ESTUDO DA COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO DE ÁGUAS SINTÉTICAS
E NATURAIS COM TURBIDEZ E COR VARIÁVEIS

CARLOS GOMES DA NAVE MENDES

DEDALUS - Acervo - EESC

31100016714

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Hidráulica e Saneamento.

São Carlos
Estado de São Paulo
Dezembro, 1989

ESTUDO DA COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO DE ÁGUAS SINTÉTICAS
E NATURAIS COM TURBIDEZ E COR VARIÁVEIS

CARLOS GOMES DA NAVE MENDES

Orientador: LUIZ DI BERNARDO

*Tese apresentada à Escola de Engenharia
de São Carlos, da Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de
Doutor em Hidráulica e Saneamento*

São Carlos
Estado de São Paulo
Dezembro, 1989

DEDICATÓRIA

A meus pais Manuel e Maria Cristina;
meus irmãos José Manuel e Elisabete Cristina;
minha esposa Cristina;
meus filhos Marcelo, Lucas e Laura Cristina.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Di Bernardo, meu instrutor e orientador.

Ao amigo Austregêsilo Ferreira Guimarães, companheiro com quem partilhei todos os momentos principais, iniciais deste estudo.

À FAPESP, pelo auxílio financeiro concedido para aquisição de equipamentos e montagem da instalação e na forma de Bolsa de Doutoramento durante o período de março/86 a agosto/88.

Aos amigos Álvaro Vaz Macia, Valdecir Aparecido de Arruda, Valéria Isabel Peres, João Borsoni Junior, Maria Aparecida Perez Viu - dez e Paulo Fragiã como que dedicaram comigo muitos momentos na realização do presente trabalho.

À COPESP, na qual trabalho desde janeiro/89, principalmente nas pessoas dos amigos José Roberto Custódio de Lima e Heitor Lobato Díaz Junior que com o apoio permitiram a concretização do presente trabalho.

RESUMO

Este trabalho apresenta uma extensa revisão bibliográfica enfocando os aspectos químicos e cinéticos da coagulação e floculação de águas contendo cor e turbidez. São fornecidos dados de um grande número de ensaios de floculação realizados em instalação especialmente construída para estudar a coagulação e floculação de diversos tipos de águas preparadas em laboratório e naturais, contendo turbidez e cor.

Como resultado, é proposta uma metodologia para a determinação de valores ótimos de dosagem de coagulante e respectivo pH, úteis para o tratamento de águas de abastecimento através da coagulação nos mecanismos de adsorção-neutralização e varredura, seguidos de floculação e sedimentação. Ainda com base no trabalho experimental realizado, é proposto um novo modelo matemático para correlacionar os dados do gradiente de velocidade ótimo com os períodos de floculação. Este modelo constitui-se em um aperfeiçoamento daquele apresentado anteriormente por ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (4), acrescentando-se um novo parâmetro denominado gradiente de velocidade mínimo (G'), para o qual obtêm-se crescentes eficiências de remoção de partículas floculadas por sedimentação com o aumento do período de floculação.

SUMMARY

An extensive review of the literature, concerning chemical and kinetic aspects of coagulation and flocculation of several inicial qualitys of colored or turbid water is presented herein.

An experimental work was carried out using a special facility to study all the aspects related to coagulation and flocculation of several types of synthetic and natural waters.

Based on the results obtained in this work, a new methodology to investigate optimum coagulant dosis and respective pH considering both coagulation mechanisms, adsorption-neutralization and sweep coagulation, is presented. In addition, a new mathematical expression was derived to related optimum velocity gradient and mixing time for flocculation. This model is a refinement of that presented earlier by ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (4), including a new parameter named minimum velocity gradient (G') that permit an increase performance of the remotion of the inicial turbidity and color of water with the increase of the flocculation time.

SUMÁRIO

página

LISTA DE SÍMBOLOS	
LISTA DE QUADROS	
LISTA DE FIGURAS	
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	04
3. REVISÃO DA LITERATURA	06
3.1. Introdução	06
3.2. Partículas Causadoras de Turbidez	06
3.3. Substâncias Causadoras de Cor	10
3.3.1. Natureza e Propriedades da Cor de Origem Orgânica ..	10
3.3.2. Problemas Relacionados com a Presença de Compos	
tos Orgânicos em Águas	13
3.4. Fundamentos Químicos da Superfície dos Colóides	15
3.4.1. Sistemas Coloidais	15
3.4.2. Cargas Superficiais das Partículas Coloidais	16
3.4.3. Dupla Camada Elétrica	17
3.4.4. Força de Atração de VAN DER WAALS	22
3.4.5. Fatores de Estabilidade e Instabilidade	22
3.5. Teoria da Coagulação	23
3.5.1. Mecanismos de Desestabilização	23
3.5.1.1. Ação de Redução das Forças Repulsivas	23
3.5.1.2. Ação de Mecanismos de Transporte	31
3.5.2. Coagulação com Sulfato de Alumínio	33
3.5.2.1. Reações Químicas do Sulfato de Alumínio com a	
Água	33
3.5.2.2. Diagrama de Equilíbrio das Espécies de Alumí	
nio	39
3.5.2.3. Mecanismos de Coagulação com Sulfato de Alumí	
nio	44
3.6. Estudos Experimentais da Coagulação	47
3.6.1. Coagulação de Águas para Remoção de Turbidez	47
3.6.2. Coagulação de Águas para Remoção de Cor	57

3.6.3. Coagulação de Águas para Remoção de Cor e Turbidez.	60
3.7. Aspectos Relevantes sobre a Floculação	70
3.8. Breve Discussão sobre a Revisão da Literatura	77
4. MATERIAIS E MÉTODOS	80
4.1. Equipamentos Utilizados	80
4.2. Instalação para Preparação e Homogeneização das Águas Ar tificiais e Naturais	81
4.3. Instalação para os Ensaios de Floculação	82
4.3.1. Projeto da Instalação	82
4.3.2. Descrição da Instalação	84
4.3.3. Calibração da Instalação	88
4.4. Preparação das Águas para Estudo	98
4.4.1. Características Principais	98
4.4.2. Turbidez	98
4.4.3. Cor	101
4.4.3.1. Extração	101
4.4.3.2. Determinação da Cor	101
4.4.4. Alcalinizante, Coagulante e Ajustes de pH	105
4.5. Metodologia para a Realização dos Ensaios de Floculação ..	110
4.5.1. Introdução	110
4.5.2. Construção do Diagrama de Coagulação	110
4.5.3. Determinação dos Parâmetros Ótimos de Mistura Rá pida	112
4.5.4. Determinação dos Parâmetros Ótimos de Floculação ..	113
4.5.5. Determinação da Influência da Concentração da So lução Estoque do Coagulante	115
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	117
5.1. Características das Águas Estudadas	117
5.2. Ensaios Preliminares	117
5.3. Diagramas de Coagulação	119
5.4. Otimização dos Parâmetros de Mistura Rápida	134
5.5. Otimização dos Parâmetros de Floculação	135
5.6. Influência da Concentração da Solução Estoque do Coagu lante	142
5.7. Figuras dos Resultados Experimentais Obtidos	144
5.7.1. Água Tipo I	5.1 - 5.13
5.7.2. Água Tipo II	5.13 - 5.22

5.7.3. Água Tipo III	5.23-5.32
5.7.4. Água Tipo IV	5.33-5.43
5.7.5. Água Tipo V	5.44-5.54
5.7.6. Água Tipo VI	5.55-5.59
5.7.7. Água Tipo VII	5.60-5.69
5.7.8. Água Tipo VIII	5.70-5.78
5.7.9. Água Tipo IX	5.79-5.83
5.7.10. Água Tipo X	5.84-5.88
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	233
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	238

APÊNDICES

A. Diagramas de Coagulação das Águas Ensaçadas (Tipos I a V)	VOLUME I
B. Planilhas dos Resultados dos Ensaios de Flocculação da <u>Á</u> gua Tipo I	VOLUME II
C. Planilhas dos Resultados dos Ensaios de Flocculação da <u>Á</u> gua Tipo II	VOLUME II
D. Planilhas dos Resultados dos Ensaios de Flocculação da <u>Á</u> gua Tipo III	VOLUME III
E. Planilhas dos Resultados dos Ensaios de Flocculação da <u>Á</u> gua Tipo IV	VOLUME III
F. Planilhas dos Resultados dos Ensaios de Flocculação da <u>Á</u> gua Tipo V	VOLUME III
G. Planilhas dos Resultados dos Ensaios de Flocculação da <u>Á</u> gua Tipo VI	VOLUME III
H. Planilhas dos Resultados dos Ensaios de Flocculação da <u>Á</u> gua Tipo VII	VOLUME III
I. Planilhas dos Resultados dos Ensaios de Flocculação da <u>Á</u> gua Tipo VIII	VOLUME III
J. Planilhas dos Resultados dos Ensaios de Flocculação da <u>Á</u> gua Tipo IX	VOLUME III
k. Planilhas dos Resultados dos Ensaios de Flocculação da <u>Á</u> gua Tipo X	VOLUME III

