que a cor aparente, a turbidez e a concentração total de ferro remanescentes após filtração foram sempre menores ou iguais a 3 uH, 0,49 uT (exceto para o ensaio 7 onde foi $\leq 0,60$) e 0,005 mg/L (abaixo do limite de detecção do equipamento para todas as amostras), respectivamente. A Portaria 518 do Ministério da Saúde (de 25 de março de 2004) estipula como valor máximo permitido para a cor aparente 15 uH e como valor máximo permitido após a filtração rápida (tratamento em ciclo completo ou filtração direta) para a turbidez 1 uT e recomenda como meta a obtenção de efluente filtrado com valores de turbidez inferiores a 0,5 uT. O valor máximo permitido para a concentração de ferro total residual é 0,3 mg/L. Assim, o tratamento em ciclo completo com o reagente de Fenton empregado como agente coagulante, para as 4 águas de estudo, atende ao padrão de potabilidade vigente em nosso país (em relação a estes parâmetros medidos).

Os valores de cor aparente, absorvância a 253,7 nm e turbidez remanescentes estão todos muito próximos uns dos outros para os três tipos de areia. Curiosamente, os maiores valores de COT foram obtidos para a areia do Tipo 1, de menor granulometria (exceto para o ensaio 8).

Assim, a areia do Tipo 3 parece ser a mais apropriada para o tratamento da água contendo as diferentes frações de SHs pois, além de conduzir aos melhores resultados, por possuir a maior granulometria entre as areias testadas, em uma instalação real isto significaria menor perda de carga, conduzindo a maiores carreiras de filtração. Entretanto para decidir qual tipo de areia (faixa granulométrica) empregar em uma instalação real recomenda-se realizar ensaios em instalação piloto, pois como a areia do Tipo 3 possui a maior granulometria deve-se atentar para a ocorrência do fenômeno do transpasse. Além disto, em uma instalação piloto, além da qualidade do efluente, também é possível avaliar a hidráulica da filtração bem como os demais parâmetros de projeto e, somente então escolher qual é a faixa granulométrica mais apropriada para o tratamento da água em questão, entretanto este não foi o escopo da presente pesquisa.

De acordo com a AWWA (1999^a) a concentração dos subprodutos da desinfecção depende de vários fatores, sendo os mais importantes o nível de COT ou de UV-254 e o tipo e concentração do desinfetante. A concentração dos subprodutos da desinfecção com cloro geralmente são maiores em águas de superfície do que em águas subterrâneas pelo fato do nível de COT geralmente ser maior em águas de superfície. Uma das maneiras de minimizar a formação destes subprodutos é limitar a concentração de COT na água tratada; para se ter uma condição considerada segura segundo AWWA (1999^b) a concentração de COT (na água filtrada) deve ser menor que 2,0 mg/L. Assim, nesta pesquisa a concentração de COT da água filtrada pode ser considerada baixa (sempre < 1,0 mg/L), principalmente para a areia do Tipo 3 (para a qual se obtiveram concentrações ainda mais baixas), indicando que a formação dos indesejáveis subprodutos da desinfecção seriam insignificantes. Além disto, a concentração de COT na água filtrada é menor que a da água do poço artesiano da USP, proveniente do aquífero Guarani, que como se pode visto na Tabela 5.1 é igual a 0,966 mg/L.

O residual de peróxido de hidrogênio na água filtrada não foi elevado, mesmo para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa, a qual requereu a maior dosagem deste produto. Liu et al. (2003) consideram como elevada concentração de H₂O₂ igual a 100 mg/L e, como baixa, concentração de 10 mg/L. Portanto, o residual de peróxido de hidrogênio encontrado (de 1,81 a 3,81 mg/L) nesta pesquisa pode ser considerado baixo. Mesmo assim, este residual seria eliminado em uma estação de tratamento de água por ocasião da desinfecção com cloro pois, como o cloro livre oxida o peróxido de hidrogênio este desapareceria da fase líquida caso fosse dosada quantidade maior do que a requerida na estequiometria da reação representada pela eq.(5.2). Liu et al. (2003) calcularam ser 2,09 mg/L a dosagem estequiométrica necessária para o hipoclorito de sódio eliminar uma concentração de 1 mg/L de H₂O₂, dosagem essa confirmada em investigação experimental. Esses autores também mencionaram a necessidade de eliminar o residual de H₂O₂ porque ele influencia na medida do residual de cloro livre na água a ser distribuída empregando o método DPD da Hach, podendo levar a falsos resultados.

Diante do exposto, o emprego do reagente de Fenton em uma estação de tratamento de água é extremamente benéfico pois, com este produto, não há possibilidade da formação dos subprodutos halogenados oriundos da pré-oxidação.

Além disto, com o mesmo produto químico (reagente de Fenton) é possível se ter a pré-oxidação e a coagulação e, conforme observado, o tratamento em ciclo completo com o reagente de fenton como coagulante levou à concentrações de COT bastante reduzidas na água filtrada. Portanto, o reagente de Fenton parece ser uma alternativa extremamente interessante para o tratamento de água com elevada concentração de compostos orgânicos.

5.12. Verificação da metodologia para emprego do reagente de Fenton como agente coagulante

A seguir encontram-se os resultados referentes a verificação da metodologia para emprego do reagente de Fenton como agente coagulante para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm . Primeiramente, nas Tabelas 5.74 a 5.76 e nas Figuras 5.91 e 5.92, estão apresentados os resultados do efeito do aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio na eficiência de remoção de cor aparente e absorvância a 253,7 nm .

Tabela 5.74. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do aumento da dosagem de H_2O_2 para $V_a = 15 \text{ cm/min}$.

Dose H_2O_2		pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{not}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
esteq	mg/L						
1x	1,84	4,35	5,75	6,37	61	0,091	63
2x	3,67	4,25	5,80	6,41	66	0,091	63
3x	5,50	4,25	5,75	6,40	66	0,088	61
4x	7,34	4,22	5,67	6,34	71	0,113	78
5x	9,18	4,21	5,91	6,52	66	0,085	59
6x	11,01	4,21	5,81	6,46	67	0,106	74
7x	12,85	4,23	5,85	6,50	73	0,095	66
8x	14,68	4,23	5,79	6,43	68	0,094	65
9x	16,52	4,25	5,74	6,32	69	0,096	67
10x	18,35	4,20	5,82	6,36	66	0,085	59
15x	27,53	4,20	5,85	6,40	67	0,095	66
20x	36,70	4,18	5,75	6,37	64	0,094	65

Tabela 5.75. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do aumento da dosagem de H_2O_2 para $V_a = 10$ cm/min.

Dose H_2O_2		pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
esteq	mg/L						
1x	1,84	4,35	5,75	6,37	48	0,076	53
2x	3,67	4,25	5,80	6,41	49	0,075	52
3x	5,50	4,25	5,75	6,40	51	0,074	51
4x	7,34	4,22	5,67	6,34	60	0,096	67
5x	9,18	4,21	5,91	6,52	54	0,074	51
6x	11,01	4,21	5,81	6,46	54	0,089	62
7x	12,85	4,23	5,85	6,50	59	0,074	51
8x	14,68	4,23	5,79	6,43	57	0,077	54
9x	16,52	4,25	5,74	6,32	58	0,086	60
10x	18,35	4,20	5,82	6,36	55	0,078	54
15x	27,53	4,20	5,85	6,40	50	0,078	54
20x	36,70	4,18	5,75	6,37	55	0,085	59

Tabela 5.76. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do aumento da dosagem de H_2O_2 para $V_a = 5$ cm/min.

Dose H_2O_2		pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
esteq	mg/L						
1x	1,84	4,35	5,75	6,37	37	0,060	42
2x	3,67	4,25	5,80	6,41	37	0,059	41
3x	5,50	4,25	5,75	6,40	39	0,057	40
4x	7,34	4,22	5,67	6,34	48	0,079	55
5x	9,18	4,21	5,91	6,52	37	0,055	38
6x	11,01	4,21	5,81	6,46	40	0,075	52
7x	12,85	4,23	5,85	6,50	40	0,058	40
8x	14,68	4,23	5,79	6,43	42	0,066	46
9x	16,52	4,25	5,74	6,32	49	0,069	48
10x	18,35	4,20	5,82	6,36	42	0,066	46
15x	27,53	4,20	5,85	6,40	39	0,065	45
20x	36,70	4,18	5,75	6,37	44	0,075	52

Figura 5.91. Efeito do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 15 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 4,5 mg/L de NaOH.

Figura 5.92. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função do aumento da dosagem de H_2O_2 para dosagem de 15 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 4,5 mg/L de NaOH.

Analisando-se as Tabelas 5.74 a 5.76 e as Figuras 5.91 e 5.92 verifica-se que as dosagens de peróxido de hidrogênio testadas não promoveram variações significativas na remoção dos parâmetros medidos, com exceção das variações inerentes à uma investigação experimental. Observa-se, contudo, tendência de obtenção dos melhores resultados para as dosagens mais baixas, principalmente para a dosagem de 1x (1 vez o requerido na estequiometria da reação do reagente de Fenton), diferentemente do que foi observado anteriormente (item 5.3), onde se teve indícios de que esta dosagem fosse insuficiente. Entretanto, durante a realização dos ensaios cujos resultados estão apresentados no item 5.3 o jarro 1, onde foi aplicada a dosagem de 1x, estava com problemas (que posteriormente foram corrigidos) o que provavelmente comprometeu a análise dos resultados conduzindo a interpretações errôneas.

No item 5.3 observou-se aumento da cor aparente remanescente à medida que se aumentava a dosagem de H_2O_2 , comportamento este que não está evidente nas Figuras 5.91 e 5.92, embora seja possível inferir que os melhores resultados se deram para as dosagens mais baixas. Entretanto, no item 5.3 observou-se que dosagens entre 3x e 9x conduziam a resultados similares, sendo que a piora na remoção de cor aparente era mais pronunciada para dosagens mais elevadas. Uma possível explicação para isto, é que agora se trabalhou com dosagens bem mais baixas de sulfato ferroso, sendo, portanto menor a concentração de ferro dissolvido na água flotada, que também acaba conferindo cor à mesma. Além disto, curiosamente, observa-se que dosagens de até aproximadamente 9x nas Tabelas 5.9, 5.13 e 5.17 equivalem, em mg/L, à dosagem máxima (20x) testada agora no item 5.12, sendo esta de 36,7 mg/L. Assim, pode-se inferir que para dosagens de até aproximadamente 40 mg/L de H_2O_2 (e no mínimo 1x) as eficiências de remoção dos parâmetros medidos não sofreram variações significativas (para dosagens de sulfato ferroso menores ou iguais a 45 mg/L, para a água de estudo em questão e nas condições nas quais foram realizados os ensaios).

Lau et al. (2001) também avaliaram a influência do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de COT (carbono orgânico total) para dosagem de Fe^{+2} de 300 mg/L e dosagens de H_2O_2 variando entre 100 e 1000 mg/L (aproximadamente 0,5x e 5,5x), e observaram eficiências de remoção semelhantes para dosagens de H_2O_2 a partir de 300 mg/L (~ 1,6x). Assim, os resultados obtidos por estes autores (mesmo sabendo que se tratam de efluentes distintos) estão de acordo com os obtidos nesta pesquisa. Lau et al. (2001) comentam que o aumento na dosagem de H_2O_2 não implicou

em aumento na remoção de COT, pois o H_2O_2 em altas concentrações pode ter se combinado com $OH^\bullet$ de acordo com a eq.(5.3) (WALLING, 1975).

Kang et al. (2002) também estudaram a influência do aumento da dosagem de H_2O_2 na eficiência de remoção de cor para dosagem de Fe^{+2} de 50 mg/L e dosagens de H_2O_2 variando entre 0 e 100 mg/L, e observaram eficiências de remoção semelhantes para dosagens de H_2O_2 a partir de 5 mg/L ($\sim 0,16x$). Um ponto importante que merece ser destacado é que estes autores obtiveram eficiências de remoção similares para dosagens de peróxido de hidrogênio inferiores ao requerido na estequiometria da reação do reagente de Fenton ($0,16x$) tratando efluente de indústria têxtil. Recomenda, então, a realização de ensaios com dosagens inferiores a $1x$ em águas de abastecimento contendo substâncias húmicas para se avaliar se o mesmo comportamento é observado, pois assim seria possível diminuir a dosagem deste produto e, conseqüentemente, o custo de produção.

Com os dados disponíveis e pensando em uma estação de tratamento de água, parece ser mais conveniente adotar-se a dosagem de $3x$ pois, caso os operadores errem na dosagem deste produto, seja por dosar um pouco a menos, ou um pouco a mais, não acarretará quedas de eficiência. Além disto, o peróxido de hidrogênio se decompõe com o tempo, principalmente em presença da luz e à temperaturas elevadas e, como nas estações de tratamento geralmente as compras de produtos químicos são mensais e as condições de armazenamento nem sempre são as mais apropriadas, uma pequena decomposição não acarretaria prejuízos à qualidade do efluente.

A seguir estão apresentados os resultados referentes à seqüência de adição dos produtos químicos, sendo, conforme mencionado, denominada ordem normal de adição, a dosagem do sulfato ferroso seguido do peróxido de hidrogênio, de ordem inversa, o peróxido de hidrogênio seguido do sulfato ferroso ou, ainda, a adição simultânea desses produtos químicos.

Tabela 5.77. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH para $V_a = 15$ cm/min. Normal: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 ; Inversa: H_2O_2 seguido do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Ordem de adição	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
normal	4,23	5,82	6,36	68	0,095	66
inversa	4,26	5,74	6,31	69	0,095	66
simultânea	4,24	5,75	6,30	73	0,105	73

Tabela 5.78. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH para $V_a = 10$ cm/min.

Ordem de adição	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
normal	4,23	5,82	6,36	57	0,083	57
inversa	4,26	5,74	6,31	55	0,080	56
simultânea	4,24	5,75	6,30	59	0,086	60

Tabela 5.79. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH para $V_a = 5$ cm/min.