LISTA DE SÍMBOLOS

- ψ_0 : potencial elétrico na superfície da partícula;
 K : constante de BOLTZMANN ($1,38 \times 10^{-16}$ erg/°k);
 T : temperatura absoluta (°k);
 e : carga de um elétron;
 V : valência iônica;
 C : concentração iônica na solução;
 C_0 : concentração iônica na solução no ponto de carga nula, quando $\psi_0 = 0$;
 Z_p : potencial Zeta;
 q : carga sobre a partícula;
 δ : espessura da zona de influência da carga sobre a partícula;
 D : constante dielétrica do líquido;
 η : viscosidade absoluta da água, em poises;
 me : mobilidade eletroforética da partícula ($\mu/s/V/cm$);
 V_r : potencial de repulsão;
 J_{pk} : taxa de variação da concentração das partículas devido a ação da floculação pericinetica;
 N^0 : concentração total de partículas em suspensão no tempo igual a 0;
 Θ : fator de eficiência de colisão (fração das colisões favoráveis a agregação);
 μ : viscosidade do fluido (g/cm.s);
 P_f : peso flutuante da partícula (N);
 ρ_p : densidade da partícula (kg/m³);
 ρ_f : densidade do fluido (kg/m³);
 g : aceleração da gravidade (m/s²);
 d : diâmetro da partícula (m);
 J_{ok} : taxa de variação da concentração das partículas devido a ação da floculação ortocinetica;
 G : gradiente de velocidade (s⁻¹);
 CTC : capacidade de troca de cátions;
 CCC : concentração crítica de coagulante;
 CCR : concentração crítica de restabilização;
 P : potência introduzida no sistema;
 V : volume do sistema;

- n_1^0 : concentração de partículas primárias no afluente ao sistema;
 n_1^m : concentração de partículas primárias no efluente do m-ésimo reator;
 k_1 : constante de agregação (depende da natureza e tamanho das partículas;
 ϕ : fração em volume dos flocos;
 T : período de floculação;
 m : número de reatores em série;
 N : concentração de partículas primárias;
 K_A : coeficiente de agregação;
 K_B : coeficiente de quebra;
 N_m : concentração de partículas saindo da última câmara de floculação;
 W : potência introduzida por unidade de volume do fluido (Nm/sm^3);
 s : velocidade de rotação do agitador em rps (s^{-1});
 T : torque fornecido ao fluido ($N.m$);
 B : braço de torque de uma força;
 r : coeficiente de correlação do método dos mínimos quadrados;
 G^* : gradiente de velocidade ótimo;
 G' : gradiente de velocidade ótimo quando o período de floculação tende para o infinito;
 T_i : turbidez inicial da água a ser ensaiada (UT);
 T_f : turbidez residual da água ensaiada (UT);
 C_i : cor aparente inicial da água a ser ensaiada (mg Pt-Co/l);
 C_f : cor aparente residual da água ensaiada (mg Pt-Co/l);

LISTA DE QUADROS

QUADRO 3.1 - Efeitos da coagulação sobre diversos constituintes de águas naturais potabilizáveis (32)	07
QUADRO 3.2 - Argilas comumente encontradas e suas fórmulas químicas (23)	08
QUADRO 3.3 - Classificação das substâncias húmicas segundo ODEN (citado em 06)	11
QUADRO 3.4 - Análise dos elementos químicos presentes nos ácidos húmico e fúlvico (segundo SCHNITZER, citado em 06)	12
QUADRO 4.1 - Dados da calibração do gradiente de velocidade para reator sem estatores	92-93
QUADRO 4.2 - Dados de calibração do gradiente de velocidade para reator com estatores	94-95
QUADRO 4.3 - Fatores de correção a serem multiplicados aos gradientes de velocidade obtidos da Figura 4.9 em função da temperatura da água contida no reator (dados obtidos de HUDSON (41))	97
QUADRO 4.4 - Características das Águas Investigadas	99
QUADRO 4.5 - Determinação dos Sólidos Totais, Fixos e Voláteis da suspensão-mãe de argila	100
QUADRO 4.6 - Determinação da turbidez em função de diluições da suspensão-mãe caulinita	102
QUADRO 4.7 - Concentração de substâncias húmicas da solução-mãe de humatos	104
QUADRO 4.8 - Dados da calibração da cor como função da transmitância e do valor do pH para amostras com cor variando entre 10 e 100 mg Pt-Co/l e valores de pH entre 3 e 9 ...	106
QUADRO 4.9 - Dados da calibração da cor como função da transmitância e do valor do pH para amostras com cor variando entre 1 e 10 mg Pt-Co/l e valores de pH entre 3 e 9	108
QUADRO 5.1 - Características das Águas Investigadas	118
QUADRO 5.2 - Equações de ajuste dos parâmetros ótimos de floculação	138-140

QUADRO 5.3 - Equações de ajuste dos valores de turbidez ou cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Seleção de parâmetros ótimos de floculação	141-142
--	---------

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - Estrutura da caulinita (70)	09
FIGURA 3.2 - Cargas superficiais da partícula de caulinita (70).....	10
FIGURA 3.3 - Distribuição do tamanho das partículas presentes na água (24)	16
FIGURA 3.4 - Aquisição de carga por partículas de argila e pro - teína (70)	17
FIGURA 3.5 - Superfície de uma partícula coloidal com a distri - bução de cargas elétricas segundo o modelo de STERN (70)	19
FIGURA 3.6 - Distribuição de cargas na camada dupla difusa de uma partícula com carga negativa para duas concentrações de eletrólitos e carga superficial constante (70)	20
FIGURA 3.7 - Configuração do potencial elétrico na camada dupla difusa para duas concentrações de eletrólitos (70)	20
FIGURA 3.8 - Energia potencial de interação entre as partículas coloidais (23)	24
FIGURA 3.9 - Efeito da variação da concentração de eletrólitos na compressão da dupla camada elétrica (70)	25
FIGURA 3.10 - Representação esquemática do modelo de pontes na de - stabilização de colóides por polímeros (nolieletrô litos) (23)	29
FIGURA 3.11 - Curvas esquemáticas de coagulação segundo os diversos mecanismos de destabilização (23)	30
FIGURA 3.12 - Concentração crítica de coagulação (CCC) do nitrato de alumínio (—) (com correções de pH feitas com HNO ₃ quando necessário) e do sulfato de alumínio (----) (com correções de pH feitas com H ₂ SO ₄ quan - do necessário) como função do pH. Ambas as curvas pa - ra sôis de iodeto de prata (AgI : 1×10^{-4} M, KI : 4×10^{-4} M) (55)	36
FIGURA 3.13 - Limites da concentração crítica de restabilização (CCR) por reversão de carga devido à espécies hidrolisadas polinucleares de alumínio para diversas suspensões co - loidalis em função do valor de pH. (55) SBR (styrene butadiene rubber) (latex);	

- brometo de prata;
 iodeto de prata ($nI = 3,4$);
 iodeto de prata ($nI = 2,7$);
 cloreto de polivinila (PVC). 37
- FIGURA 3.14 - Concentração crítica de coagulação (CCC) como função da adição de fluoreto de potássio, utilizando-se perclorato de alumínio e sôis de brometo de prata em dois valores de pH (55) 40
- FIGURA 3.15 - Logarítmo da concentração molar de nitrato de alumínio em função do valor do pH para sôis de iodeto de prata (60) 40
- FIGURA 3.16 - Efeito do pH sobre as espécies residuais de alumínio em solução (74)
- 5 ppm de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O = 0,4$ ppm Al;
 25 ppm de " = 2,0 ppm " ;
 75 ppm de " = 6,1 ppm " ;
 200 ppm de " = 16,2 ppm " 41
- FIGURA 3.17 - Diagrama de equilíbrio entre as espécies preponderantes de alumínio em função do valor do pH da solução. Para água destilada com 25°C. 43
- FIGURA 3.18 - Desestabilização de suspensões de caulinita com sulfato de alumínio para os pHs de 3(I); 5(II) e 8(III). Concentrações das suspensões originais de caulinita:
 A ou : 15,8 mg/l; B ou : 31,7 mg/l; C ou :
 47,5 mg/l e D ou : 63,3 mg/l (13) 45
- FIGURA 3.19 - Efeito do envelhecimento sobre a mobilidade eletroforética (48)
- . mobilidade eletroforética original: $-2,7$ /s/V/cm;
 - . Ph inicial: 7,7;
 - . alcalinidade inicial: 1 me/l;
 - . concentração de caulinita: 100 mg/l;
 - . temperatura: 20 ± 1 °C; A = 2 ppm;
 - . dosagem de sulfato de alumínio : B = 7 ppm;
 - C = 14 ppm..... 49
- FIGURA 3.20 - Efeitos da alcalinidade e da dosagem de coagulante sobre o pH ótimo (48)
- . concentração de caulinita: 50 ppm;

- . dosagem de sulfato de alumínio: (a) 4 ppm;
(b) 10 ppm.
 - . alcalinidade inicial: (---) 0,4 me/l;
(—) 2,0 me/l. 49
- FIGURA 3.21 - pH isoelétrico (pH_i) em função da concentração de bicarbonato (48)
- . linha A representa a concentração inicial de HCO_3^- ;
 - . linha B representa a concentração final de HCO_3^- 50
- FIGURA 3.22 - Relações entre o CEC e a dosagem de sulfato de alumínio (48)
- . alcalinidade inicial : (a) 1 me/l;
(b) 4 me/l. 51
- FIGURA 3.23 - Regiões onde é possível a coagulação (com remoção de turbidez por sedimentação) (84)
- (a) Curvas esquemáticas de coagulação em pHs constantes para quatro concentrações coloidais. Indicam secções S_1 , S_2 , S_3 e S_4 da Figura 3.23 (b).
 - (b) Efeito da concentração coloidal na dosagem de coagulante para a desestabilização, restabilização e precipitação sob pH constante. As regiões hachuradas indicam a ocorrência de coagulação. 52
- FIGURA 3.24 - Influência da alcalinidade inicial, do pH de coagulação e da concentração superficial de colóides na dosagem de coagulante ($\log C_t$ - moles/l) (84)
- . concentração da superfície coloidal:
 - (a) $170 \text{ m}^2/\text{l}$;
 - (b) $1,7 \text{ m}^2/\text{l}$ 53
- FIGURA 3.25 - Diagrama de projeto e operação para a coagulação de turbidez com sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}$) (03) 55

	tos orgânicos para uma dosagem de sulfato de alumínio igual a 100 mg/l (26)	67
FIGURA 3.37 -	Regiões de remoção de cor para concentrações iniciais de ácido húmico igual a 4 mg/l (100 UC) (ausência total de turbidez) (30)	68
FIGURA 3.38 -	Regiões de remoção de cor para concentração inicial de ácido húmico igual a 4 mg/l (100 UC) e turbidez inicial de 27 a 30 UT (30)	69
FIGURA 3.39 -	Desempenho da floculação variando-se os parâmetros G, T e m (08)	74
FIGURA 3.40 -	Turbidez residual em função do período de floculação para vários valores do gradiente de velocidade. Série A (04)	74
FIGURA 3.41 -	Turbidez residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação (04)	75
FIGURA 3.42 -	Gradiente de velocidade ótimo em função do período de floculação para as séries A, B, C e D (ver texto) (04)	76
FIGURA 3.43 -	Turbidez residual mínima em função do período de floculação para as séries A, B, C e D (04)	76
FIGURA 4.1 -	Fotografia da bancada de alguns dos instrumentos (Espectrocolorímetro, Potenciômetro, Turbidímetro, Termômetro, Cronômetro e Tacômetro)	81
FIGURA 4.2 -	Fotografia do Zetâmetro da Zeta - meter, modelo 1972.	82
FIGURA 4.3 -	Fotografia do sistema de preparação e homogeneização das amostras de água para investigação	
	(a). Conjunto motor - redutor;	
	(b). Turbina;	
	(c). Reservatório de água para estudo (V útil = 200 l);	
	(d). Recipiente de armazenamento de suspensão-mãe de caulinita;	
	(e). Recipientes de armazenamento de substâncias húmicas ..	83
FIGURA 4.4 -	Esquema geral da instalação para realização de ensaios de floculação	
	(1) variador de corrente	
	(2) motor	
	(3) suporte	
	(4) placa de fixação	

(5) Redutor	
(6) reator de acrílico	
(7) frasco para coletas	
(8) ampliação por polias	
(9) suporte de acrílico	85
FIGURA 4.5 - Fotografia da instalação mostrando os conjuntos motor-redutor, reatores e sistema de coleta de amostras	86
FIGURA 4.6 - Características do reator, estator e agitador	87
FIGURA 4.7 - Fotografia de um aparelho de floculação, destacando-se a plataforma e frascos do sistema de coleta de amostras	88
FIGURA 4.8 - Características da montagem efetuada para a determinação do torque aplicado ao líquido em função da rotação do agitador	90
FIGURA 4.9 - Curvas de variação do gradiente de velocidade em função da rotação do agitador	96
FIGURA 4.10 - Variação da turbidez em função do volume da suspensão-mãe de caulinita diluída para 1 (um) litro de suspensão final	103
FIGURA 4.11 - Curvas de variação da cor em função da absorbância e do valor de pH da amostra	107
FIGURA 4.12 - Curvas de variação da cor em função da absorbância e do valor do pH da amostra	109
FIGURA 5.1 - Diagrama de coagulação para a Água Tipo I - Percentagem da turbidez remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante . turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l.	5.1
FIGURA 5.2 - Diagrama da mobilidade eletroforética em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante para a Água Tipo I . turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l	5.2
FIGURA 5.3 - Curvas de variação da mobilidade eletroforética e turbidez residual em função da dosagem de sulfato de alumínio para um valor de pH do sobrenadante igual a 4,65. Água Tipo I . turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l	5.3

- FIGURA 5.4 - Curvas de variação da mobilidade eletroforética e turbidez residual em função do pH do sobrenadante para uma dosagem de sulfato de alumínio igual a 12 mg/l. Água Tipo I
- . turbidez inicial: 200 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l 5.4
- FIGURA 5.5 - Curvas de variação da turbidez residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo I. Mecanismo de adsorção e neutralização.
- . turbidez inicial: 200 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 4,8;
 - . período de sedimentação: 5 min. 5.5
- FIGURA 5.6 - Curvas de variação da turbidez em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo I. Mecanismo de varredura.
- . turbidez inicial: 200 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 60 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 6,55;
 - . período de sedimentação: 5 min 5.6
- FIGURA 5.7 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função do período de floculação em papel bilogarítmico. Mecanismos de adsorção-neutralização e varredura. Água Tipo I.
- . turbidez inicial: 200 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
 - . período de sedimentação: 5 min 5.7
- FIGURA 5.8 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo I, onde T é o período de floculação.
- . turbidez inicial: 200 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
 - . período de sedimentação: 5 min
 - . dosagens de sulfato de alumínio e pH de coagulação: mecanismo de adsorção-neutralização: 10 mg/l e 4,8
 - . mecanismo de varredura: 60 mg/l e 6,55 5.8

FIGURA 5.9 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função do período de floculação em papel bilogarítmico. Modelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (04). Água Tipo 1.

- . turbidez inicial 200 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 5 min;
- . dosagens de sulfato de alumínio e pH de coagulação:
mecanismo de adsorção-neutralização: 10 mg/l e 4,8
mecanismo de varredura: 60 mg/l e 6,55 5.9

FIGURA 5.10 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo I Modelo proposto.

- . turbidez inicial: 200 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 5 min;
- . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização:
10 mg/l e 4,8
mecanismo de varredura: 60 mg/l e 6,55 5.10

FIGURA 5.11 - Curvas de variação da turbidez residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo I.

- . turbidez inicial: 200 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 5 min;
- . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização:
10 mg/l e 4,8
mecanismo de varredura: 60 mg/l e 6,55 5.11

FIGURA 5.12 - Variação da percentagem da turbidez inicial que se sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo I. Mecanismo de adsorção-neutralização.

- . turbidez inicial: 200 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 4,8 5.12

FIGURA 5.13 - Variação da percentagem da turbidez inicial que se se dimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo I. Mecanismo de var redura.

- . turbidez inicial: 200 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 60 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,55 5.13

FIGURA 5.14 - Diagrama de coagulação para a Água Tipo II - Per - centagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l 5.14

FIGURA 5.15 - Curvas de variação da cor aparente residual em fun - ção do gradiente de velocidade para vários perío - dos de floculação. Água Tipo II. Mecanismo de ad - sorção-neutralização.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 20 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 4,4;
- . período de sedimentação: 10 min 5.15

FIGURA 5.16 - Curvas de variação da cor aparente residual em fun - ção do gradiente de velocidade para vários perío - dos de floculação. Água Tipo II. Mecanismo de var - redura.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 140 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,15;
- . período de sedimentação: 5 min 5.16

FIGURA 5.17 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função do período de floculação em papel bilogarítmico. Modelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (04). Água Tipo II.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min (adsorção-neutralização) - 5 min (varredura);
- . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização: 20 mg/l e 4,4
- . mecanismo de varredura: 140 mg/l e 6,15 5.17

FIGURA 5.18 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo II, onde T é o período de floculação.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min (adsorção-neutralização) - 5 min (varredura);
- . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização: 20 mg/l e 4,4
- . mecanismo de varredura: 140 mg/l e 6,15 5.18

FIGURA 5.19 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo II. Modelo proposto.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min (adsorção-neutralização) - 5 min (varredura)
- . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização: 20 mg/l e 4,4
- . mecanismo de varredura: 140 mg/l e 6,15 5.19