Ordem de adição	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
normal	4,23	5,82	6,36	39	0,057	40
inversa	4,26	5,74	6,31	45	0,070	49
simultânea	4,24	5,75	6,30	45	0,070	49

Figura 5.93. Efeito da seqüência de adição dos produtos químicos na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH.

Figura 5.94. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0)*100]$ em função da seqüência de adição dos produtos químicos para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH. Normal: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seguido do H_2O_2 ; Inversa: H_2O_2 seguido do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Analisando-se as Tabelas 5.77 a 5.79 e as Figuras 5.93 e 5.94 observa-se mais uma vez diferença pouco significativa variando-se a seqüência de adição dos produtos químicos; a ordem normal de adição foi a que levou aos melhores resultados, sendo que estes estão de acordo com os encontrados no item 5.3.

Pala e Erden (2004) trataram chorume empregando o reagente de Fenton e utilizaram a seguinte seqüência: ajuste do pH com ácido para aproximadamente 3; adição de sulfato ferroso; adição do peróxido de hidrogênio; tempo de oxidação de 30 min a 20° C; sedimentação por 15 min; coleta do sobrenadante e adição de soda cáustica para ajuste do pH para 11; mistura lenta por 20 min a 30 rpm; sedimentação por 4 h. Percebe-se que estes autores empregaram a mesma seqüência de adição de produtos químicos que foi empregada nesta pesquisa.

Por fim as Tabelas 5.80 a 5.82 e as Figuras 5.95 e 5.96 trazem os resultados da influência do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente e absorvância a 253,7 nm.

Tabela 5.80. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do tempo de oxidação para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH para $V_a = 15$ cm/min.

Tempo de oxidação (min)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
1,5	4,29	5,68	6,18	63	0,082	57
3	4,31	5,76	6,23	69	0,089	62
5	4,36	6,11	6,46	83	0,108	75
7,5	4,33	6,14	6,46	94	0,119	82
10	4,33	6,37	6,46	103	0,135	94
15	4,37	6,43	6,63	103	0,138	95

Tabela 5.81. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do tempo de oxidação para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH para $V_a = 10$ cm/min.

Tempo de oxidação (min)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
1,5	4,29	5,68	6,18	50	0,075	52
3	4,31	5,76	6,23	58	0,076	53
5	4,36	6,11	6,46	66	0,083	57
7,5	4,33	6,14	6,46	73	0,092	64
10	4,33	6,37	6,46	84	0,107	75
15	4,37	6,43	6,63	84	0,120	83

Tabela 5.82. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes em função do tempo de oxidação para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH para $V_a = 5$ cm/min.

Tempo de oxidação (min)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	%Absorvância (A/A_0)*100
1,5	4,29	5,68	6,18	39	0,057	40
3	4,31	5,76	6,23	44	0,059	41
5	4,36	6,11	6,46	54	0,065	45
7,5	4,33	6,14	6,46	57	0,072	50
10	4,33	6,37	6,46	67	0,086	60
15	4,37	6,43	6,63	68	0,097	68

Figura 5.95. Efeito do tempo de oxidação na eficiência de remoção de cor aparente para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH.

Figura 5.96. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função do tempo de oxidação para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH.

Por meio da análise das Tabelas 5.80 a 5.82 e das Figuras 5.95 e 5.96 percebe-se, claramente, (assim como observado anteriormente) aumento da cor aparente e da absorvância a 253,7 nm remanescentes, à medida que se aumenta o tempo de oxidação; esse comportamento foi observado para as três velocidades ascensionais estudadas. Percebe-se também, nestas figuras, que os menores valores obtidos para os parâmetros medidos se deram no menor tempo de oxidação (1 min e 30 s). Portanto estes resultados estão de acordo com os encontrados no item 5.3.

Aqui também se observou (visualmente) diminuição no tamanho dos flocos com o aumento do tempo de oxidação, principalmente para os maiores tempos de oxidação.

Verifica-se nas Tabelas 5.80 a 5.82 aumento do pH de coagulação à medida que se aumentou o tempo de oxidação; isto provavelmente também contribuiu para a queda de eficiência observada. Comportamento semelhante pode ser observado na Tabela 5.11. Entretanto, na Tabela 5.15 os valores do pH de coagulação estão todos próximos (comparando-se por dosagem de H_2O_2) e, ainda assim observou-se aumento da cor com o aumento do tempo de oxidação. Portanto, o aumento no valor do pH de coagulação observado deve ter contribuído para a queda de eficiência, embora não tenha sido o parâmetro determinante.

Diferentemente do que foi observado nesta pesquisa, Kang et al. (2002) variaram o tempo de oxidação entre 1 e 30 min e não observaram qualquer alteração na eficiência de remoção de cor e COD; a diferença observada entre essas pesquisas, provavelmente é devida ao fato de os efluentes empregados possuírem origem distinta. O ponto positivo destas observações é não ter sido necessário o emprego de altos tempos de oxidação (para a remoção destes parâmetros) com o reagente de Fenton; assim em uma ETA a unidade de oxidação poderia apresentar dimensão reduzida ou, então, ser realizada em linha.

Como análise final, pode-se concluir que a metodologia para emprego do reagente de Fenton como agente coagulante, definida no item 5.3, segue o mesmo comportamento para o ponto selecionado nos diagramas de coagulação (para o qual foram feitas as otimizações) e para as SHs húmicas contidas no novo galão. Então, esta metodologia foi validada.

Entretanto, para se empregar o reagente de Fenton em uma ETA recomenda-se a realização de ensaios de tratabilidade não só para avaliar a viabilidade do emprego do reagente de Fenton como agente coagulante, mas também para definir a metodologia mais adequada para seu emprego como agente oxidante e coagulante para cada água

bruta em questão. Portanto, neste trabalho foi proposta uma metodologia que servirá de base para trabalhos futuros.

5.13. Avaliação da contribuição de cada produto químico na eficiência de remoção global

As Tabelas 5.83 a 5.85 trazem os resultados referentes à contribuição de cada produto químico na remoção dos parâmetros medidos para cada uma das três condições estudadas; aplicação somente do H_2O_2 , somente do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e, no último jarro, destes dois produtos químicos em conjunto.

Tabela 5.83. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação do efeito de cada produto químico na remoção dos parâmetros em questão para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH (este último nos três jarros) para $V_a = 15$ cm/min.

Produto químico	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
H ₂ O ₂	5,44	8,40	7,96	88	0,146	102
FeSO ₄ ·7H ₂ O	-	6,00	6,28	120	0,331	230
Fenton	4,00	6,01	6,41	71	0,095	66

Tabela 5.84. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação do efeito de cada produto químico na remoção dos parâmetros em questão para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH (este último nos três jarros) para $V_a = 10$ cm/min.

Produto químico	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
H ₂ O ₂	5,44	8,40	7,96	88	0,146	102
FeSO ₄ ·7H ₂ O	-	6,00	6,28	120	0,331	230
Fenton	4,00	6,01	6,41	58	0,077	54

Tabela 5.85. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação do efeito de cada produto químico na remoção dos parâmetros em questão para dosagem de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,5 mg/L de H_2O_2 e 4,5 mg/L de NaOH (este último nos três jarros) para $V_a = 5$ cm/min.

Produto químico	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	%Absorvância (A/A ₀)*100
H ₂ O ₂	5,44	8,40	7,96	88	0,146	102
FeSO ₄ ·7H ₂ O	-	6,00	6,28	120	0,331	230
Fenton	4,00	6,01	6,41	39	0,061	43

No primeiro jarro, no qual foi dosado apenas peróxido de hidrogênio, como era esperado, não foi observada formação de flocos; entretanto no segundo jarro onde se dosou apenas sulfato ferroso também não foi observada formação de flocos; foi a partir deste ensaio que se sentiu a necessidade de investigar se o pH de coagulação não teria sido adequado ou a dosagem insuficiente. Entretanto, este fato já indicou que deve haver interação entre estes dois produtos químicos ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2), pois o pH de coagulação nos jarros 2 e 3 foram iguais, mas no terceiro jarro formaram-se flocos.

Analisando-se as Tabelas 5.83 a 5.85, observa-se que no jarro 1 os valores de cor aparente e absorvância são os mesmos para as três velocidades ascensionais, pois a pequena redução (de cor aparente) se deu somente pela oxidação da matéria orgânica e não pela coagulação e posterior flotação. A redução da cor aparente por oxidação foi muito pequena (12%), ao mesmo tempo em que houve um pequeno aumento da absorvância, sendo que não se sabe explicar porque isto aconteceu. No jarro 2 como não houve formação de flocos, os valores de cor e absorvância também foram iguais para as três velocidades ascensionais e como se adicionou ferro à água houve pequeno aumento no valor da cor aparente remanescente (como explicado no item 5.5), ao mesmo tempo que o valor da absorvância foi maior que o dobro da água de estudo; mais uma vez ainda não se sabe explicar porque os valores de absorvância foram tão elevados.

No jarro 3, onde houve coagulação com o reagente de Fenton, foram alcançadas eficiências de remoção de 61% e 57% para cor aparente e absorvância (para $V_a = 5$ cm/min), respectivamente, revelando que, possivelmente, haja forte efeito sinérgico entre Fe^{+2} e H_2O_2 . Lau et al. (2001), dosando apenas o peróxido de hidrogênio, obtiveram eficiência de remoção de 8% para DQO, enquanto com a coagulação com o reagente de Fenton esta eficiência aumentou para até 70%; esses autores também mencionaram que, aparentemente, houve forte efeito sinérgico entre Fe^{+2} e H_2O_2 que aumentou a eficiência de coagulação dos resíduos orgânicos, mas os mecanismos responsáveis por este drástico aumento de eficiência ainda não estão claros.

Perkowski e Kos (2002) tratando efluente de indústria têxtil com o reagente de Fenton também observaram que a aplicação do peróxido de hidrogênio sozinho trouxe resultados muito pobres, tendo sido mantida praticamente a mesma a concentração dos poluentes, em comparação com o efluente bruto. Esses autores, no entanto, não discutiram as razões que levaram ao aumento de eficiência quando foi aplicado o reagente de Fenton.

Como mencionado no item 4.20, após este ensaio constatou-se a necessidade da construção dos diagramas de coagulação dosando-se somente o sulfato ferroso. As Figuras 5.97 a 5.102 trazem estes diagramas.

Nos diagramas de coagulação das Figuras 5.97 a 5.102, em cujos ensaios se dosou somente o sulfato ferroso e não o Fenton, como nos diagramas das Figuras 5.33 a 5.38 (do item 5.5), observou-se formação de flocos somente a partir da dosagem de 50 mg/L de sulfato ferroso, sendo que os melhores resultados foram obtidos para a dosagem de **60 mg/L no pH de coagulação de 6,26**.

Nos diagramas das Figuras 5.97 a 5.102 não foi observada a formação de duas regiões (uma para valores de pH e dosagens de coagulante mais baixos, e outra para valores de pH e dosagens de coagulante um pouco mais elevados), assim como observado nos diagramas das Figuras 5.33 a 5.38; nestes diagramas a primeira região foi atribuída ao mecanismo de adsorção e neutralização e a segunda ao mecanismo da varredura. Nos diagramas de coagulação do sulfato ferroso, provavelmente, o mecanismo de coagulação predominante foi o da varredura, em função das altas dosagens aplicadas e dos valores mais elevados do pH de coagulação (além da constatação da formação de flocos de tamanhos consideráveis, embora pouco menores que os observados para a segunda região dos diagramas das Figuras 5.33 e 5.38, contudo maiores que os observados na primeira região dos mesmos diagramas).

Embora tenham sido estudadas dosagens ainda mais elevadas de sulfato ferroso, 70 e 75 mg/L (assim como pode ser visto na Tabela E, do Apêndice E), os resultados não foram plotados nos diagramas das Figuras 5.97 a 5.102 pois, à medida que aumenta a dosagem de sulfato ferroso, aumenta também a concentração de ferro dissolvido na água. Com isto, a eficiência de remoção de cor e absorvância atingem um valor ótimo e a partir deste ponto voltam a declinar novamente, assim como exposto no item 5.5. Além disto, optou-se não plotar os resultados para as dosagens de 70 e 75 mg/L de sulfato ferroso pois, assim, todos os diagramas de coagulação apresentados neste trabalho apresentam a mesma escala, o que facilita a comparação visual entre eles.

Figura 5.97. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de sulfato ferroso x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ ($V_a = 15 \text{ cm/min}$).

Figura 5.98. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de sulfato ferroso x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 15 \text{ cm/min}$).

Figura 5.99. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de sulfato ferroso x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ ($V_a = 10 \text{ cm/min}$).

Figura 5.100. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de sulfato ferroso x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 10 \text{ cm/min}$).

Figura 5.101. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de sulfato ferroso x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de $0,45 \mu\text{m}$ ($V_a = 5 \text{ cm/min}$).

Figura 5.102. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm em função da dosagem de sulfato ferroso x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm ($V_a = 5$ cm/min).

A máxima eficiência de remoção para a cor aparente foi de 34% (dosagem de 60 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) para a velocidade ascensional de 5 cm/min (Figura 5.101), eficiência esta bem inferior à obtida com o reagente de Fenton (dosagens de 15 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 5,5 mg/L de H_2O_2), que foi de 68% (Figura 5.37) para as mesmas condições. Para a absorvância os resultados foram ainda piores, sendo que somente para a dosagem de 60 mg/L de sulfato ferroso e para a velocidade ascensional de 5 cm/min obteve-se ligeira remoção (Figura 5.102). Entretanto, com o reagente de Fenton chegou-se à eficiências de remoção de até 63% em relação à absorvância (Figura 5.38).