FIGURA 5.20 - Curvas de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo II.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min (adsorção-neutralização) - 5 min (varredura);
- . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização:
20 mg/l e 4,4

mecanismo de varredura: 140 mg/l e 6,15 5.20

FIGURA 5.21 - Variação da percentagem da cor aparente inicial que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo II. Mecanismo de adsorção-neutralização.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 20 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 4,4 5.21

FIGURA 5.22 - Variação da percentagem da cor aparente inicial que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo II. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 140 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,15 5.22

FIGURA 5.23 - Diagrama de coagulação para a Água Tipo III - Percentagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l 5.23

- FIGURA 5.24 - Diagrama de coagulação para a Água Tipo III - Percentagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do filtrado (filtração em papel WATMAN 40)
- . turbidez inicial: 5 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l 5.24
- FIGURA 5.25 - Curvas de variação da turbidez residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo III. Mecanismo de varredura.
- . turbidez inicial: 5 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 7,30;
 - . período de sedimentação: 10 min. 5.25
- FIGURA 5.26 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo III. Mecanismo de varredura.
- . turbidez inicial: 5 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 7,30;
 - . período de sedimentação: 10 min 5.26
- FIGURA 5.27 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função do período de floculação em papel bilogarítmico. Modelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (04). Água Tipo III. Mecanismo de varredura.
- . turbidez inicial: 5 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l;
 - . período de sedimentação: 10 min;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 7,30 5.27

FIGURA 5.28 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo III, onde T é o período de floculação. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 7,30 5.28

FIGURA 5.29 - Curva de variação do gradiente de velocidade (G^*-G') em função do período de floculação. Água Tipo III. Modelo proposto. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 7,30 5.29

FIGURA 5.30 - Curva de variação da turbidez mínima em função do período de floculação. Água Tipo III. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 7,30 5.30

FIGURA 5.31 - Curva de variação da cor aparente inicial mínima em função do período de floculação. Água Tipo III. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 Mg/l;
- . pH do sobrenadante: 7,30 5.31

FIGURA 5.32 - Variação da percentagem da cor aparente inicial que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo III. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 5 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 7,30 5.32

FIGURA 5.33 - Diagrama de coagulação da Água Tipo IV - Percentagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.

- . turbidez inicial: 50 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l. 5.33

FIGURA 5.34 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo IV. Mecanismo de adsorção-neutralização.

- . turbidez inicial: 50 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 5 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 5,20;
- . período de sedimentação: 10 min 5.34

FIGURA 5.35 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo IV. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 50 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 35 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,70;
- . período de sedimentação: 10 min 5.35

FIGURA 5.36 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo (G) em função do período de floculação em papel bilogarítmico. Modelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (04). Água Tipo IV.

- . turbidez inicial: 50 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante:
 mecanismo de adsorção-neutralização: 5 mg/l e 5,20
 mecanismo de varredura: 35 mg/l e 6,70 5.36

FIGURA 5.37 - Curva de variação do gradiente ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo IV, onde T é o período de floculação. Mecanismo de adsorção-neutralização.

- . turbidez inicial: 50 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 5 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 5,20 5.37

FIGURA 5.38 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo IV, onde T é o período de floculação. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 50 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 35 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,70 5.38

FIGURA 5.39 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação.

Água Tipo IV. Modelo proposto.

- . turbidez inicial: 50 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização: 5 mg/l e 5,20
 mecanismo de varredura: 35 mg/l e 6,70 5.39

FIGURA 5.40 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo IV. Mecanismo de adsorção-neutralização.

- . turbidez inicial: 50 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 5 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 5,20 5.40

FIGURA 5.41 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo IV. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 50 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem do sulfato de alumínio: 35 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,70 5.41

FIGURA 5.42 - Variação da percentagem da cor aparente inicial que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo IV. Mecanismo de adsorção-neutralização.

- . turbidez inicial: 50 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 5 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 5,20 5.42

FIGURA 5.43 - Variação da percentagem de cor aparente inicial que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo IV. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 50 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 35 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,70 5.43

FIGURA 5.44 - Diagrama de coagulação da Água Tipo V - Percentagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.

- . turbidez inicial: 200 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l 5.44

FIGURA 5.45 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo V. Mecanismo de adsorção-neutralização.

- . turbidez inicial: 200 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 5,25;
- . período de sedimentação: 10 min 5.45

FIGURA 5.46 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo V. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 200 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l;
- . dosagem do sulfato de alumínio: 60 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 7,20;
- . período de sedimentação: 5 min 5.46

FIGURA 5.47 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo (G) em função do período de floculação em papel bilogarítmico. Modelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (04). Água Tipo V.

- . turbidez inicial: 200 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 5 min (adsorção - neutralização) 10 min (varredura);
- . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização:
10 mg/l e 5,25 - mecanismo de varredura:
60 mg/l e 7,20 5.47

FIGURA 5.48 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo V, onde T é o período de floculação. Mecanismo de adsorção-neutralização.

- . turbidez inicial: 200 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 5,25 5.48

FIGURA 5.49 - Curva de variação do gradiente de velocidade (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo V, onde T é o período de floculação. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 200 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 5 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 60 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 7,20 5.49

FIGURA 5.50 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo V. Modelo proposto.

- . turbidez inicial: 200 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 5 min (adsorção-neutralização) 10 min (varredura);
- . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização: 10 mg/l e 5,25 - mecanismo de varredura: 60 mg/l e 7,20 5.50

FIGURA 5.51 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo V. Mecanismo de adsorção-neutralização.

- . turbidez inicial: 200 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;

- . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 5,25 5.51
- FIGURA 5.52 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo V. Mecanismo de varredura.
- . turbidez inicial: 200 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l;
 - . período de sedimentação: 5 min;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 60 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 7,20 5.52
- FIGURA 5.53 - Variação da percentagem da cor aparente inicial que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo V. Mecanismo de adsorção-neutralização.
- . turbidez inicial: 200 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 5,25 5.53
- FIGURA 5.54 - Variação da percentagem da cor aparente inicial em que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo V. Mecanismo de varredura.
- . turbidez inicial: 200 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 60 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 7,20 5.54
- FIGURA 5.55 - Diagrama de coagulação da Água Tipo VI. Percentagem da turbidez remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.
- . turbidez inicial: 160 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 30 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 1300 mg Pt-Co/l 5.55

FIGURA 5.56 - Curvas de variação da turbidez residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo VI. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 160 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 30 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 1300 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,55;
- . período de sedimentação: 10 min 5.56

FIGURA 5.57 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo VI, onde T é o período de floculação. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 160 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 30 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 1300 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,55 5.57

FIGURA 5.58 - Curva de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo VI. Modelo proposto. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 160 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 30 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 1300 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,55 5.58

FIGURA 5.59 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo VI. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 160 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 30 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 1300 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,55 5.59

FIGURA 5.60 - Diagrama de coagulação da Água Tipo VII. Percentagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.

- . turbidez inicial: 8,9 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l. 5.60

FIGURA 5.61 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo VII. Mecanismo de adsorção-neutralização.

- . turbidez inicial: 8,9 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 6,0 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 4,35;
- . período de sedimentação: 10 min 5.61

FIGURA 5.62 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo VII. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 8,9 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,75;
- . período de sedimentação: 10 min 5.62

FIGURA 5.63 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função do período de floculação em papel bilogarítmico. Modelo de ANDRELI-VILLEGAS & LETTERMAN (04). Água Tipo VII. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 8,9 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,75;
- . período de sedimentação: 10 min 5.63

- FIGURA 5.64 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo VII, onde T é o período de floculação. Mecanismo de adsorção-neutralização.
- . turbidez inicial: 8,9 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 6 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 4,35;
 - . período de sedimentação: 10 min 5.64
- FIGURA 5.65 - Curva de variação do gradiente de velocidade (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo VII, onde T é o período de floculação. Mecanismo de varredura.
- . turbidez inicial: 8,9 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 6,75;
 - . período de sedimentação: 10 min 5.65
- FIGURA 5.66 - Curva de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo VII. Mecanismo de adsorção-neutralização. Modelo proposto.
- . turbidez inicial: 8,9 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 6 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 4,35;
 - . período de sedimentação: 10 min 5.66
- FIGURA 5.67 - Curva de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo VII. Mecanismo de varredura. Modelo proposto.
- . turbidez inicial: 8,9 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l;

- . pH do sobrenadante: 6,75;
 - . período de sedimentação: 10 min 5.67
- FIGURA 5.68 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo VII. Mecanismo de adsorção-neutralização.
- . turbidez inicial: 8,9 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 6 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 4,35;
 - . período de sedimentação: 10 min 5.68
- FIGURA 5.69 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo VII. Mecanismo de varredura.
- . turbidez inicial: 8,9 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 6,75;
 - . período de sedimentação: 10 min 5.69
- FIGURA 5.70 - Diagrama de coagulação da Água Tipo VIII. Percentagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.
- . turbidez inicial: 6,2 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l;
 - . período de sedimentação: 10 min 5.70
- FIGURA 5.71 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo VIII. Mecanismo de adsorção-neutralização.
- . turbidez inicial: 6,2 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l;
 - . período de sedimentação: 10 min;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 4,50 5.71

FIGURA 5.72 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo VIII. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 6,2 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,85 5.72

FIGURA 5.73 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função $(1/T)^n$ para a Água Tipo VIII, onde T é o período de floculação. Mecanismo de adsorção-neutralização.