Por outro lado, Meriç et al. (2005) obtiveram eficiências de remoção similares em relação à cor, absorvância e DQO para a oxidação e coagulação com o reagente de Fenton e para a coagulação com o sulfato ferroso (com polieletrólito aniônico como auxiliar de floculação). As dosagens de produtos químicos em cada caso foram: 300 mg/L de FeSO_4 e 800 mg/L de H_2O_2 (reagente de Fenton); e 1250 mg/L de FeSO_4 e 5 mg/L de polieletrólito aniônico Henkel 23500 (coagulação com sulfato ferroso). As diferenças observadas provavelmente são devidas aos efluentes distintos pois, essa pesquisa empregou efluente de indústria têxtil, além de ter sido usado auxiliar de floculação. Entretanto, esta pesquisa nos mostra que o sulfato ferroso se apresenta como um bom agente coagulante, sendo que isso depende do efluente a ser tratado.

Resta agora saber o efeito isolado do peróxido de hidrogênio, resultados apresentados na Tabela 5.86 e nos gráficos das Figuras 5.103 e 5.104.

Tabela 5.86. Influência da oxidação das SHs em função da dosagem de H_2O_2 e pH de oxidação.

Dosagem NaOH ou HCl 0,1 N (mg/L)	Dosagem de H_2O_2 (mg/L)	pH _{oxid}	Cor Ap. remanescente (uH)	Absorvância a 253,7 nm remanescente (cm ⁻¹)	% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100
24,0 – HCl	1,8	3,59	82	0,114	88
2,0 – NaOH	1,8	5,80	89	0,136	105
9,0 – NaOH	1,8	6,38	91	0,136	105
21,0 – HCl	2,8	3,61	82	0,122	94
4,0 – NaOH	2,8	6,15	86	0,133	102
15,0 – NaOH	2,8	8,68	90	0,135	104
21,0 – HCl	3,7	3,60	83	0,121	93
4,0 – NaOH	3,7	6,07	86	0,134	103
14,0 – NaOH	3,7	8,51	90	0,134	103
21,0 – HCl	5,5	3,61	84	0,125	96
3,0 – NaOH	5,5	5,97	87	0,132	102
7,0 – NaOH	5,5	6,60	88	0,134	103
21,0 – HCl	7,3	3,57	87	0,133	102
6,0 – HCl	7,3	4,32	89	0,134	103
0	7,3	5,25	91	0,144	111
4,0 – NaOH	7,3	5,84	92	0,144	111
8,0 – NaOH	7,3	6,16	92	0,146	112
18,0 – NaOH	7,3	7,36	94	0,146	112
21,0 – HCl	9,2	3,60	85	0,126	97
2,6 – NaOH	9,2	5,91	88	0,131	101
8,5 – NaOH	9,2	6,81	89	0,135	104
21,0 – HCl	11,0	3,61	86	0,133	102
3,0 – NaOH	11,0	5,94	88	0,134	103
9,0 – NaOH	11,0	6,85	89	0,134	103
21,0 – HCl	12,8	3,62	84	0,123	95
2,4 – NaOH	12,8	5,70	87	0,133	102
10,0 – NaOH	12,8	6,45	88	0,134	103
21,0 – HCl	14,7	3,65	84	0,124	95
3,0 – NaOH	14,7	5,83	87	0,135	104
15,0 – NaOH	14,7	6,71	88	0,136	105
21,0 – HCl	16,5	3,60	81	0,129	99
3,0 – NaOH	16,5	5,72	84	0,136	105
17,0 – NaOH	16,5	6,90	85	0,138	106
21,0 – HCl	18,4	3,62	84	0,127	98
3,0 – NaOH	18,4	5,73	87	0,139	107
17,0 – NaOH	18,4	6,84	88	0,142	109
21,0 – HCl	20,2	3,61	83	0,129	99
3,0 – NaOH	20,2	5,77	86	0,141	108
17,0 – NaOH	20,2	7,02	87	0,144	111
21,0 – HCl	22,0	3,57	83	0,132	102
3,0 – NaOH	22,0	5,90	86	0,140	108
17,0 – NaOH	22,0	7,64	88	0,142	109
24,0 – HCl	23,9	3,52	85	0,134	103
2,0 – NaOH	23,9	5,87	91	0,149	115
12,0 – NaOH	23,9	6,58	92	0,151	116
3,0 – NaOH	60,0	5,80	85	0,158	122
3,0 – NaOH	80,0	5,76	85	0,175	135
3,0 – NaOH	100,0	5,89	85	0,181	139

Figura 5.103. Cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de H_2O_2 e do pH de oxidação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de $0,45 \mu m$.

Figura 5.104. Percentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm $[(A/A_0) \cdot 100]$ em função da dosagem de H_2O_2 e do pH de oxidação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm .

Analisando-se a Tabela 5.86 e as Figuras 5.103 e 5.104 observa-se que a oxidação das SHs com o peróxido de hidrogênio aplicado isoladamente pouco contribui para a redução da cor (por volta de 15%), sendo que os menores valores do pH de oxidação foram os que conduziram a reduções pouco superiores. Já para a absorvância a pequeníssima redução, quando ocorreu, foi somente para os valores mais baixos do pH de oxidação, sendo observado via de regra um pequeno aumento no valor deste parâmetro. Já a dosagem de peróxido de hidrogênio pouco influenciou na redução dos parâmetros medidos.

Por fim, serão apresentados os resultados dos ensaios de filtração em areia após a flotação para cada uma das condições discutidas acima (e em réplica), ou seja, dosagem do reagente de Fenton, dosagem do sulfato ferroso e dosagem do peróxido de hidrogênio. A metodologia para a realização destes ensaios foi a mesma descrita no item 4.17. Na Tabela 5.87 serão repetidos os resultados dos ensaios 1 e 2 da Tabela 5.72 para que seja facilitada a comparação dos resultados. Os valores apresentados por NM (não medido) representam os valores não medidos em função daquela medida não se aplicar para o produto químico em questão.

Tabela 5.87. Resultados dos ensaios de filtração em areia após flotação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm para verificação do efeito de cada produto químico na remoção dos parâmetros em questão.

Tipo de Areia	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	pH _{filtr}	Cor Ap. rem. após flotação (uH)		Abs rem. a 253,7 nm após flotação (cm ⁻¹)		% rem. Abs* após flotação - (A/A ₀)*100		Cor Ap. rem. após filtração (uH)	Abs rem. a 253,7 nm após filtração (cm ⁻¹)	% rem. Abs após filtração - (A/A ₀)*100	Turbidez após filtração (uT)	COT após filtração (mg/L)	Fe total residual após filtração (mg/L)
					15cm/min	5cm/min	15cm/min	5cm/min	15cm/min	5cm/min						
Ensaio 1 – Dosagem de 15 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O; 5,5 mg/L de H ₂ O ₂ (Fenton); e 4,5 mg/L NaOH																
1	4,29	5,88	6,39	6,50	69	36	0,106	0,064	70	42	< 1	0,007	5	0,28	0,770	< 0,005
2	4,32	5,86	6,40	6,54	51	28	0,083	0,053	55	35	< 1	0,009	6	0,28	0,667	< 0,005
3	4,34	5,81	6,35	6,52	61	37	0,098	0,065	64	43	1	0,011	7	0,29	0,398	< 0,005
Ensaio 2 – Dosagem de 15 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O; 5,5 mg/L de H ₂ O ₂ (Fenton); e 4,5 mg/L NaOH																
1	4,28	5,89	6,40	6,48	56	32	0,085	0,058	56	38	< 1	0,006	4	0,36	0,689	< 0,005
2	4,30	5,90	6,41	6,50	63	32	0,089	0,057	59	38	< 1	0,006	4	0,38	0,592	< 0,005
3	4,31	5,87	6,41	6,50	51	34	0,084	0,060	55	39	1	0,007	5	0,40	0,376	< 0,005
Ensaio 3 – Dosagem de 60 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O; e 15,0 mg/L NaOH																
1	NM	6,06	6,08	6,05	66	57	0,167	0,159	128	122	25	0,087	67	5,81	0,427	2,30
2	NM	6,08	6,11	6,01	77	64	0,183	0,163	141	126	31	0,093	71	6,40	0,388	2,40
3	NM	6,06	6,08	6,03	84	68	0,190	0,171	146	132	34	0,095	73	5,99	0,423	2,18
Ensaio 4 – Dosagem de 60 mg/L de FeSO ₄ .7H ₂ O; e 15,0 mg/L NaOH																
1	NM	6,11	6,12	6,20	89	71	0,196	0,169	151	130	17	0,050	39	2,71	0,491	1,65
2	NM	6,11	6,12	6,16	106	76	0,217	0,173	167	133	19	0,051	40	2,78	0,471	1,49
3	NM	6,08	6,16	6,15	157	95	0,237	0,184	182	142	21	0,056	43	2,69	0,422	0,99
Ensaio 5 – Dosagem de 5,5 mg/L de H ₂ O ₂ ; e 4,5 mg/L NaOH																
1	5,94	NM	NM	6,18	NM	87	NM	0,155	NM	120	86	0,141	108	0,53	2,110	NM
2	5,95	NM	NM	6,18	NM	87	NM	0,151	NM	116	87	0,139	107	0,58	2,272	NM
3	6,01	NM	NM	6,20	NM	87	NM	0,150	NM	115	87	0,140	108	0,54	2,351	NM
Ensaio 6 – Dosagem de 5,5 mg/L de H ₂ O ₂ ; e 4,5 mg/L NaOH																
1	6,09	NM	NM	6,19	NM	87	NM	0,144	NM	111	86	0,144	111	0,60	2,617	NM
2	6,04	NM	NM	6,13	NM	87	NM	0,138	NM	106	87	0,136	105	0,68	2,217	NM
3	6,05	NM	NM	6,16	NM	87	NM	0,138	NM	106	87	0,138	116	0,68	2,252	NM

* Abs – Absorvância a 253,7 nm (cm⁻¹); ** NM – Não Medido.

Observa-se na Tabela 5.87 que o tratamento em ciclo completo com o sulfato ferroso aplicado como agente coagulante (para o ponto selecionado nos diagramas de coagulação das Figuras 5.97 a 5.102) para o tratamento da água em questão não atende ao padrão de potabilidade vigente em nosso país. Quando se aplicou somente o peróxido de hidrogênio (ensaios 5 e 6), conforme esperado, não houve formação de flocos e, assim, os valores dos parâmetros medidos da água flotada e filtrada foram praticamente coincidentes. Um fato intrigante ocorrido nos ensaios 5 e 6 da Tabela 5.87 refere-se aos valores de COT da água filtrada, que foram ligeiramente superiores ao da água de estudo (2,082 mg/L, Tabela 5.2); como isto ocorreu para os três tipos de areia e nos dois ensaios (um réplica do outro), está descartada a possibilidade de erros de leitura deste parâmetro. Até o presente momento não se sabe responder com segurança o que pode ter ocorrido.

Outro fato difícil de se explicar foi o observado nos ensaios 3 e 4 com relação aos valores de COT da água filtrada, pois embora os valores de cor aparente, absorvância a 253,7 nm, turbidez e ferro total remanescentes após a filtração terem sido bem mais elevados em comparação aos observados nos ensaios 1 e 2, os valores de COT foram menores; foram obtidos resultados similares (ou pouco superiores) somente para a areia tipo 3 dos ensaios 1 e 2.

Os valores de turbidez da água filtrada dos ensaios 5 e 6 foram bem mais reduzidos que os dos ensaios 3 e 4 pois, como nos ensaios 5 e 6 não ocorreu formação de flocos, os valores de turbidez da água de estudo e filtrada foram praticamente iguais. Nos ensaios 3 e 4 como houve formação de flocos, que não foram eficientemente removidos durante a etapa da filtração, eles acabaram conferindo turbidez à água filtrada maior que a da água de estudo.

Como análise final, acredita-se que possivelmente exista um forte efeito sinérgico entre o $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$, sendo que o sulfato ferroso (Fe^{+2}) e o peróxido de hidrogênio aplicados independentemente mostraram-se ineficientes para o tratamento da água em questão (Figuras 5.97 a 5.102, Tabela 5.86, Figuras 5.103 e 5.104, e Tabela 5.87). Com a oxidação do Fe^{+2} a Fe^{+3} pelo peróxido de hidrogênio (Fenton), este (Fe^{+3}) mostrou-se eficiente para o tratamento da água em questão; no entanto não se sabe se somente o Fe^{+3} foi responsável por este drástico aumento de eficiência, ou se o radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), produto intermediário da reação do reagente de Fenton, também teve papel importante neste drástico aumento de eficiência. Assim, recomenda-se uma

investigação experimental focada neste assunto; acredita-se, entretanto, que esta tarefa seja mais apropriada para um químico do que para um engenheiro.

Kang et al. (2002) procuraram investigar os mecanismos de remoção de DQO e cor com o reagente de Fenton empregado como agente oxidante e coagulante em efluente sintético procurando simular efluente de indústria têxtil. Na tentativa de avaliar a contribuição da etapa oxidativa e de coagulação com o reagente de Fenton na eficiência de remoção global de DQO, foram realizados ensaios com o reagente de Fenton como oxidante e coagulante, e com o cloreto férrico como coagulante. Foram obtidas eficiências de remoção de DQO de 79% e 66% com o reagente de Fenton e o cloreto férrico (dosagem em ambos os casos de 150 mg/L de ferro), respectivamente. Como na reação do reagente de Fenton o Fe^{+2} é oxidado a Fe^{+3} esses autores assumiram que a eficiência de remoção de DQO por coagulação com o reagente de Fenton seria a mesma obtida com o cloreto férrico (assumiram que todos os íons ferrosos reagiram para formar os íons férricos). Partindo deste ponto de vista, dos 79% de remoção conseguida com o reagente de Fenton, 84% foi atribuída à coagulação e 16% à oxidação, a qual foi atribuída ao radical hidroxila.

Empregando-se a mesma linha de raciocínio, esses autores também tentaram estimar a contribuição da etapa oxidativa e de coagulação com o reagente de Fenton na remoção de cor. Foram obtidas eficiências de remoção de cor de 68% e 12% com o reagente de Fenton e o cloreto férrico (dosagem em ambos os casos de 5 mg/L de ferro), respectivamente. Assim, dos 68% de remoção conseguida com o reagente de Fenton, 18% foi atribuída à coagulação e 82% à oxidação, a qual também foi atribuída ao radical hidroxila. De posse desses dados, esses autores concluíram que a maior contribuição na remoção de cor com o reagente de Fenton foi devida à etapa oxidativa (para o efluente empregado por eles). Sabe-se que se tratam de suposições e que é necessário aprofundamento nesta questão, entretanto foram dados passos no caminho de um maior entendimento dos fenômenos envolvidos.

6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base no trabalho realizado pode-se concluir que:

1) Em relação à massa molecular das SHs:

a) Águas preparadas com mesma cor verdadeira, mas com substâncias húmicas (SHs) de diferentes massas moleculares e diferentes porcentagens de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos presentes, demonstraram comportamento diferenciado nos diagramas de coagulação.

b) Quanto menor a massa molecular das SHs (e, conseqüentemente, maior porcentagem de ácidos fúlvicos em relação à de ácidos húmicos) empregada para preparar a água, maior a dificuldade de sua remoção, requerendo dosagens bem mais elevadas de coagulante (chegando-se a dosagens 430% mais elevadas) em relação às águas preparadas com SHs de maior massa molecular (maior porcentagem de ácidos húmicos em relação à de ácidos fúlvicos).

c) O parâmetro cor se revelou muito simplista, requerendo outros parâmetros para uma caracterização completa de uma água bruta. Portanto, recomenda-se que além da cor sejam medidos outros parâmetros como absorvância a 253,7 nm e carbono orgânico total pois, além destes parâmetros contribuirão de maneira decisiva na caracterização de alguns tipos de águas naturais, também estão associados à formação de subprodutos da pré-oxidação e desinfecção.

d) Recomenda-se que jamais sejam extrapoladas as condições de coagulação de águas provenientes de fontes diferentes, mesmo que apresentem valores da mesma ordem de grandeza de cor verdadeira; é necessária a realização de ensaios de tratabilidade em

laboratório para definição das condições de coagulação e obtenção dos parâmetros de projeto.

2) Em relação à aplicação do reagente de Fenton como agente coagulante:

a) Após filtrar a água flotada nos filtros de laboratório de areia, procurando-se simular o tratamento em ciclo completo, a água filtrada apresentou cor aparente ≤ 3 uH, turbidez $< 0,50$ uT e concentração de ferro total residual $< 0,005$ mg/L, atendendo portanto à Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde e confirmando que o reagente de Fenton realmente pode ser usado como agente coagulante e não apenas como oxidante, como vastamente empregado e encontrado na literatura especializada. Além disto, a substituição do sulfato de alumínio (coagulante mais utilizado no Brasil) pelo sulfato ferroso é extremamente benéfica, pois há certa polêmica entre os especialistas da área com relação ao uso do sulfato de alumínio, em virtude desse produto poder causar problemas de saúde. O sulfato ferroso, além de não estar associado a qualquer problema de saúde em seres humanos, tem sido empregado no combate à anemia, sendo a massa de pão enriquecida com esse produto e empregada na merenda escolar apresentando excelentes resultados, conforme estudo coordenado pela pesquisadora Maria Inês Ré do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). Outro ponto positivo é o sulfato ferroso ser o sal de ferro mais barato existente no mercado. Assim, recomenda-se incluir o reagente de Fenton na lista de produtos químicos a serem testados em ensaios de tratabilidade.

b) O emprego do reagente de Fenton em uma estação de tratamento de água pode ser extremamente benéfico pois, com este produto, não há possibilidade da formação dos subprodutos halogenados oriundos da pré-oxidação. Além disso, com o mesmo produto químico (reagente de Fenton) é possível se ter a pré-oxidação e a coagulação; foi observado que o tratamento em ciclo completo com o reagente de fenton como coagulante levou a valores de absorvância a 253,7 nm e COT bastante reduzidos na água filtrada, indicando que a formação dos indesejáveis subprodutos da desinfecção seriam insignificantes. Portanto, o reagente de Fenton parece ser uma alternativa extremamente interessante para o tratamento de águas com elevada concentração de compostos orgânicos.

c) A dosagem de peróxido de hidrogênio em relação à estequiometria da reação do reagente de Fenton não precisa ser elevada, podendo ser aplicada a dosagem de 1 vez (1x) o requerido na estequiometria. No caso de uma estação de tratamento de água, parece ser mais conveniente adotar a dosagem de 3x, pois caso os operadores cometam pequeno erro de dosagem, isso não acarretará em quedas de eficiência. Além disto, o peróxido de hidrogênio se decompõe com o tempo, principalmente em presença da luz e à temperaturas elevadas e, como nas estações de tratamento geralmente as compras de produtos químicos são mensais e as condições de armazenamento nem sempre são as mais apropriadas, uma pequena decomposição não acarretaria em prejuízos à qualidade do efluente.

d) A ordem de adição dos produtos químicos não exerceu grande influência na eficiência de remoção dos parâmetros medidos, contudo, os melhores resultados foram obtidos dosando-se primeiramente o sulfato ferroso, seguido do peróxido de hidrogênio.

e) O tempo de oxidação exerceu grande influência na eficiência de remoção dos parâmetros medidos, observando-se piora na qualidade do efluente à medida que se aumentou o tempo de oxidação; portanto, não são recomendados tempos de oxidação superiores a 1 min e 30 s para a água de estudo em questão.

f) Empregando-se o reagente de Fenton e a flotação por ar dissolvido foram conseguidas eficiências de remoção para a cor aparente da mesma ordem de grandeza que as obtidas com o sulfato de alumínio para a sedimentação, entretanto com dosagens inferiores de coagulante e velocidade ascensional pouco superior a 3 vezes a velocidade de sedimentação, indicando que em uma instalação real seria possível empregar-se taxas de aplicação superficial bem mais elevadas usando-se a flotação por ar dissolvido como tecnologia para clarificação da água. Além disso, devido às menores dosagens praticadas com o reagente de Fenton a produção de lodo seria menor.

g) Por meio da otimização do par de valores dosagem de coagulante x pH de coagulação e, posterior construção dos diagramas de coagulação, independentemente da fração das SHs, observou-se a formação de duas regiões distintas para as quais a coagulação, floculação e flotação, com vistas à remoção de SHs empregando-se o reagente de Fenton como agente coagulante, apresentou remoções significativas. A primeira região

situou-se em uma faixa de pH de coagulação mais baixa (aproximadamente entre 3,6 a 4,6) e apresentou menores dosagens de coagulante (reagente de Fenton); nessa região, provavelmente, foi dominante o mecanismo de adsorção das espécies hidrolisadas do ferro, causando a neutralização de cargas das moléculas de SHs. A segunda região formada situou-se em uma faixa de pH de coagulação mais elevada (aproximadamente entre 5,6 e 6,6) para dosagens de coagulante também mais elevadas; nessa região houve formação do precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e a remoção possivelmente ocorreu pela adsorção das moléculas de SHs neste precipitado. Parece haver uma região de reestabilização entre as duas regiões nas quais a coagulação resultou eficiente.

h) Parece haver efeito sinérgico entre Fe^{+2} e H_2O_2 , pois se aplicando apenas peróxido de hidrogênio obteve-se eficiência de remoção de cor aparente da ordem de 15%; e aplicando-se apenas sulfato ferroso a eficiência máxima obtida foi de 34% para a cor aparente (para dosagem de 60 mg/L deste produto). Aplicando-se os dois produtos em conjunto (reagente de Fenton), atingiu-se eficiências de remoção de cor aparente de até 70% (com dosagens muito inferiores de sulfato ferroso); os mecanismos responsáveis por este drástico aumento de eficiência ainda não estão claros e precisam ser investigados.

i) Os parâmetros de Mistura Rápida, Flocculação e Flotação devem ser otimizados, pois influenciaram marcadamente a eficiência de remoção dos parâmetros medidos.

Com base no trabalho realizado e nas conclusões obtidas, recomenda-se:

a) A realização de ensaios empregando-se o reagente de fenton como agente oxidante e coagulante no tratamento de águas naturais e sintéticas contendo agrotóxicos e pesticidas, no tratamento de águas que recebam efluentes industriais (tratados ou não) ricos em compostos orgânicos e no tratamento de águas contendo toxinas de algas. Recomenda-se, ainda, a realização de ensaios com e sem a adição de carvão ativado.

b) A realização de ensaios em escala piloto empregando-se o reagente de fenton como agente oxidante e coagulante no tratamento de águas de abastecimento para avaliação de seu comportamento.

- c) A realização de ensaios em instalação piloto de filtração direta (ascendente ou descendente) ou dupla filtração empregando-se o reagente de fenton como agente oxidante e coagulante pois, como essas tecnologias de tratamento empregam o mecanismo de coagulação de adsorção e neutralização de cargas, que requer valores de pH de coagulação mais baixos em relação ao mecanismo da varredura, teoricamente ter-se-ia um maior aproveitamento da capacidade oxidativa do reagente de fenton, além de se ter uma menor produção de lodo.
- d) A realização de ensaios empregando-se o reagente de fenton como agente oxidante e coagulante e o hidróxido de cálcio ou a cal para ajuste do pH de coagulação, pois como o cálcio é um cátion divalente, o processo de coagulação teoricamente seria favorecido.
- e) A realização de ensaios para se tentar quantificar a contribuição da capacidade oxidativa e de coagulação com o reagente de fenton na eficiência global de remoção, para que assim sejam dados passos no caminho do entendimento dos fenômenos envolvidos na reação do reagente de fenton aplicado como agente oxidante e coagulante.
- f) A realização de ensaios comparativos entre o reagente de fenton empregado como agente oxidante e coagulante e outros coagulantes associados a agentes oxidantes (produtos estes normalmente empregados em estações de tratamento de água), para que assim possam ser avaliados aspectos técnicos, econômicos e de ordem prática.
- g) A realização destas investigações experimentais empregando-se substâncias húmicas aquáticas.
- h) Outro ponto que irá requerer trabalhos futuros é conhecer o efeito do reagente de Fenton na biodegradabilidade da matéria orgânica residual (frequentemente medido como carbono orgânico dissolvido biológico, CODB) e no carbono orgânico assimilável (COA) e se isso pode levar a um recrescimento biológico nos sistemas de distribuição. Além disto, devido ao radical hidroxila possuir natureza não específica e apresentar alta reatividade, existe possibilidade da formação de subprodutos tóxicos ainda desconhecidos.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, H.S. (2001). *Remoção de substâncias húmicas no processo de filtração em múltiplas etapas precedido de oxidação com ozônio*. 129p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2001.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (1990). *Water quality and treatment – A handbook of community water supplies*. McGraw-Hill, Inc., 4th ed. USA.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (1999)^a. *Water quality and treatment – A handbook of community water supplies*. McGraw-Hill, Inc., 5th ed. USA.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (1999)^b. *Formation and control of disinfection by-products in drinking water*. Dr. Philip C. Singer, editor. McGraw-Hill, Inc., USA.

AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K.M. (1982). Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation. In: *Journal AWWA*, v.74, n.4, p.200-216, apr.

AMIRTHARAJAH, A. (1989). The Mechanisms of Coagulation. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE COAGULAÇÃO E FILTRAÇÃO DIRETA. *Anais...* São Carlos, Brasil.

AMY, G.; HER, N. (2004). Size exclusion chromatography (SEC) with multiple detectors: a powerful tool in treatment process selection and performance monitoring. *Water Science and Technology: Water Supply*. v.4, n.4, p.19-24.

ARGAMAN, Y.; KAUFMAN, W.J. (1970). Turbulence and flocculation. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, ASCE, v.96, n.SA2, p.223-241, apr.

ARSLAN, I. et al. (2000). $H_2O_2/UV-C$ and $Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C$ versus $TiO_2/UV-A$ treatment for reactive dye wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, ASCE, ISSN 0733-9372, CODEN: JOEEDU, v.126, n.10, p.903-911, oct.

BACCAN, N. et al. (2001). *Química analítica quantitativa elementar*. 3.ed. rev. Am. e reestr. São Paulo: Edgard Blucher; Campinas: Universidade Estadual de Campinas.

BAES, C.F.Jr.; MESMER, R.E. (1976). *The hydrolysis of cations*. New York, USA, John Wiley & Sons, p.489.

BELHATECHE, D.; SYMONS, J.M. (1991). Using cobalt-ultraviolet spectrophotometry to measure hydrogen peroxide concentration in organically laden groundwaters. *Research and Technology. Journal AWWA*, v.83, n.8, p.70-73, aug.

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

BLACK, A.P.; CHRISTMAN, R.F. (1963)^a. Characteristics of colored surface waters. *Journal AWWA*, v.55, n.6, p.753-770, jul. BLACK, A.P.; CHRISTMAN, R.F. (1963)^b. Chemical characteristics of fulvic acids. *Journal AWWA*, v.55, n.7, p. 897-912, jun

BLACK, A.P.; WILLEMS, D.G. (1961). Electrophoretic studies of coagulation for removal of organic color. *Journal AWWA*, v.53, n.5, p.589-604, may.

BRITO, S.A. (1998). *Influência da velocidade de sedimentação na determinação dos coeficientes de agregação e ruptura durante a floculação*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1998.

BUFFLE, J.; DELADOEY, P.; HAERDI, W. (1978). The use of ultra filtration for the separation and fractionation of organic ligands in fresh waters. *Anal. Chim. Acta*. v. 101, p. 339-357.

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

BURBA, P. et al. (1998). Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 1. Analytical fractionation by means of sequential-stage ultrafiltration. *Elsevier Science B.V., Talanta* v.45, p. 977-988.

BURBA, P. et al. (2001). Ultrafiltration and determination of Zn- and Cu-humic substances complexes stability constants. *Talanta*, v.53, p. 1127-1131.

CAMPOS, S.X. de; TANGERINO, E.P.; VIEIRA, E.M.; DI BERNARDO, L. (2003). Características das substâncias húmicas e cor verdadeira de água. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2003, Joinville/SC. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES.