- . turbidez inicial: 6,2 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem do sulfato de alumínio: 10 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 4,50 5.73

FIGURA 5.74 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo VIII, onde T é o período de floculação. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 6,2 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,85 5.74

FIGURA 5.75 - Curva de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo VIII. Mecanismo de adsorção-neutralização. Modelo proposto.

- . turbidez inicial: 6,2 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;

- . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 4,50 5.75
- FIGURA 5.76 - Curva de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo VIII. Mecanismo de varredura. Modelo proposto.
- . turbidez inicial: 6,2 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l;
 - . período de sedimentação: 10 min;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 6,85 5.76
- FIGURA 5.77 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo VIII. Mecanismo de adsorção-neutralização.
- . turbidez inicial: 6,2 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 4,50;
 - . período de sedimentação: 10 min 5.77
- FIGURA 5.78 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo VIII. Mecanismo de varredura.
- . turbidez inicial: 6,2 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l;
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 6,85;
 - . período de sedimentação: 10 min 5.78
- FIGURA 5.79 - Diagrama de coagulação da Água Tipo IX. Percentagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.
- . turbidez inicial: 30 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 47,2 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: 188,9 mg Pt-Co/l;
 - . período de sedimentação: 10 min 5.79

FIGURA 5.80 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo IX. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 30 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 47,2 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 188,9 mg Pt-Co/l;
- . período de sedimentação: 10 min;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,40 5.80

FIGURA 5.81 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo IX, onde $\bar{e}$ o período de floculação. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 30 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 47,2 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 188,9 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,40;
- . período de sedimentação: 10 min 5.81

FIGURA 5.82 - Curva de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo IX. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 30 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 47,2 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 188,9 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,40;
- . período de sedimentação: 10 min 5.82

FIGURA 5.83 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo IX. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 30 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 47,2 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: 188,9 mg Pt-Co/l;
- . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,40;
- . período de sedimentação: 10 min 5.83

- FIGURA 5.84 - Diagrama de coagulação da Água Tipo X. Percentagem da turbidez remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.
- . turbidez inicial: 300 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 105,9 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: valor não determinado (transmitância igual a zero);
 - . período de sedimentação: 10 min 5.84
- FIGURA 5.85 - Curvas de variação da turbidez residual em função do gradiente de velocidade de varredura de vários períodos de floculação. Água Tipo X. Mecanismo de varredura.
- . turbidez inicial: 300 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 105,9 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: valor não determinado (transmitância igual a zero);
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 6,80;
 - . período de sedimentação: 5 min 5.85
- FIGURA 5.86 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo X, onde T é o período de floculação. Mecanismo de varredura.
- . turbidez inicial: 300 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 105,9 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: valor não determinado (transmitância igual a zero);
 - . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l;
 - . pH do sobrenadante: 6,80;
 - . período de sedimentação: 5 min 5.86
- FIGURA 5.87 - Curva de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo X. Mecanismo de varredura.
- . turbidez inicial: 300 FTU;
 - . cor verdadeira inicial: 105,9 mg Pt-Co/l;
 - . cor aparente inicial: valor não determinado (transmitância igual a zero);

- . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,80;
- . período de sedimentação: 5 min 5.87

FIGURA 5.88 - Curva de variação da turbidez residual mínima em função do período de floculação.

Água Tipo X. Mecanismo de varredura.

- . turbidez inicial: 300 FTU;
- . cor verdadeira inicial: 105,9 mg Pt-Co/l;
- . cor aparente inicial: valor não determinado (transmitância igual a zero);
- . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l;
- . pH do sobrenadante: 6,80;
- . período de sedimentação: 5 min 5.88

1. INTRODUÇÃO

A busca incessante de novas tecnologias e o aperfeiçoamento das existentes é meta constante da raça humana em todos os campos de aplicação da ciência.

No campo das técnicas empregadas para o tratamento de águas para abastecimento público, grandes avanços têm sido obtidos paralelamente com a deteriorização contínua da qualidade das águas naturais de superfície e a manifestação de entidades sociais frente aos crescentes problemas de poluição ambiental.

A coagulação é considerada a mais importante dentre as operações normalmente utilizadas em uma Estação de Tratamento de Água (ETA), já que as etapas subsequentes (floculação, sedimentação ou flotação, filtração e desinfecção) dependem fundamentalmente de seu desempenho.

Inúmeros estudos têm sido feitos para correlacionar a dosagem de produtos químicos coagulantes e alcalinizantes com as características físico-químicas das águas brutas encontradas em mananciais de superfície, e, apesar dos esforços, ainda é imprevisível a determinação da dosagem e pH ótimos de coagulação conhecendo-se apenas as características iniciais de uma certa água a ser tratada.

Tais estudos, aprofundaram o conhecimento a respeito dos possíveis mecanismos de coagulação, tendo-se criado teorias elucidati-vas sobre a provável ação dos agentes desestabilizantes sobre as partículas coloidais, e fundamentado que a coagulação depende de inúmeros fatores, destacando-se: tipo e dosagem de coagulante; características e concentração de partículas coloidais; pH de coagulação; tipo e concen-tração de íons em solução; temperatura e intensidade e período de agitação na mistura rápida de produtos químicos com a água bruta. Tendo - se um número tão grande de variáveis a dominar, compreende-se que a obtenção das condições ótimas de coagulação são difíceis de serem expressas através de uma equação matemática generalizada para qualquer tipo de á-gua encontrada na natureza.

Manifesta-se no presente estudo, a evolução do conhecimento retratado na literatura especializada sobre a coagulação, principalmente com o uso de sais de alumínio, além de uma extensa pesquisa experimental desse processo com diversos tipos de águas artificiais e naturais, construindo -se diagramas de coagulação onde é possível visualizar-se os mecanismos de atuação das espécies de sulfato de alumínio presentes, as dosagens ótimas e os valores de pH ótimos para cada tipo de água ensaiado.

A floculação, etapa normalmente subsequente à coagulação, exceto em sistemas de filtração direta empregados quando a água bruta manifesta-se com baixos valores de cor e/ou turbidez, constitui-se em um processo essencialmente físico, onde as partículas coloidais presentes na água bruta ou adicionadas, desestabilizadas ou não, chocam-se entre si, impulsionadas pela introdução e/ou dissipação de energia cinética, potencial ou têrmica das moléculas de água (movimento BROWNIANO), gerando compostos floculentos capazes de serem removidos nas etapas de tratamento subsequentes, e eliminando-se aspectos indesejáveis, estéticos ou sanitários à água tratada.

Inúmeros estudos têm contribuído para a compreensão da floculação, tendo sido relacionados como fatores influentes ao processo, a intensidade de agitação do fluido (manifestada pelo parâmetro "gradiente de velocidade (G)"), o período de floculação (T), a temperatura, a geometria do equipamento e reator de floculação, além do tipo e concentração de coagulante e partículas coloidais e do pH de coagulação.

Descobriu-se que, fixadas as condições de coagulação, existe um tamanho limite para o crescimento dos flocos, contrabalanceado pelas taxas de agregação e erosão das partículas numa dada intensidade de agitação. Como a eficiência de remoção das partículas por sedimentação é diretamente proporcional ao tamanho dos flocos criados, conclui-se que esta dependa do gradiente de velocidade médio do fluido e do período de formação dos flocos.

ARGAMAN & KAUFMAN (8) concluíram que existe um único gradiente de velocidade que maximiza a eficiência de remoção das partículas floculentas por sedimentação para cada período de floculação e que perante gradientes de velocidade ótimos, o aumento do período de floculação proporciona o aumento da eficiência.

ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (4) correlacionaram os pares de valores G^* e T que maximizam a eficiência de remoção de partículas por sedi

mentação através de uma equação do tipo $G^{*n} \cdot T = K$, onde K é uma constante para cada tipo de água e dosagem de coagulante e n é um número positivo. A análise dessa equação indica que com o aumento do período de floculação ocorre a diminuição do gradiente de velocidade ótimo (G^*) e que quando T tende ao infinito, G^* tende a zero.

O estudo experimental da floculação dos diversos tipos de águas investigados, forneceu subsídios para a proposição de uma equação que melhor representa os parâmetros ótimos de floculação que a proposta por ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN. Descobriu-se que, para qualquer tipo de água, existe um gradiente de velocidade mínimo (G'), que permite o aumento da eficiência de remoção de cor e/ou turbidez por sedimentação, indefinidamente, com o aumento do período de floculação. Em outras palavras, quando T tende ao infinito, G^* tende para o valor de G' . Assim sendo, propôs-se a seguinte expressão em substituição a de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN $(G^* - G')^n \cdot T = K$, e uma metodologia para a determinação experimental de G' .

2. OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são:

a) Projetar, construir e calibrar um aparelho de floculação tipo "Jar-Test" modificado que possibilite a obtenção de grande faixa de variação de gradientes de velocidade em cada reator, de forma contínua e independente, constituído de um dispositivo capaz de permitir a coleta segura de sobrenadante de todos os reatores ao mesmo tempo por apenas um operador;

b) Propor uma metodologia segura, capaz de permitir grande confiabilidade na determinação de parâmetros de projeto de ETAs, tais como:

- . dosagem ótima de coagulante;
- . pH ótimo de coagulação;
- . período ótimo de floculação;
- . gradiente de velocidade ótimo para a floculação;
- . velocidade de sedimentação dos flocos.

c) Investigar tais parâmetros para diversos tipos de águas preparadas em laboratório e naturais, incluindo a determinação dos possíveis mecanismos de coagulação, através da construção de diagramas de eficiência de remoção de turbidez ou cor aparente como função do pH de coagulação e dosagem de sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$);

d) Estudar as curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo de floculação como função do período de floculação para cada tipo de água investigado e verificar a validade do modelo proposto por ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (04);

e) Investigar a influência da concentração da solução de esto
que de sulfato de alumínio na velocidade de sedimentação dos flocos cria
dos em condições ótimas de coagulação e floculação para cada tipo de água
preparada em laboratório.

Quadro 3.1 - Efeitos da coagulação sobre diversos constituintes de águas naturais potabilizáveis (32).

PARÂMETRO	CONCENTRAÇÃO MÁXIMA PARA POTABILIZAÇÃO (§) (mg/l)	MÁXIMA REMOÇÃO POR COAGULAÇÃO (§§)
<u>Inorgânicos</u>		
Turbidez	---	+++
Sólidos Suspensos	100	+++
Fosfatos (P_2O_5)	0,7	+++
NO_3^-	50	0
NH_4^+	4	0
Clóretos (Cl^-)	200	{ -, 0, + (variável com o coagulante)
Sulfatos (SO_4^{2-})	250	++
Fluoretos (F^-)	1,7	++
Ferro (Fe)	1	+++
Alumínio (Al)	---	+++
Manganês (Mn)	1	+
Cobre (Cu)	1	+++
Zinco (Zn)	1	++
Cobalto (Co)	---	0
Níquel (Ni)	---	0
Vanádio (V)	---	+++
Arsênico (As)	0,1	+++ As^{5+} , ++ As^{3+}
Cádmio (Cd)	0,005	++, +++
Cromo (Cr)	0,05	+ Cr^{6+} , +++ Cr^{3+}
Chumbo (Pb)	0,05	+++
Selênio (Se)	0,01	+++
Mercurio (Hg)	0,001	++
Bário (Ba)	1	+
Cianeto (Cn)	0,05	0
<u>Orgânicos</u>		
Cor (mg Pt-Co/l)	200	+++
Odor	---	0, +
COD (O_2)	30	+++
TOC (C^2)	---	+++
DBO (O_2)	7	+++
NTK (N^2)	3	+++
Fenóis (C_6H_5OH)	0,1	0
Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos	0,001	++
Pesticidas (total) (paration, BHC, Dieldrin)	0,005	+, ++
Surfactantes reagentes com azul de metileno	0,5	0, +
<u>Microorganismos</u>		
Vírus	---	+++
Bactérias	---	+++
Algas	---	++

(§) segundo o Jornal Oficial das Comunidades Europeias, julho/75.

(§§) 0 sem efeito

+ de 0 a 20 % de remoção

++ de 20 a 60 % de remoção

+++ acima de 60 % de remoção.

catos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilominerais, as argilas contêm outros materiais, tais como : matéria orgânica, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita e outros minerais residuais, podendo conter, tam**~**bém, minerais não cristalinos ou amorfos. Apresenta-se no Quadro 3.2 algumas argilas comumente encontradas e suas respectivas fórmulas químicas.

Quadro 3.2 - Argilas comumente encontradas e suas fórmulas químicas (23).

ARGILA	FÓRMULA QUÍMICA
Caulinita	$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8 + Al_4(Si_4O_6)(OH)_{16}$
Montemorilonita	$Al\{Mg\}(Si_8O_{20})(OH)_4 \cdot xH_2O \text{ (§)}$
Ilita	$K_y Al_4 \{Fe_4 Mg_4 Mg_{16}\} (Si_{8-y} Al_y) O_{20} \text{ (§)}$
Muscovita	$K_2 Al_4 (Al_2 Si_6 O_{20}) (OH)_4$

(§) os elementos entre parêntesis podem substituir o elemento colocado a sua esquerda.

Teoricamente, uma caulinita deve ter as seguintes características :

- . perda ao fogo : 13,90 % ;
- . SiO_2 : 46,20 % ;
- . Al_2O_3 : 39,80 % ;

no entanto, esses valores variam sensivelmente conforme a origem do material.

A caulinita é formada pelo empilhamento de duas camadas simples; uma delas consiste de uma folha de tetraedros de SiO_4 e a outra, de uma folha de octaedros de $Al_2(OH)_6$, ligadas entre si em uma única camada, através de átomos de oxigênio em comum, originando uma estrutura fortemente polar.

As partículas de caulinita apresentam-se com o formato hexagonal ou irregular, com " diâmetro " de 0,1 μm a 3,0 μm .

A Figura 3.1 apresenta a estrutura da caulinita e a distribuição espacial de seus elementos componentes.

Figura 3.1 - Estrutura da caulinita (70).

Uma propriedade muito importante dos argilominerais é a capacidade de troca iônica, pois os íons permutáveis influem sensivelmente sobre suas propriedades físico-químicas. Quando um íon de maior afinidade encontra-se nas proximidades de um sítio susceptível à troca iônica, ele substitui o íon de ordem inferior, ocupando o determinado sítio.

Devido a deficiência de carga na superfície das argilas, estas apresentam uma elevada capacidade de troca de cátions, que pode variar de 3 a 15 meq/100 g para o pH igual a 7,0. A origem da carga superficial negativa dá-se por substituições isomórficas de Al por Si no tetraedro ou de Mg por Al no cristal octaédrico.

A capacidade de troca de cátions da caulinita é muito variável pois depende da fonte do mineral, do tamanho (área específica) das partículas e do pH. A silica e alumina comportam-se como ácidos fracos cujo grau de ionização é favorecido pela redução da concentração de hidrogênio, assim sendo, a capacidade de troca de cátions aumenta com o aumento do pH. Quando o pH da suspensão encontra-se em valores menores ou iguais a 2,0, a caulinita troca ou adsorve ânions. Para valores de pH maiores que 2,0, as partículas de caulinita apresentam carga superficial residual negativa rela

tivamente grande e camada difusa de grande espessura, ocorrendo o inverso para valores de pH baixos.

A partícula lamelar de caulinita apresenta, normalmente uma das faces maiores recoberta por átomos de oxigênio e a outra por hidroxilas. Devido a esse aspecto e a substituições isomórficas no reticulado cristalino, essas faces assumem carga residual negativa (para $\text{pH} > 2$). No entanto, nas faces menores, esse reticulado cristalino é interrompido, deixando uma deficiência de cargas negativas pela presença de íons positivos fortemente polarizantes.

A Figura 3.2 apresenta esquematicamente o que foi descrito anteriormente.

Figura 3.2 - Cargas superficiais da partícula de caulinita (70).

De acordo com VAN OLPHEN (70), uma partícula de argila pode obter carga superficial através de duas maneiras distintas. A primeira delas seria consequência da substituição de cátions de valência elevada (Si^{4+} e Al^{3+}) na estrutura cristalina, por cátions de valência menor (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Na^+ , Li^+ e outros). A segunda seria consequência da adsorção seletiva de certos íons do meio, em sítios específicos da superfície da partícula. Esses sítios seriam originados pela ocorrência de forças residuais de valência positiva provocadas pela exposição por clivagem dos átomos "internos" da estrutura cristalina e também de átomos localizados na superfície da estrutura.

3.3. Substâncias Causadoras de Cor

3.3.1. Natureza e Propriedades da Cor de Origem Orgânica

Muitas águas superficiais e algumas subterrâneas apresentam

características de cor em tom variando desde o amarelo até o marrom. Essa cor é provocada, em grande número de casos, pela presença de compostos orgânicos de origem vegetal, decompostos pela atividade de microrganismos em meio aquático ou terrestre, ou ainda, provocada por resíduos da atividade humana. Tais compostos orgânicos, normalmente denominados de substâncias húmicas, têm sido extensivamente estudados desde o início do século, porém, permanecem muitas incertezas quanto a sua composição e estrutura molecular.

As substâncias húmicas ou humus, têm sido definidas pela literatura de maneiras diversas, em função de suas múltiplas características e de sua natureza heterogênea e complexa. Estas substâncias não constituem uma classe definida de compostos, mas uma mistura heterogênea de substâncias de natureza química diversa, constituídas de ácidos amorfos, predominantemente aromáticos, hidrofílicos, com cadeias polieletrólíticas com peso molecular entre 10^2 e 10^5 . Nos valores de pH encontrados em águas naturais, as substâncias húmicas apresentam carga negativa e as dimensões das moléculas, cujo grau de polimerização é função do pH, são da ordem de 3,5 a 10 nm. Sua carga negativa resulta da presença de grupos funcionais carboxil e fenol, que são dissociados com o aumento do pH, aumentando o número de cargas negativas presentes na solução e, conseqüentemente, a estabilização das macromoléculas causadoras de cor (87).