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

CAMPOS, S.X. de; DI BERNARDO, L.; VIEIRA, E.M. (2005). Influência das características das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, ABES, Rio de Janeiro, v.10, n.3, p.194-199, jul/set.

CARDOSO, E. J. B. N.; TSAI, S.M.; NEVES, M. C. P. (1992). *Microbiologia do solo*. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciências do Solo. p.360.

CARRION, J.M.P.; CANEPA DE VARGAS, L.M.; RICHTER, C.A. (1984). Coagulation. In: *Evaluacion de plantas de tratamiento de agua – CEPIS*. Tomo I, Lima, Dic.

CARVALHO, E.R.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D.M.B.P.; ROCHA, J.C.; ROSA, A.H. (2004). Interactions of chlorine with tropical aquatic fulvic acids and formation of intermediates observed by fluorescence spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.15, n.3, p.421-426.

CASSEL, E.A.; KAUFMAN, K.M.; MATIJEVIC, E. (1975). The effects of bubble size on microflotation. *Water Research*, v.9, p.1017-1027.

CENTURIONE FILHO, P.L. (2002). *Desenvolvimento e operação de uma instalação de flotação de bancada para águas de abastecimento*. 313p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2002.

CEPIS (1973). *Teoria, diseño y control de los procesos de clarificación del agua*. Lima, Peru. p.558.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. (2000). *Análise instrumental*. Rio de Janeiro, Interciência.

DI BERNARDO, L. (1993). *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro, ABES, 2v.

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. In: IX SILUBESA – SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2000, Porto Seguro/BA. *Anais eletrônicos*.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO., P.L. (2002). *Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. São Carlos. RiMA. 237p.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. (2005). *Métodos e técnicas de tratamento de água*. São Carlos, RiMA. 2ed., 2v, 1565p.

DOMBROSKI, S.A.G. (1996). *Influência das condições de floculação na eficiência da flotação por ar dissolvido de alta taxa aplicada ao tratamento de água de abastecimento*. 199p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1996.

DUARTE, M. B. O.; SANTOS, E. P. H.; DUARTE, A. P. (2001). Comparison between diafiltration and concentration operation modes for the determination of permeation coefficients of humic substances through ultrafiltration membranes. *Anal. Chim. Acta*. v.442, p.155-164.

EDWARDS, G.A.; AMIRTHARAJAH, A. (1985). Removing color caused by humic acids. In: Journal AWWA. *Research & Technology*, p.50-57, mar.

EDZWALD, J.K. (1995). Principles and applications of dissolved air flotation. *Water Science & Technology*, Great Britain, v.31, n.3-4, p.1-23.

EDZWALD, J.K.; HAFF, J.D.; BOAK, J.W. (1977). Polymer coagulation of humic acid waters. *Journal of the Environmental Engineering Division*, v.103, n.EE6, p.989-1000, dec.

EDZWALD, J.K.; MALLEY, J.P. (1991). Concepts of dissolved-air flotation treatment of drinking waters. *Journal Water SRT-Aqua*, v.40, n.1, p.7-17.

FABRIS, R.; CHOW, C.W.K.; DRIKAS, M. (2004). Practical application of a combined treatment process for removal of recalcitrant NOM – alum and PAC. *Water Science and Technology: Water Supply*, v.4, n.4, p.89-94.

FALLMANN, H. et al. (1999). Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today* 54, Elsevier Science B.V., p.309-319.

FRIMMEL, F.H.; SCHMITT, D.; MULLER, M.B. (2000). Fractionation of natural organic matter by size exclusion chromatography-properties and stability of fractions. *Environmental Science & Technology*, v.34, n.23, p.4867-4872.

FUKUSHIMA, M.; TATSUMI, K.; NAGAO, S. (2001). Degradation characteristics of humic acid during photo-Fenton processes. *Environmental Science and Technology*, v.35, n.18, p.3683-3690.

GREGORY, R.; ZABEL, T.F. (1990). Sedimentation and flotation. In: AWWA, *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 4th ed. United States, McGraw-Hill, Inc. Chapter 7, p.367-453.

HAHN, H.H. (1984). Wastewater treatment. In: *The Scientific Basis of Flotation*, edited by Kenneth J. Ives. NATO ASI Series, E75, p.379-414.

HALL, E.S.; PACKHAM, R.F. (1965). Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants. *Journal AWWA*, Denver, Colorado, v.57, n.9, p.1149-1166, sep.

HÉLÈNE, R.J. (1978). Processo de flotação de águas brancas teóricas e aplicação prática. Papel, 39, abr.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potencial future in hazardous waste treatment. *Waste Manage*, v.13, Issues 5-7, p.361-377.

KANG, S.-F.; CHANG, H.-M. (1997). Coagulation of textile secondary effluents with fenton's reagent. *Water Science and Technology*, v.36, n.12, p.215-222.

KANG, S.-F.; LIAO, C.-H.; CHEN, M.-C. (2002). Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, v.46, p.923-928.

KITCHENER, J.A. (1984). The froth flotation process: past, present and future. In: *The Scientific Basis of Flotation*, edited by Kenneth J. Ives. NATO ASI Series, E75, p.3-51.

LAU, I.W.C.; WANG, P.; FANG, H.H.P. (2001). Organic removal of anaerobically treated leachate by fenton coagulation. *Journal of Environmental Engineering*. p.666-669, july.

LIU, W.; ANDREWS, S.A.; STEFAN, M.I.; BOLTON, J.R. (2003). Optical methods for quenching H₂O₂ residuals prior to UFC testing. *Water Research*, v.37, p.3697-3703.

MAHAN, B.M.; MYERS, R. J. (2000). *Química um curso universitário*. Tradução da 4ª edição americana. Edgard Blucher.

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.

MANUAL DE PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS LABORATORIAIS VOLTADO PARA ANÁLISES DE ÁGUAS E ESGOTOS SANITÁRIO E INDUSTRIAL. (2004). Laboratório de Saneamento "Profº Lucas Nogueira Garcez", Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

MENDES, C.G. da N. (1989). *Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis*. 244p. 2v. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1989.

MERIÇ, S.; SELÇUK, H.; BELGIORNO, V. (2005). Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes. *Water Research*, n.39, p.1147-1153.

MILKO, P. (1982). Aspectos ambientais na utilização de turfa como fonte de energia. *Energia fontes alternativas*, v.21, p.31-36.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 518 de 25 de Março de 2004.

MORUZZI, R.B. (2000). *Tratamento de água para abastecimento, contendo ácido húmico complexado com ferro e manganês, utilizando a flotação por ar dissolvido conjugada à oxidação química*. 214p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2000.

MURRAY, C.A.; PARSONS, S.A. (2004^a). Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere*, v.54, p.1017-1023.

MURRAY, C.A.; PARSONS, S.A. (2004^b). Advanced oxidation processes: flowsheet options for bulk natural organic matter removal. *Water Science and Technology: Water Supply*, v.4, n.4, p.113-119.

MYLLYKANGAS et al. (2002). Molecular size fractions of treated aquatic humus. *Water Research*, v.36, p.3045-3053.

NARKIS, N.; REBHUN, M. (1975). The mechanism of flocculation processes in the presence of humic substances. *Journal AWWA*, v.67, n.2, p.101-108, feb.

NARKIS, N.; REBHUN, M. (1977). Stoichiometric relationship between humic and fulvic acids and flocculants. In: Journal AWWA. *Water Technology/Quality*, v.69, p.325-328, jun.

NEDOLOUJKO, A.; KIWI, J. (1997). Parameters affecting the homogeneous and heterogeneous degradation of quinoline solutions in light-activated processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 110, Elsevier Science S.A., p.149-157.

NOGUEIRA, R.F.P.; GUIMARÃES, J.R. (2000). Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. *Water Research*, v.34, n.3, p.895-901.

O'MELIA, C.R.; BECKER, W.C.; AU, K.-K. (1999). Removal of humic substances by coagulation. In: Journal IAWQ. *Water Science & Technology*, Great Britain, v.40, n.9, p.47-54.

PALA, A.; ERDEN, G. (2004). Chemical pretreatment of landfill leachate discharged into municipal biological treatment systems. *Environmental Engineering Science*. Mary Ann Liebert, Inc. v.21, n.5, p.549-557.

PASCHOALATO, C.F.P.R. (2005). *Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas*. 154p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2005.

PATRIZZI, L.J. (2002). *Remoção de ferro e manganês e substâncias húmicas de água para abastecimento utilizando unidade de flotação por ar dissolvido de alta taxa e oxidação química*. 232p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2002.

PAVANELLI, G. (2001). *Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada*. 205p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2001.

PERKOWSKI, J.; KOS, L. (2002). Treatment of textile dying wastewater by hydrogen peroxide and ferrous ions. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. p.78-81, july/sept.

PEYTON, G.R. (1988). Understanding and optimizing ozone/UV treatment for the destruction of hazardous organic compounds in water: Mechanism efficiency and by-product. *Detoxif. Hazard. Wastes*, 1, p.353-368.

PICCOLO, A. (2001). The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* v.166, p.810-832.

PIGNATELLO, J.J. (1992). Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, v.26, n.5, p.944-951.

PLANO 2015. Projeto 4. (1993). *Oferta de energia elétrica, tecnologias, custos e disponibilidade*. Eletrobrás, Rio de Janeiro. 65p.

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. In: Journal IAWQ. *Water Science & Technology*, Great Britain, v.40, n.9, p.89-95.

REALI, M.A.P. (1984). *Aplicação da flotação por ar dissolvido ao tratamento de águas de abastecimento*. 186p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1984.

REALI, M.A.P. (1991). *Concepção e avaliação de um sistema compacto para tratamento de águas de abastecimento utilizando o processo de flotação por ar dissolvido e filtração com taxa declinante*. 373p. 2v. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1991.

REES, A.J.; RODMAN, D.J.; ZABEL, T.F. (1979). Water clarification by flotation – 5. Medmenham. *Water Research Centre* – Technical Report TR 114, apr.

REES, A.J.; RODMAN, D.J.; ZABEL, T.F. (1980). Evaluation of dissolved-air flotation saturator performance. Medmenham. *Water Research Centre* – Technical Report TR 143.

REZENDE, M.O. DE O.; PRADO, A.G.S. (1999). Caracterização da turfa e dos ácidos húmicos das margens do Rio Mogi-Guaçu. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, 1999, *Anais...* 48(4), p. 186-191.

RIOS, E. (2004). *Influência das substâncias húmicas na formação de subprodutos decorrentes do uso de pré-oxidantes em tratamento de água*. 77p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2004.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI Jr. E.; TOSCANO, I. A. S.; ROSA, A. H.; BURBA, P. (1999). Multi-method study on aquatic humic substances from the “Rio Negro” Amazonas state/Brazil. Emphasis on molecular-size classification of their metal contents. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.10, p.169-175.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; FURLAN, M. (2000). Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. *Química Nova*, v.23, n.4, p.472-476, ago.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. (2003). *Substâncias húmicas aquáticas interação com espécies metálicas*. São Paulo: Unesp. 120p.

SANCHES, S.M. (2005). *Determinação de subprodutos clorados formados durante a etapa de oxidação da água contendo substâncias húmicas*. 134p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2005.

SANTOS, S.P. dos (1997). *Estudo de uma unidade de flotação por ar dissolvido com escoamento vertical entre placas, aplicada à remoção de algas em águas de abastecimento*. 111p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1997.

SARGENTINI Jr, E. (1999). *Substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro-AM: extração, caracterização, fracionamentos e distribuição de metais*. 110p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de Araraquara-UNESP, “Júlio de Mesquita Filho”, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. 1999.

SHERGOLD, H.L. (1984). Flotation in mineral processing. In: *The Scientific Basis of Flotation*, edited by Kenneth J. Ives. NATO ASI Series, E75, p.229-287.

SNOEYINK, V.L.; JENKINS, D. (1980). *Water chemistry*. New York, John Wiley & Sons.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1995). 19ª ed. American Public Health Association, *American Water Works Association*, Water Pollution Control Federation.

SUSZCZYNSKI, F. E. (1982). Turfa - O novo combustível nacional. *Energia fontes alternativas*, v.20, p.6-84.

TANGERINO, E.P. (2003). *Remoção de substâncias húmicas por meio da oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio e filtração lenta*. 265p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2003.

TOLEDO, A.P.P. (1973). *Contribuição ao estudo físico-químico de ácido húmico extraído de sedimento*. 122 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1973.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Escola de Engenharia de São Carlos. Serviço de Biblioteca (2002). *Diretrizes para elaboração de dissertação e teses na EESC-USP*. 3.ed. São Carlos.

VOGEL, A.I. (1989). *Textbook of quantitative chemical analysis*. Fifth edition. Revised by G.H. Jeffery et al., Printed in Great Britain by Bath Press, Avon.

WALLING, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, v.8, p.125-131.

WIECHETECK, G.K. (2005). *Remoção de substâncias húmicas em tratamento de água por meio de pré-oxidação e dupla filtração*. 376p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2005.

ZABEL, T. (1984). Flotation in water treatment. In: IVES, K.J. ed. *The scientific basis of flotation*. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on The Scientific Basis of Flotation, Cambridge, England, 1982, Jul, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, p.349-377.

ZEPP, R.G.; FAUST, B.C.; HOIGNÉ, J. (1992). Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, v.26, n.2, p.313-319.

ZHU, W.; YANG, Z.; WANG, L. (2001). Application of ferrous hydrogen peroxide for treatment of dsd-acid manufacturing process wastewater. *Water Research*, v.35, n.8, p.2087-2091.

APÊNDICE A – Tabela com os 150 pares de valores de dosagem de coagulante x pH de coagulação referentes aos ensaios para a construção dos diagramas de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm.

Tabela A – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm.

	Dosagem FeSO ₄ .7H ₂ O (mg/L)	Dosagem Fe ⁺² (mg/L)	Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosagem NaOH ou HCl (mg/L)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)			Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm ⁻¹)			% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100		
								15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min
1	5	1,00	1,83	18,0 - HCl	4,60	3,61	3,90	67	57	48	0,086	0,069	0,060	60	48	42
2	5	1,00	1,83	15,0 - HCl	4,60	3,67	4,03	67	59	48	0,079	0,068	0,060	55	47	42
3	5	1,00	1,83	12,0 - HCl	4,59	3,75	4,11	68	57	47	0,085	0,072	0,063	59	50	43
4	5	1,00	1,83	9,0 - HCl	4,63	3,92	4,43	68	57	46	0,088	0,080	0,064	61	56	44
5	5	1,00	1,83	6,0 - HCl	4,67	4,10	4,82	71	58	47	0,094	0,083	0,061	65	57	43
6	5	1,00	1,83	3,0 - HCl	4,60	4,26	5,34	74	58	47	0,100	0,084	0,068	69	58	47
7	5	1,00	1,83	0	4,67	4,69	5,88	99	87	59	0,110	0,101	0,075	76	70	52
8	7,5	1,51	2,75	18,0 - HCl	4,55	3,66	3,95	67	59	47	0,088	0,080	0,074	61	56	51
9	7,5	1,51	2,75	15,0 - HCl	4,58	3,74	4,06	69	61	49	0,097	0,089	0,075	68	62	52
10	7,5	1,51	2,75	12,0 - HCl	4,52	3,88	4,18	68	60	48	0,089	0,086	0,068	62	60	47
11	7,5	1,51	2,75	9,0 - HCl	4,56	3,92	4,30	69	60	45	0,095	0,089	0,076	66	62	53
12	7,5	1,51	2,75	6,0 - HCl	4,52	4,12	4,64	70	60	46	0,106	0,091	0,077	74	63	54
13	7,5	1,51	2,75	3,0 - HCl	4,50	4,26	5,13	83	68	49	0,105	0,086	0,073	73	60	50
14	7,5	1,51	2,75	0	4,50	4,51	5,55	90	67	46	0,112	0,086	0,066	78	60	46
15	7,5	1,51	2,75	3,0 - NaOH	4,53	6,12	6,54	96	80	66	0,144	0,130	0,111	100	90	77
16	7,5	1,51	2,75	6,0 - NaOH	4,53	6,57	-	CI*	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
17	10	2,01	3,67	12,0 - HCl	4,48	3,86	4,18	85	74	52	0,127	0,112	0,092	89	78	64
18	10	2,01	3,67	9,0 - HCl	4,47	3,97	4,39	85	77	48	0,126	0,123	0,091	88	85	63
19	10	2,01	3,67	6,0 - HCl	4,46	4,05	4,51	87	71	49	0,141	0,132	0,101	98	92	70
20	10	2,01	3,67	3,0 - HCl	4,42	4,15	4,80	88	76	55	0,136	0,130	0,108	95	90	75
21	10	2,01	3,67	0	4,39	4,38	5,48	99	76	57	0,136	0,120	0,108	95	83	75
22	10	2,01	3,67	1,5 - NaOH	4,48	5,22	5,92	112	97	59	0,150	0,132	0,103	104	92	71
23	10	2,01	3,67	3,0 - NaOH	4,46	5,78	6,07	86	65	36	0,103	0,087	0,057	71	61	40
24	10	2,01	3,67	4,5 - NaOH	4,45	6,07	6,16	77	52	36	0,100	0,072	0,056	69	50	39
25	10	2,01	3,67	6,0 - NaOH	4,43	6,31	6,57	96	88	70	0,195	0,192	0,168	135	134	116

Cor Aparente remanescente (uH)	Absorvância remanescente a 253.7 nm (cm^{-1})	% remanescente da Absorvância a 253.7 nm - $(A/A_0) \cdot 100$
--------------------------------	--	--

[illegible]

Cor Aparente remanescente (uH)	Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm^{-1})	% remanescente da Absorvância a 253,7 nm = $(A/A_0) \cdot 100$
--------------------------------	--	--

[illegible]

Tabela A – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm (continuação).

[illegible]

Tabela A – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm (continuação).

	Dosagem FeSO ₄ .7H ₂ O (mg/L)	Dosagem Fe ⁺² (mg/L)	Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosagem NaOH ou HCl (mg/L)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)			Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm ⁻¹)			% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100		
								15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min
101	45	9,04	16,51	13,5 - NaOH	3,74	5,84	6,03	143	106	68	0,197	0,152	0,110	137	106	76
102	45	9,04	16,51	15,0 - NaOH	3,72	5,98	6,18	98	NC**	47	0,140	NC	0,072	97	NC	50
103	45	9,04	16,51	16,5 - NaOH	3,75	6,20	6,35	174	94	64	0,211	0,151	0,104	147	105	72
104	45	9,04	16,51	18,0 - NaOH	3,75	6,28	6,47	135	94	60	0,180	0,154	0,101	125	107	70
105	45	9,04	16,51	20,0 - NaOH	3,74	6,36	6,54	204	128	71	0,224	0,181	0,115	155	126	80
106	45	9,04	16,51	22,0 - NaOH	3,75	6,61	6,68	221	214	116	0,375	0,371	0,297	260	258	207
107	45	9,04	16,51	24,0 - NaOH	3,74	6,86	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
108	50	10,04	18,35	0	3,72	3,69	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
109	50	10,04	18,35	3,0 - NaOH	3,72	3,81	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
110	50	10,04	18,35	6,0 - NaOH	3,71	3,97	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
111	50	10,04	18,35	9,0 - NaOH	3,72	4,30	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
112	50	10,04	18,35	12,0 - NaOH	3,71	5,13	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
113	50	10,04	18,35	15,0 - NaOH	3,69	5,90	6,07	170	128	71	0,239	0,193	0,135	166	134	94
114	50	10,04	18,35	16,5 - NaOH	3,72	6,06	6,37	170	113	68	0,233	0,190	0,115	161	132	80
115	50	10,04	18,35	18,0 - NaOH	3,72	6,28	6,41	164	109	71	0,224	0,187	0,125	155	130	87
116	50	10,04	18,35	19,5 - NaOH	3,68	6,67	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
117	50	10,04	18,35	21,0 - NaOH	3,71	6,87	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
118	50	10,04	18,35	24,0 - NaOH	3,69	7,96	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
119	55	11,05	20,19	0	3,66	3,65	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
120	55	11,05	20,19	3,0 - NaOH	3,68	3,75	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
121	55	11,05	20,19	6,0 - NaOH	3,65	3,86	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
122	55	11,05	20,19	9,0 - NaOH	3,64	3,97	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
123	55	11,05	20,19	12,0 - NaOH	3,65	4,55	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
124	55	11,05	20,19	13,5 - NaOH	3,62	5,01	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
125	55	11,05	20,19	15,0 - NaOH	3,60	5,38	5,79	139	101	78	0,212	0,173	0,148	148	120	102

Tabela A – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm (continuação).

	Dosagem FeSO ₄ .7H ₂ O (mg/L)	Dosagem Fe ⁺² (mg/L)	Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosagem NaOH ou HCl (mg/L)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)			Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm ⁻¹)			% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100		
								15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min
126	55	11,05	20,19	16,5 - NaOH	3,60	5,71	5,94	179	131	86	0,235	0,184	0,134	163	128	93
127	55	11,05	20,19	18,0 - NaOH	3,62	5,81	6,01	173	123	69	0,206	0,159	0,108	143	110	75
128	55	11,05	20,19	21,0 - NaOH	3,63	6,15	6,23	190	161	82	0,227	0,208	0,113	158	144	78
129	55	11,05	20,19	24,0 - NaOH	3,61	6,44	6,51	274	245	149	0,532	0,504	0,433	370	350	300
130	60	12,05	22,02	3,0 - NaOH	3,53	3,57	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
131	60	12,05	22,02	6,0 - NaOH	3,52	3,68	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
132	60	12,05	22,02	9,0 - NaOH	3,52	3,86	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
133	60	12,05	22,02	12,0 - NaOH	3,61	4,19	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
134	60	12,05	22,02	15,0 - NaOH	3,60	4,79	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
135	60	12,05	22,02	16,5 - NaOH	3,57	5,44	6,05	121	94	75	0,178	0,160	0,130	123	111	90
136	60	12,05	22,02	18,0 - NaOH	3,58	5,95	6,31	169	118	66	0,208	0,151	0,100	144	105	69
137	60	12,05	22,02	19,5 - NaOH	3,58	6,31	6,44	227	175	86	0,273	0,230	0,149	189	160	103
138	60	12,05	22,02	24,0 - NaOH	3,58	7,67	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
139	60	12,05	22,02	27,0 - NaOH	3,58	8,54	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
140	65	13,06	23,85	3,0 - NaOH	3,57	3,63	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
141	65	13,06	23,85	6,0 - NaOH	3,57	3,74	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
142	65	13,06	23,85	9,0 - NaOH	3,56	3,90	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
143	65	13,06	23,85	12,0 - NaOH	3,55	4,15	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
144	65	13,06	23,85	15,0 - NaOH	3,53	4,71	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
145	65	13,06	23,85	16,5 - NaOH	3,57	5,20	5,83	151	136	118	0,253	0,236	0,200	175	164	139
146	65	13,06	23,85	18,0 - NaOH	3,52	5,58	5,92	134	105	80	0,215	0,183	0,153	149	127	106
147	65	13,06	23,85	19,5 - NaOH	3,55	5,89	6,13	182	141	88	0,264	0,182	0,124	183	127	86
148	65	13,06	23,85	21,0 - NaOH	3,57	5,96	6,25	163	124	70	0,209	0,173	0,126	145	120	88
149	65	13,06	23,85	24,0 - NaOH	3,56	6,43	6,58	233	150	71	0,248	0,208	0,135	172	144	94
150	65	13,06	23,85	27,0 - NaOH	3,55	6,83	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI

* CI – Coagulação Ineficiente; ** NC – Não Consta.

APÊNDICE B – Tabela com os 151 pares de valores de dosagem de coagulante x pH de coagulação referentes aos ensaios para a construção dos diagramas de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e > 100 kDa.

Tabela B – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 µm e > 100 kDa.

	Dosagem FeSO ₄ .7H ₂ O (mg/L)	Dosagem Fe ⁺² (mg/L)	Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosagem NaOH ou HCl (mg/L)	pH _{oxid}	pH _{cong}	pH _{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)			Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm ⁻¹)			% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100		
								15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min
1	5	1,00	1,83	24,0 - HCl	5,11	3,74	3,96	59	49	42	0,064	0,063	0,053	47	46	38
2	5	1,00	1,83	21,0 - HCl	5,13	3,81	4,06	55	47	38	0,059	0,055	0,050	43	40	37
3	5	1,00	1,83	0	5,07	5,07	5,93	60	54	44	0,061	0,057	0,048	45	42	35
4	5	1,00	1,83	1,5 - NaOH	5,12	5,61	-	CI*	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
5	5	1,00	1,83	3,0 - NaOH	5,11	6,02	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
6	5	1,00	1,83	4,5 - NaOH	5,15	6,22	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
7	5	1,00	1,83	6,0 - NaOH	5,05	6,33	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
8	5	1,00	1,83	12,0 - NaOH	5,02	6,96	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
9	5	1,00	1,83	18,0 - NaOH	5,01	8,75	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
10	7,5	1,51	2,75	24,0 - HCl	4,89	3,72	3,92	65	56	44	0,083	0,077	0,065	60	56	47
11	7,5	1,51	2,75	21,0 - HCl	4,84	3,80	4,00	63	55	45	0,080	0,077	0,073	59	56	53
12	7,5	1,51	2,75	18,0 - HCl	4,80	3,87	4,12	65	55	45	0,086	0,078	0,068	63	57	50
13	7,5	1,51	2,75	12,0 - HCl	4,83	4,04	4,32	56	51	40	0,086	0,079	0,068	63	58	50
14	7,5	1,51	2,75	6,0 - HCl	4,81	4,32	4,95	79	66	49	0,097	0,087	0,075	71	64	55
15	7,5	1,51	2,75	0	4,76	4,76	5,76	102	77	60	0,114	0,097	0,085	83	71	62
16	7,5	1,51	2,75	1,5 - NaOH	4,81	5,42	5,99	99	82	58	0,117	0,105	0,085	86	77	62
17	7,5	1,51	2,75	3,0 - NaOH	4,82	5,93	6,24	63	46	35	0,067	0,056	0,045	49	41	33
18	7,5	1,51	2,75	4,5 - NaOH	4,73	6,16	6,40	71	59	39	0,085	0,069	0,053	62	51	38
19	7,5	1,51	2,75	6,0 - NaOH	4,79	6,76	6,81	115	115	92	0,144	0,141	0,122	105	103	89
20	7,5	1,51	2,75	9,0 - NaOH	4,73	7,93	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
21	7,5	1,51	2,75	12,0 - NaOH	4,67	8,73	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
22	10	2,01	3,67	24,0 - HCl	4,52	3,70	3,90	58	48	41	0,094	0,087	0,080	69	64	59
23	10	2,01	3,67	21,0 - HCl	4,58	3,77	3,99	50	41	38	0,089	0,083	0,078	65	60	57
24	10	2,01	3,67	18,0 - HCl	4,55	3,84	4,08	64	55	47	0,108	0,101	0,091	79	73	66
25	10	2,01	3,67	12,0 - HCl	4,57	3,99	4,26	66	56	47	0,116	0,106	0,095	85	78	69

[illegible]

[illegible]

Cor Aparente remanescente (uH)	Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm ⁻¹)	% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100
--------------------------------	---	--

[illegible]

[illegible]

Tabela B – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 µm e > 100 kDa (continuação).