As substâncias húmicas foram inicialmente classificadas de acordo com sua solubilidade em diferentes condições. A classificação proposta por ODEN (citado em 06) em 1919, tem sido utilizada por diversos pesquisadores e é mostrada no Quadro 3.3.

Quadro 3.3 - Classificação das substâncias húmicas segundo ODEN (citado em 06).

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).

As três frações de ácidos são estruturalmente similares, diferenciando-se no peso molecular e conteúdo de grupos funcionais, com o ácido fúlvico possuindo menor peso molecular. O resumo dos principais elementos químicos constituintes dos ácidos húmico e fúlvico é apresentado no Quadro 3.4.

Quadro 3.4 - Análise dos elementos químicos presentes nos ácidos húmico e fúlvico (segundo SCHNITZER, citado em 06).

ELEMENTO	PORCENTAGEM NAS CINZAS	
	ÁCIDO HÚMICO	ÁCIDO FÚLVICO
C	50 - 60	40 - 50
H	4 - 6	4 - 6
O	30 - 35	44 - 50
N	2 - 6	1 - 3
S	0 - 2	0 - 2

Os ácidos fúlvicos contêm mais oxigênio e menos carbono e nitrogênio, apresentando maior número de grupos funcionais por unidade de peso (dos seguintes tipos : COOH ; OH ; C=O).

Segundo TOLEDO (87), as substâncias húmicas quando submetidas a uma análise por espectroscopia, podem apresentar os seguintes grupos funcionais e aromáticos :

a) Grupos funcionais : carboxílicos, fenólicos, alcoólicos, quinonos, metoxílicos, carbonílicos e outros ;

b) Grupos aromáticos :

BLACK & CHRISTMAN (16) separaram as frações dos compostos or

gânicos causadores de cor em diversas fontes de águas naturais, através de e vaporação à baixa pressão e posterior solubilização em diferentes valores de pH, concluindo que as concentrações desses compostos variaram de 15 a 50 mg/l, sendo, o ácido fúlvico o principal constituinte (87%), o ácido hímatomelânico (11%) e o ácido húmico (2%). MIDWOOD & FELBECK (65), também encontraram a predominância da fração de ácido fúlvico em relação às demais para solos de turfa, onde a porcentagem deste chegou a 80%. Esse fato torna-se importante devido ao grande número de pesquisas de coagulação feitas com a utilização de ácidos húmicos, pois estes são submetidos à processos de extração, purificação e secagem muito mais facilmente do que os ácidos fúlvicos.

O aumento da concentração de substâncias húmicas na água é a acompanhado com a diminuição da capacidade de transmitância da luz pela coluna líquida e aumento das leituras de turbidez e absorbância da amostra. A cor de uma amostra, também é variável com o valor do pH, verificando-se um aumento da cor com o aumento deste. Esse fenômeno é reversível e não é linear (25).

A cor medida na presença de matéria suspensa, que pode ser removida por centrifugação, é chamada de cor aparente, enquanto que na ausencia do material em suspensão, é denominada de cor verdadeira.

BLACK & CHRISTMAN (15) verificaram que os ácidos húmico e hímatomelânico seguem a lei de BEER, o que também foi constatado por EDZWALD et alii (31) para o ácido húmico em concentrações variando de 0 a 50 mg/l.

3.3.2. Problemas Relacionados com a Presença de Compostos Orgânicos em Águas

A presença de compostos orgânicos em águas pode ocasionar problemas na sua utilização para fins domésticos ou industriais devido às seguintes razões:

- a) A presença de matéria orgânica em águas é o principal fator responsável pela manifestação de cor ;
- b) Certos compostos orgânicos quando presentes em águas de abastecimento podem provocar problemas de sabor e odor;
- c) Podem proporcionar condições para o desenvolvimento de microorganismos, prejudicando a qualidade bacteriológica da água distribuída ;
- d) Sua presença tem sido relacionada com problemas de corroção

são nos sistemas de distribuição ;

e) Interferem nos processos de desmineralização, proporcionando uma saturação acelerada das resinas ou membranas trocadoras de íons ;

f) Interferem com os processos de oxidação e remoção de ferro e manganês ;

g) São precursores de halofórmios e outros compostos orgânicos halogenados, através de reações com cloro ;

Dentre todos os problemas causados pela presença de compostos orgânicos em águas para abastecimento, este último é o que vem preocupando mais os organismos sanitários internacionais, devido à descoberta do grande potencial carcinogênico dos compostos halogenados quando ingeridos por animais, em testes de laboratório.

Diversas pesquisas foram realizadas com o objetivo de determinar os níveis de halofórmios nas águas brutas e tratadas, além dos efeitos da cloração na concentração de halofórmios. Os resultados mostraram que a concentração de halofórmios nas águas brutas é inexpressível face às águas tratadas e cloradas, sendo sua concentração proporcional ao conteúdo orgânico da água bruta.

Estudos realizados por ROOK (78), mostraram a produção de quatro halofórmios a partir de substâncias húmicas do sistema de tratamento de Roterdan quando a cloração era feita no intervalo de "breakpoint", quais sejam : triclorometano (CHCl_3), tribromometano (CHBr_3), diclorobromometano (CHBrCl_2) e clorodibromometano (CHBr_2Cl).

Em estudo similar, BELLAR et alii (09), demonstrou a presença de triclorometano, bromodiclorometano e dibromoclorometano em análises de cromatografia gasosa de água tratada, submetida à desinfecção com cloro.

BABCOOK & SINGER (09) verificaram que os ácidos húmicos são muito mais importantes na formação de trihalometanos que os ácidos fúlvicos. Seu estudo demonstrou que a reação do cloro com os ácidos húmicos é muito mais ativa do que com os ácidos fúlvicos, consumindo 75% mais cloro e produzindo 117% mais clorofórmio por unidade de COT (carbono orgânico total) e 23% mais clorofórmio por unidade de cloro consumido. Outra conclusão desses pesquisadores foi que o uso de sulfato de alumínio nas operações de coagulação para remoção de cor, remove substancialmente os precursores de halofórmio, quando a cloração é posterior à sedimentação.

A Agência de Proteção Ambiental (EPA) propôs, em 1978, que o limite máximo permitido para a concentração total de trihalometanos em á

guas de abastecimento público seja de 0,1 mg/l e recomenda o uso de carvão ativado em processos de tratamento para controle de compostos orgânicos sintéticos, tais como, pesticidas, herbicidas, etc.

DHARMARAJAH (28) recomenda a adoção de três alternativas para o controle de trihalometanos em águas para abastecimento público :

- a) Uso de um desinfetante que não reaja com as substâncias húmicas formando trihalometanos ;
- b) Remoção das substâncias húmicas em fase de tratamento anterior à desinfecção ;
- c) Remoção de trihalometanos após sua formação .

3.4. Fundamentos Químicos da Superfície dos Colóides

Desde que, tanto a turbidez quanto a cor se devem à presença de partículas coloidais em suspensão ou solução, é necessário o conhecimento das características e propriedades dos colóides para melhor discernimento do processo de coagulação.

3.4.1. Sistemas Coloidais

Um sistema coloidal é definido como um sistema no qual as partículas encontram-se em estado finamente dividido e dispersas em um meio contínuo. As partículas coloidais se caracterizam por ter uma grande superfície específica, ou seja, uma grande relação entre sua área superficial e sua massa.

As partículas coloidais não são limitadas a um grupo particular de substâncias, mas são definidas por seu tamanho. A faixa de variação do tamanho das partículas coloidais encontra-se entre 10^{-6} e 10^{-3} mm, tornando-se de difícil distinção quanto às soluções e suspensões em seus limites inferior e superior, respectivamente.

Os sistemas coloidais podem ser classificados por sua afinidade com a fase dispersante em liofóbicos e liofílicos. Quando a fase dispersante é a água, denominam-se : hidrofílicos (do grego "philos" (querido)) , quando mostram forte atração por moléculas de água, tais como proteínas, sabões, detergentes sintéticos e s. húmicas ; hidrofóbicos (do grego "phobe" (fobia)), quando mostram fraca atração por moléculas de água, tais como argi

las, ouro e outros metais.

Figura 3.3 - Distribuição do tamanho das partículas presentes na água (24).