	Dosagem FeSO ₄ .7H ₂ O (mg/L)	Dosagem Fe ⁺² (mg/L)	Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosagem NaOH ou HCl (mg/L)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)			Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm ⁻¹)			% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100		
								15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min
126	55	11,05	20,19	6,0 – NaOH	3,79	3,99	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
127	55	11,05	20,19	12,0 – NaOH	3,77	4,67	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
128	55	11,05	20,19	13,5 – NaOH	3,80	5,02	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
129	55	11,05	20,19	15,0 – NaOH	3,78	5,59	6,14	102	89	79	0,196	0,184	0,164	143	135	120
130	55	11,05	20,19	18,0 - NaOH	3,77	6,23	6,47	147	96	59	0,177	0,145	0,092	129	106	67
131	55	11,05	20,19	19,5 - NaOH	3,79	6,48	6,65	169	108	67	0,200	0,161	0,104	146	118	76
132	55	11,05	20,19	21,0 – NaOH	3,78	6,72	6,82	169	159	87	0,210	0,199	0,119	153	145	87
133	55	11,05	20,19	22,5 – NaOH	3,77	6,98	7,00	175	147	104	0,281	0,252	0,183	205	184	134
134	60	12,05	22,02	6,0 – HCl	3,68	3,62	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
135	60	12,05	22,02	7,5 – NaOH	3,67	3,95	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
136	60	12,05	22,02	13,5 – NaOH	3,67	4,66	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
137	60	12,05	22,02	15,0 – NaOH	3,69	5,04	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
138	60	12,05	22,02	18,0 – NaOH	3,70	5,84	6,17	85	64	54	0,129	0,106	0,093	94	78	68
139	60	12,05	22,02	19,5 – NaOH	3,69	6,11	6,34	120	86	58	0,172	0,132	0,092	126	96	67
140	60	12,05	22,02	21,0 – NaOH	3,71	6,32	6,44	128	86	58	0,178	0,140	0,102	130	102	74
141	60	12,05	22,02	22,5 – NaOH	3,71	6,55	6,64	192	112	66	0,218	0,179	0,116	159	131	85
142	60	12,05	22,02	24,0 – NaOH	3,71	6,76	6,82	179	150	83	0,255	0,208	0,129	186	152	94
143	65	13,06	23,85	6,0 – HCl	3,66	3,61	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
144	65	13,06	23,85	9,0 – NaOH	3,68	4,00	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
145	65	13,06	23,85	15,0 – NaOH	3,67	4,86	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
146	65	13,06	23,85	18, - NaOH	3,71	5,53	5,89	79	74	69	0,168	0,160	0,148	122	117	108
147	65	13,06	23,85	19,5 – NaOH	3,72	5,88	6,12	118	86	63	0,171	0,138	0,107	125	100	78
148	65	13,06	23,85	21,0 – NaOH	3,71	6,08	6,28	145	89	65	0,190	0,150	NC**	139	109	NC**
149	65	13,06	23,85	22,5 – NaOH	3,68	6,28	6,45	130	87	63	0,178	0,140	0,106	130	102	78
150	65	13,06	23,85	24,0 – NaOH	3,69	6,49	6,60	202	151	74	0,231	0,198	0,122	169	144	89

Tabela B – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 0,45 μm e $> 100 \text{ kDa}$ (continuação).

	Dosagem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mg/L)	Dosagem Fe^{+2} (mg/L)	Dosagem H_2O_2 (mg/L)	Dosagem NaOH ou HCl (mg/L)	pH_{oxid}	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)			Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm^{-1})			% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - $(A/A_0) \cdot 100$		
								15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min
151	65	13,06	23,85	25,5 - NaOH	3,67	6,73	6,75	229	173	83	0,246	0,211	0,135	180	154	99

* CI – Coagulação Ineficiente; ** NC – Não Consta.

APÊNDICE C – Tabela com os 116 pares de valores de dosagem de coagulante x pH de coagulação referentes aos ensaios para a construção dos diagramas de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs entre 100 e 30 kDa.

Tabela C – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 100 e 30 kDa.

	Dosagem FeSO ₄ .7H ₂ O (mg/L)	Dosagem Fe ⁺² (mg/L)	Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosagem NaOH ou HCl (mg/L)	pH _{oxid}	pH _{cong}	pH _{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)			Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm ⁻¹)			% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100		
								15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min
1	5	1,00	1,83	24,0 – HCl	5,17	3,70	-	CI*	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
2	5	1,00	1,83	6,0 – HCl	5,08	4,35	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
3	5	1,00	1,83	0	4,97	4,97	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
4	5	1,00	1,83	1,5 – NaOH	5,15	5,56	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
5	5	1,00	1,83	6,0 – NaOH	5,03	6,41	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
6	5	1,00	1,83	10,5 – NaOH	5,00	6,85	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
7	7,5	1,51	2,75	24,0 – HCl	4,90	3,70	3,92	73	63	44	0,120	0,107	0,083	59	53	41
8	7,5	1,51	2,75	6,0 – HCl	4,86	4,26	5,11	93	70	48	0,145	0,121	0,091	71	59	44
9	7,5	1,51	2,75	0	4,81	4,86	5,70	112	89	66	0,222	0,193	0,155	109	95	76
10	7,5	1,51	2,75	3,0 – NaOH	4,87	5,92	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
11	7,5	1,51	2,75	6,0 – NaOH	4,84	6,32	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
12	7,5	1,51	2,75	10,5 – NaOH	4,81	6,92	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
13	10	2,01	3,67	24,0 – HCl	4,76	3,74	3,93	73	55	40	0,119	0,102	0,083	58	50	41
14	10	2,01	3,67	6,0 – HCl	4,72	4,23	4,78	84	64	39	0,125	0,107	0,083	61	53	41
15	10	2,01	3,67	0	4,71	4,72	5,66	65	48	31	0,113	0,091	0,063	55	44	31
16	10	2,01	3,67	1,5 – NaOH	4,74	5,59	5,95	114	97	57	0,164	0,145	0,100	81	71	49
17	10	2,01	3,67	3,0 – NaOH	4,69	5,93	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
18	10	2,01	3,67	4,5 – NaOH	4,61	6,23	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
19	15	3,01	5,50	24,0 – HCl	4,39	3,70	3,85	93	70	41	0,167	0,145	0,106	82	71	52
20	15	3,01	5,50	6,0 – HCl	4,37	4,12	4,36	109	76	54	0,197	0,171	0,154	96	84	76
21	15	3,01	5,50	0	4,34	4,32	4,98	117	94	65	0,197	0,165	0,133	96	81	65
22	15	3,01	5,50	1,5 – NaOH	4,36	4,58	5,63	130	112	65	0,222	0,208	0,151	109	102	74
23	15	3,01	5,50	3,0 – NaOH	4,34	5,09	5,91	130	114	71	0,218	0,198	0,148	107	97	72
24	15	3,01	5,50	4,5 – NaOH	4,33	5,80	6,15	82	47	30	0,130	0,086	0,064	64	42	31
25	15	3,01	5,50	6,0 – NaOH	4,38	6,06	6,30	90	75	39	0,162	0,136	0,076	79	67	37

Tabela C – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 100 e 30 kDa (continuação).

	Dosagem FeSO ₄ .7H ₂ O (mg/L)	Dosagem Fe ⁺² (mg/L)	Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosagem NaOH ou HCl (mg/L)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)			Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm ⁻¹)			% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100		
								15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min
26	15	3,01	5,50	7,5 – NaOH	4,36	6,35	6,54	108	90	56	0,220	0,187	0,120	108	92	59
27	15	3,01	5,50	9,0 – NaOH	4,31	6,56	6,70	114	101	79	0,296	0,274	0,238	145	134	117
28	20	4,02	7,34	24,0 – HCl	4,23	3,71	3,88	114	101	60	0,218	0,212	0,170	107	104	83
29	20	4,02	7,34	6,0 – HCl	4,20	4,07	4,28	130	113	71	0,245	0,231	0,195	120	113	95
30	20	4,02	7,34	0	4,22	4,21	4,65	135	101	73	0,255	0,225	0,193	125	110	95
31	20	4,02	7,34	3,0 – NaOH	4,24	4,60	5,72	132	106	71	0,246	0,225	0,187	121	110	92
32	20	4,02	7,34	4,5 – NaOH	4,23	5,17	5,99	141	126	79	0,254	0,233	0,170	124	114	83
33	20	4,02	7,34	6,0 – NaOH	4,22	5,84	6,23	64	44	31	0,104	0,079	0,061	51	39	30
34	20	4,02	7,34	7,5 – NaOH	4,27	6,15	6,46	80	56	26	0,138	0,093	0,055	67	45	27
35	20	4,02	7,34	9,0 – NaOH	4,25	6,46	6,67	103	78	41	0,183	0,143	0,083	90	70	41
36	20	4,02	7,34	10,5 – NaOH	4,22	6,77	6,81	135	121	93	0,329	0,306	0,271	161	150	133
37	25	5,02	9,17	24,0 – HCl	4,09	3,78	3,85	133	127	112	0,325	0,319	0,301	159	156	147
38	25	5,02	9,17	6,0- HCl	4,08	3,95	4,13	159	153	134	0,360	0,352	0,328	176	173	161
39	25	5,02	9,17	0	4,08	4,08	4,34	178	156	134	0,372	0,352	0,334	182	173	164
40	25	5,02	9,17	4,5 – NaOH	4,14	4,64	5,70	159	147	117	0,321	0,316	0,278	157	155	136
41	25	5,02	9,17	7,5 – NaOH	4,14	5,79	6,29	66	48	34	0,126	0,095	0,076	62	47	37
42	25	5,02	9,17	9,0 – NaOH	4,09	6,19	6,46	71	48	31	0,117	0,082	0,056	58	40	27
43	25	5,02	9,17	10,5 – NaOH	4,08	6,41	6,56	79	60	36	0,135	0,095	0,064	66	47	31
44	25	5,02	9,17	12,0 – NaOH	4,07	6,69	6,79	125	97	48	0,197	0,161	0,103	96	79	50
45	25	5,02	9,17	15,0 – NaOH	4,09	7,30	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
46	30	6,03	11,01	21,0 – HCl	4,06	3,71	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
47	30	6,03	11,01	0	4,05	4,03	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
48	30	6,03	11,01	3,0 – NaOH	4,03	4,22	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
49	30	6,03	11,01	7,5 – NaOH	4,09	5,15	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
50	30	6,03	11,01	9,0 – NaOH	4,08	5,87	6,29	68	49	36	0,117	0,092	0,077	58	45	38

Tabela C – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 100 e 30 kDa (continuação).

	Dosagem FeSO ₄ .7H ₂ O (mg/L)	Dosagem Fe ⁺² (mg/L)	Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosagem NaOH ou HCl (mg/L)	pH _{oxid}	pH _{cong}	pH _{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)			Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm ⁻¹)			% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100		
								15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min
51	30	6,03	11,01	10,5 – NaOH	4,06	6,18	6,49	71	55	35	0,119	0,086	0,065	58	42	32
52	30	6,03	11,01	12,0 – NaOH	3,97	6,44	6,53	87	64	40	0,144	0,104	0,074	71	51	36
53	30	6,03	11,01	13,5 – NaOH	3,98	6,61	6,75	109	86	52	0,184	0,153	0,100	90	75	49
54	30	6,03	11,01	15,0 – NaOH	3,97	6,89	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
55	35	7,03	12,84	18,0 – HCl	3,98	3,71	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
56	35	7,03	12,84	6,0 – NaOH	3,96	4,42	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
57	35	7,03	12,84	9,0 – NaOH	3,96	5,21	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
58	35	7,03	12,84	10,5 – NaOH	3,96	5,84	6,32	76	57	39	0,129	0,098	0,070	63	48	35
59	35	7,03	12,84	12,0 – NaOH	3,95	6,19	6,47	80	63	45	0,134	0,105	0,077	66	52	38
60	35	7,03	12,84	13,5 – NaOH	3,97	6,46	6,60	104	78	47	0,168	0,132	0,082	82	65	40
61	35	7,03	12,84	15,0 – NaOH	3,95	6,73	6,79	181	165	97	0,369	0,351	0,260	181	172	128
62	35	7,03	12,84	16,5 – NaOH	3,94	6,99	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
63	40	8,04	14,68	15,0 – HCl	3,88	3,69	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
64	40	8,04	14,68	4,5 – NaOH	3,86	4,10	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
65	40	8,04	14,68	10,5 – NaOH	3,86	5,25	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
66	40	8,04	14,68	12,0 – NaOH	3,88	5,65	6,03	75	67	61	0,148	0,136	0,126	72	67	62
67	40	8,04	14,68	13,5 – NaOH	3,89	5,94	6,19	74	52	37	0,108	0,085	0,068	53	42	33
68	40	8,04	14,68	15,0 – NaOH	3,88	6,21	6,35	80	59	42	0,127	0,100	0,075	62	49	37
69	40	8,04	14,68	16,5 – NaOH	3,87	6,40	6,43	79	59	39	0,127	0,094	0,074	62	46	36
70	40	8,04	14,68	18,0 – NaOH	3,88	6,56	6,65	112	78	47	0,178	0,132	0,085	87	65	42
71	40	8,04	14,68	19,5 – NaOH	3,86	6,75	6,84	136	111	69	0,199	0,168	0,121	98	82	59
72	45	9,04	16,51	12,0 - HCl	3,84	3,70	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
73	45	9,04	16,51	6,0 - NaOH	3,84	4,15	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
74	45	9,04	16,51	12,0 - NaOH	3,84	5,49	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
75	45	9,04	16,51	13,5 - NaOH	3,86	5,72	6,01	84	69	60	0,146	0,133	0,117	72	65	58

[illegible]

Tabela C – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada na membrana de 100 e 30 kDa (continuação).

	Dosagem FeSO ₄ .7H ₂ O (mg/L)	Dosagem Fe ⁺² (mg/L)	Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosagem NaOH ou HCl (mg/L)	pH _{oxid}	pH _{cong}	pH _{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)			Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm ⁻¹)			% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100		
								15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min
101	60	12,05	22,02	15,5 - NaOH	3,69	5,20	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
102	60	12,05	22,02	16,5 - NaOH	3,70	5,58	6,11	111	89	73	0,190	0,169	0,144	93	83	71
103	60	12,05	22,02	18,0 - NaOH	3,70	5,97	6,32	151	86	54	0,208	0,148	0,093	102	72	45
104	60	12,05	22,02	19,5 - NaOH	3,68	6,27	6,48	143	82	58	0,208	0,135	0,100	102	66	49
105	60	12,05	22,02	21,0 - NaOH	3,70	6,36	6,58	191	112	60	0,240	0,189	0,107	118	93	53
106	60	12,05	22,02	22,5 - NaOH	3,70	6,67	6,77	171	139	77	0,243	0,203	0,130	119	100	64
107	60	12,05	22,02	24,0 - NaOH	3,69	6,98	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
108	65	13,06	23,85	3,0 - HCl	3,67	3,62	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
109	65	13,06	23,85	11,0 - NaOH	3,67	4,12	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
110	65	13,06	23,85	15,0 - NaOH	3,66	4,68	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
111	65	13,06	23,85	18,0 - NaOH	3,68	5,62	6,18	95	78	65	0,167	0,148	0,129	82	72	63
112	65	13,06	23,85	19,5 - NaOH	3,69	6,05	6,32	162	92	58	0,218	0,160	0,104	107	78	51
113	65	13,06	23,85	21,0 - NaOH	3,68	6,35	6,49	182	96	59	0,238	0,161	0,104	117	79	51
114	65	13,06	23,85	22,5 - NaOH	3,70	6,47	6,62	192	112	65	0,234	0,178	0,116	115	87	57
115	65	13,06	23,85	24,0 - NaOH	3,70	6,87	6,83	199	182	137	0,389	0,371	0,278	191	182	136
116	65	13,06	23,85	25,5 - NaOH	3,68	7,25	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI

* CI – Coagulação Ineficiente; ** NC – Não Consta.

APÊNDICE D – Tabela com os 116 pares de valores de dosagem de coagulante x pH de coagulação referentes aos ensaios para a construção dos diagramas de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 KDa.

[illegible]

Tabela D – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa (continuação).

	Dosagem FeSO ₄ ·7H ₂ O (mg/L)	Dosagem Fe ⁺² (mg/L)	Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosagem NaOH ou HCl (mg/L)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)			Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm ⁻¹)			% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100		
								15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min
26	15	3,01	5,50	7,5 - NaOH	4,40	6,16	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
27	15	3,01	5,50	9,5 - NaOH	4,38	6,38	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
28	20	4,02	7,34	24,0 - HCl	4,29	3,67	3,80	123	109	54	0,231	0,224	0,151	78	75	51
29	20	4,02	7,34	6,0 - HCl	4,24	4,05	4,24	146	128	76	0,276	0,248	0,184	93	83	62
30	20	4,02	7,34	0	4,23	4,22	4,62	157	127	96	0,283	0,252	0,219	95	84	74
31	20	4,02	7,34	3,0 - NaOH	4,19	4,61	5,60	164	153	122	0,319	0,305	0,262	107	102	88
32	20	4,02	7,34	4,5 - NaOH	4,18	5,39	5,92	143	121	54	0,255	0,216	0,110	86	72	37
33	20	4,02	7,34	6,0 - NaOH	4,16	5,82	6,13	128	97	46	0,234	0,184	0,101	78	62	34
34	20	4,02	7,34	7,5 - NaOH	4,19	6,08	6,37	149	133	93	0,342	0,323	0,260	115	108	87
35	20	4,02	7,34	9,0 - NaOH	4,18	6,38	6,49	152	149	134	0,397	0,394	0,383	133	132	129
36	20	4,02	7,34	10,5 - NaOH	4,20	6,56	6,61	146	132	117	0,396	0,382	0,370	133	128	124
37	25	5,02	9,17	24,0 - HCl	4,15	3,62	3,76	136	128	73	0,282	0,282	0,209	95	95	70
38	25	5,02	9,17	6,0 - HCl	4,15	3,96	4,17	162	150	137	0,328	0,306	0,286	110	103	96
39	25	5,02	9,17	0	4,13	4,11	4,50	183	159	145	0,329	0,297	0,286	110	100	96
40	25	5,02	9,17	4,5 - NaOH	4,18	5,00	5,70	170	154	80	0,325	0,306	0,206	109	103	69
41	25	5,02	9,17	7,5 - NaOH	4,17	5,77	6,00	157	130	54	0,300	0,247	0,119	101	83	40
42	25	5,02	9,17	9,0 - NaOH	4,15	6,00	6,20	151	113	48	0,287	0,216	0,112	96	72	38
43	25	5,02	9,17	10,5 - NaOH	4,15	6,13	6,17	157	144	84	0,320	0,290	0,186	107	97	62
44	25	5,02	9,17	12,0 - NaOH	4,15	6,26	6,38	183	176	159	0,446	0,437	0,425	150	147	143
45	25	5,02	9,17	13,5 - NaOH	4,12	6,44	6,46	180	149	116	0,447	0,419	0,387	150	141	130
46	30	6,03	11,01	21,0 - HCl	4,06	3,66	3,80	152	149	126	0,353	0,353	0,315	119	119	106
47	30	6,03	11,01	0	4,05	4,04	4,27	221	208	201	0,399	0,385	0,377	134	129	126
48	30	6,03	11,01	3,0 - NaOH	4,03	4,30	4,92	214	184	151	0,380	0,349	0,310	128	117	104
49	30	6,03	11,01	7,5 - NaOH	4,04	5,39	5,96	135	86	42	0,234	0,167	0,091	78	56	30
50	30	6,03	11,01	9,0 - NaOH	4,01	5,77	6,05	149	101	44	0,265	0,180	0,082	89	60	27

Tabela D – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa (continuação).

	Dosagem FeSO ₄ .7H ₂ O (mg/L)	Dosagem Fe ⁺² (mg/L)	Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosagem NaOH ou HCl (mg/L)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)			Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm ⁻¹)			% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100		
								15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min
51	30	6,03	11,01	10,5 - NaOH	4,01	6,00	6,20	142	96	44	0,252	0,178	0,093	84	60	31
52	30	6,03	11,01	12,0 - NaOH	4,06	6,13	6,32	165	120	65	0,303	0,252	0,149	102	84	50
53	30	6,03	11,01	13,5 - NaOH	4,03	6,35	6,45	207	192	154	0,501	0,492	0,458	168	165	154
54	30	6,03	11,01	15,0 - NaOH	4,00	6,55	6,61	192	170	142	0,499	0,481	0,457	167	161	153
55	35	7,03	12,84	18,0 - HCl	3,98	3,67	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
56	35	7,03	12,84	3,0 - NaOH	3,97	4,12	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
57	35	7,03	12,84	7,5 - NaOH	3,95	5,00	5,74	178	135	92	0,339	0,300	0,212	114	101	71
58	35	7,03	12,84	9,0 - NaOH	3,95	5,39	5,88	117	67	44	0,195	0,129	0,089	65	43	30
59	35	7,03	12,84	10,5 - NaOH	3,96	5,75	6,07	144	89	39	0,237	0,154	0,077	80	52	26
60	35	7,03	12,84	12,0 - NaOH	3,92	6,04	6,17	133	79	41	0,227	0,140	0,079	76	47	27
61	35	7,03	12,84	13,5 - NaOH	3,96	6,17	6,23	168	130	55	0,275	0,217	0,108	92	73	36
62	35	7,03	12,84	15,0 - NaOH	3,96	6,30	6,35	193	121	60	0,320	0,258	0,142	107	87	48
63	35	7,03	12,84	16,5 - NaOH	3,94	6,45	6,53	213	175	108	0,520	0,490	0,406	174	164	136
64	40	8,04	14,68	15,0 - HCl	3,90	3,67	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
65	40	8,04	14,68	4,5 - NaOH	3,88	4,14	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
66	40	8,04	14,68	10,5 - NaOH	3,88	5,52	5,96	114	70	47	0,184	0,121	0,084	62	41	28
67	40	8,04	14,68	12,0 - NaOH	3,90	5,79	6,09	114	69	40	0,183	0,124	0,084	62	42	28
68	40	8,04	14,68	13,5 - NaOH	3,92	6,09	6,29	130	85	44	0,233	0,173	0,094	78	58	32
69	40	8,04	14,68	15,0 - NaOH	3,87	6,28	6,42	140	86	51	0,255	0,183	0,114	86	62	38
70	40	8,04	14,68	16,5 - NaOH	3,90	6,47	6,58	194	146	75	0,342	0,303	0,203	115	102	68
71	40	8,04	14,68	18,0 - NaOH	3,90	6,72	6,73	252	236	210	0,685	0,670	0,650	230	225	218
72	40	8,04	14,68	19,5 - NaOH	3,89	6,96	6,93	197	188	180	0,708	0,692	0,675	237	232	227
73	45	9,04	16,51	12,0 - HCl	3,85	3,69	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
74	45	9,04	16,51	6,0 - NaOH	3,85	4,18	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
75	45	9,04	16,51	12,0 - NaOH	3,84	5,65	6,10	103	65	46	0,161	0,119	0,088	54	40	30

[illegible]

Tabela D – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs < 30 kDa (continuação).

	Dosagem FeSO ₄ .7H ₂ O (mg/L)	Dosagem Fe ⁺² (mg/L)	Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosagem NaOH ou HCl (mg/L)	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)			Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm ⁻¹)			% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100		
								15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min
101	60	12,05	22,02	15,5 - NaOH	3,71	5,49	5,90	144	93	67	0,217	0,159	0,125	73	53	42
102	60	12,05	22,02	16,5 - NaOH	3,73	5,61	5,96	125	83	56	0,192	0,150	0,106	65	50	36
103	60	12,05	22,02	18,0 - NaOH	3,73	5,87	6,06	162	102	52	0,246	0,163	0,098	83	55	33
104	60	12,05	22,02	19,5 - NaOH	3,72	6,03	6,19	172	105	56	0,250	0,159	0,102	84	53	34
105	60	12,05	22,02	21,0 - NaOH	3,73	6,19	6,27	183	102	59	0,252	0,190	0,115	84	64	39
106	60	12,05	22,02	22,5 - NaOH	3,74	6,40	6,51	264	135	59	0,328	0,228	0,116	110	77	39
107	60	12,05	22,02	24,0 - NaOH	3,71	6,54	6,64	201	108	67	0,295	0,220	0,145	99	74	49
108	65	13,06	23,85	3,0 - HCl	3,69	3,66	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
109	65	13,06	23,85	11,0 - NaOH	3,71	4,24	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
110	65	13,06	23,85	16,5 - NaOH	3,68	5,58	6,00	144	93	67	0,207	0,155	0,117	69	52	39
111	65	13,06	23,85	18,0 - NaOH	3,71	5,72	6,02	139	87	59	0,217	0,149	0,112	73	50	38
112	65	13,06	23,85	19,5 - NaOH	3,71	5,98	6,21	161	103	55	0,233	0,159	0,095	78	53	32
113	65	13,06	23,85	21,0 - NaOH	3,70	6,17	6,33	178	93	59	0,245	0,173	0,114	82	58	38
114	65	13,06	23,85	22,5 - NaOH	3,71	6,26	6,38	218	114	66	0,277	0,196	0,124	93	66	42
115	65	13,06	23,85	24,0 - NaOH	3,68	6,48	6,53	280	157	70	0,341	0,244	0,145	114	82	49
116	65	13,06	23,85	25,5 - NaOH	3,68	6,64	6,65	256	160	76	0,362	0,277	0,177	122	93	59

* CI – Coagulação Ineficiente; ** NC – Não Consta.

APÊNDICE E – Tabela com os 135 pares de valores de dosagem de coagulante (Sulfato Ferroso) x pH de coagulação referentes aos ensaios para a construção dos diagramas de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm .

Cor Aparente remanescente (uH)	Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm ⁻¹)	% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - (A/A ₀)*100
--------------------------------	---	--

[illegible]

Tabela E – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante (Sulfato Ferroso) x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm (continuação).

[illegible]

Cor Aparente remanescente (uH)	Absorvância remanescente a 253.7 nm (cm ⁻¹)	% remanescente da Absorvância a 253.7 nm - (A/A ₀)*100
--------------------------------	---	--

[illegible]

Tabela E – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante (Sulfato Ferroso) x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm (continuação).

[illegible]

Tabela E – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante (Sulfato Ferroso) x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 µm (continuação).

[illegible]

Tabela E – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e flotação visando a otimização da dosagem de coagulante (Sulfato Ferroso) x pH de coagulação para a água de estudo contendo a fração das SHs filtrada apenas na membrana de 0,45 μm (continuação).

	Dosagem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mg/L)	Dosagem Fe^{+2} (mg/L)	Dosagem NaOH ou HCl (mg/L)	pH_{coag}	pH_{flot}	Cor Aparente remanescente (uH)			Absorvância remanescente a 253,7 nm (cm^{-1})			% remanescente da Absorvância a 253,7 nm - $(A/A_0) \cdot 100$		
						15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min	15cm/min	10cm/min	5cm/min
126	65	13,06	12,0 - NaOH	6,14	6,22	135	122	102	0,178	0,172	0,149	125	121	105
127	65	13,06	15,0 - NaOH	6,27	6,31	83	77	74	0,168	0,161	0,157	118	113	110
128	65	13,06	18,0 - NaOH	6,43	6,33	92	83	77	0,176	0,165	0,149	124	117	105
129	65	13,06	30,0 - NaOH	6,60	-	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
130	70	14,06	15,0 - NaOH	6,23	6,26	77	74	70	0,163	0,155	0,146	115	109	103
131	70	14,06	18,0 - NaOH	6,33	6,27	101	86	79	0,187	0,173	0,157	131	122	110
132	70	14,06	21,0 - NaOH	6,40	6,35	150	112	103	0,225	0,201	0,183	158	142	129
133	75	15,07	15,0 - NaOH	6,14	6,21	80	78	74	0,182	0,173	0,160	128	122	113
134	75	15,07	18,0 - NaOH	6,24	6,34	96	89	82	0,176	0,173	0,160	124	122	113
135	75	15,07	23,0 - NaOH	6,30	6,28	204	149	114	0,260	0,217	0,190	183	153	134

* CI – Coagulação Ineficiente; ** NC – Não Consta.