3.4.2. Cargas Superficiais das Partículas Coloidais

Se uma dispersão contendo partículas coloidais for submetida a um campo elétrico, estas mover-se-ão em direção a um dos eletrodos. Este fenômeno, chamado de eletroforese, indica a existência de cargas elétricas nas partículas coloidais. O sinal desta carga e sua magnitude $\bar{e}$, dentre outros fatores, função da natureza do material coloidal. Desde que, cargas semelhantes se repelem, as partículas possuidoras de cargas similares, vão manter-se afastadas umas das outras, não sendo possível sua agregação em partículas maiores. Esta propriedade é a principal responsável pela estabilidade dos colóides e é adquirida de diversas maneiras, destacando-se:

a) Imperfeições na estrutura do cristal

Em certas situações, a partícula coloidal pode adquirir carga como o resultado de substituições isomórficas dentro do reticulado cristalino, como representado esquematicamente na Figura 3.4 (a) para o tetraedro de SiO_4 , no qual um átomo de Si é substituído por um átomo de Al, resultando uma carga negativa (70).

b) Adsorção de íons na superfície da partícula

Muitas partículas coloidais adquirem cargas como resultado da adsorção preferencial de íons tanto positivos como negativos em sítios específicos da superfície da partícula. Esses sítios seriam originados pela ocorrência de forças residuais de valência devido à exposição por clivagem dos átomos internos da estrutura cristalina e, também, de átomos localizados na superfície da estrutura. Um exemplo de ionização é mostrado na Figura 3.4(b) para uma molécula de proteína.

(a) aquisição de carga pela substituição isomórfica de Si por Al.

(b) efeito do pH na ionização de uma partícula de proteína.

Figura 3.4 - Aquisição de carga por partículas de argila e proteína(70).

3.4.3. Dupla Camada Elétrica

Apesar dos colóides hidrófobos possuírem carga elétrica, uma suspensão coloidal, assim como uma solução iônica, não possuem carga elêtri

ca líquida. Para que haja a eletroneutralidade, as cargas primárias das partículas coloidais devem ser contrabalanceadas por íons de carga contrária e existentes na fase dispersante. Os íons envolvidos nesta eletroneutralidade es tão arranjados em torno das partículas coloidais, formando a chamada camada dupla elétrica. O conceito da camada dupla elétrica foi introduzido por HELM HOLTZ e aprimorado por GOUY (1910), CHAPMAN (1913) e STERN (1924).

Os íons de carga contrária são atraídos eletrostaticamente pelas cargas opostas presentes na superfície coloidal. Entretanto, ao mesmo tempo, estes íons possuem a tendência de se difundirem para a fase dispersante (água), onde sua concentração é menor. Esta situação é análoga a da atmosfera terrestre, onde as moléculas gasosas sofrem a ação contrária imposta pela gravidade e a difusividade. A ação conjunta destas tendências opostas leva a uma distribuição equilibrada das moléculas gasosas, na qual sua concentração decresce gradualmente com o aumento da distância da superfície da terra. Esta distribuição é chamada de atmosférica. O mesmo tipo de distribuição é encontrado na camada dupla elétrica. A concentração dos íons de carga contrária próximo à superfície da partícula é elevada, e é decrescente com o aumento da distância da superfície. Esta "atmosfera" de íons de carga contrária é frequentemente chamada de camada difusa de STERN-GOUY.

O modelo proposto por STERN (1924) pode ser usado para descrever a distribuição do potencial elétrico nas vizinhanças da partícula coloidal. Considerando uma partícula de argila com sua carga líquida distribuída na superfície, como mostra a Figura 3.5, o potencial elétrico criado por esta carga irá atrair íons de carga contrária em direção da partícula. De acordo com STERN, a distância mínima de aproximação destes íons de carga contrária é limitada pelo próprio tamanho dos íons. STERN, considerando a carga presente nos íons centrada nos mesmos, e denominando de Ω a distância entre esta e a superfície coloidal, afirmou que o decréscimo do potencial elétrico da superfície coloidal ψ_0 (também chamado de potencial de NERNST) se dá de forma linear até o valor de ψ_Ω (potencial de STERN). A partir da distância Ω (camada difusa de GOUY), o decréscimo do potencial elétrico se dá exponencialmente com o aumento da distância da superfície da partícula coloidal (ver Figura 3.9).

A Figura 3.6 mostra a distribuição de cargas da camada dupla difusa de uma partícula com carga superficial negativa para uma suspensão coloidal com duas concentrações diferentes de eletrólitos. As linhas BD e B'D', mostram a concentração de ambos os cátions e ânions a uma grande distância

Figura 3.5 - Superfície de uma partícula coloidal com a distribuição de cargas elétricas segundo o modelo de STERN (70).

da superfície da partícula. A concentração média de íons de carga contrária à da superfície da partícula é mostrada pelas linhas AD e A'D', enquanto que a concentração de íons de mesma carga é representada pelas linhas CD e C'D'. As superfícies delineadas por ABD e A'B'D' representam a quantidade total de íons de carga contrária presentes na vizinhança da partícula e CBD e C'B'D' de íons de mesma carga. Desta forma, as superfícies CAD e C'A'D', representam o balanço líquido de cargas presentes na camada difusa, que é equivalente ao apresentado pela carga superficial da partícula.

A Figura 3.7 esquematiza o potencial elétrico como função da distância da superfície de uma partícula coloidal. O potencial possui um valor máximo na superfície, como já foi dito anteriormente, e decresce exponencialmente com a distância da partícula.

Se a camada dupla elétrica é criada pela adsorção preferencial de íons presentes na solução, o potencial elétrico da superfície da partícula é determinado somente pela concentração (ou atividade) destes íons presentes na solução. Neste caso, o potencial é dado pela equação de NERNST, dada a seguir :

$$\psi_0 = \frac{KT}{Ve} \ln \frac{C}{C_0} \quad (3.1)$$

onde : $\int \psi_0$: potencial elétrico na superfície da partícula ;

Figura 3.6 - Distribuição de cargas na camada dupla difusa de uma partícula com carga negativa para duas concentrações de eletrólitos e carga superficial constante (70).

Figura 3.7 - Configuração do potencial elétrico na camada dupla difusa para duas concentrações de eletrólitos (70).

$$\left\{ \begin{array}{l} K : \text{constante de BOLTZMANN ;} \\ T : \text{temperatura absoluta ;} \\ e : \text{carga de um el\u00e9tron ;} \\ V : \text{val\u00eancia i\u00f4nica ;} \\ C : \text{concentra\u00e7\u00e3o i\u00f4nica na solu\u00e7\u00e3o ;} \\ C_0 : \text{concentra\u00e7\u00e3o i\u00f4nica na solu\u00e7\u00e3o no ponto de carga nula,} \\ \quad \text{quando } \psi_0 = 0 ; \end{array} \right.$$

Por outro lado, se a camada resulta de imperfei\u00e7\u00f5es no interior dos cristais, a carga por unidade de superf\u00edcie (densidade de carga) \u00e9 um valor pr\u00e9-fixado que depende unicamente das caracter\u00edsticas do col\u00f3ide.

A magnitude da carga da part\u00edcula coloidal n\u00e3o pode ser medida diretamente, entretanto, \u00e9 poss\u00edvel a determina\u00e7\u00e3o do potencial atuante no plano de cisalhamento da part\u00edcula coloidal atrav\u00e9s de medidas de sua mobilidade eletrofor\u00e9tica. Este potencial, chamado de potencial Zeta, (Z_p), \u00e9 definido como :

$$Z_p = \frac{4 \pi q \delta}{D} \quad (3.2)$$

onde :

$$\left\{ \begin{array}{l} Z_p : \text{potencial Zeta ;} \\ q : \text{carga sobre a part\u00edcula ;} \\ \delta : \text{espessura da zona de influ\u00eancia da carga sobre a parti} \\ \quad \text{cula ;} \\ D : \text{constante diel\u00e9trica do l\u00edquido .} \end{array} \right.$$

Segundo a equa\u00e7\u00e3o de HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI, o potencial Zeta \u00e9 proporcional \u00e0 mobilidade eletrofor\u00e9tica da part\u00edcula :

$$Z_p = \left(\frac{4 \pi \eta}{D} \right) me \quad (3.3)$$

onde :

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta : \text{viscosidade absoluta da \u00e1gua, em poises ;} \\ me : \text{mobilidade eletrofor\u00e9tica da part\u00edcula (}\mu\text{/s/V/cm),} \end{array} \right.$$

Assim, o potencial Zeta \u00e9 o potencial existente no plano de cisalhamento entre o corpo l\u00edquido e o inv\u00f3lucro de \u00e1gua que se move com a part\u00edcula. A posi\u00e7\u00e3o exata do plano de cisalhamento n\u00e3o \u00e9 conhecida, acreditando-se que esteja localizado na camada difusa. A magnitude do potencial

Zeta pode ser interpretada como uma estimativa da estabilidade da partícula coloidal. Valores elevados, indicam sistemas coloidais de grande estabilidade e vice-versa.

3.4.4. Força de Atração de VAN DER WAALS

O fenômeno da floculação demonstra a existência de forças de atração entre as partículas coloidais, de magnitude tal que vençam as forças repulsivas da camada dupla. As forças atrativas de VAN DER WAALS, primeiramente descritas por LONDON, são atribuídas às flutuações de cargas nos átomos, resultando numa atração entre os dipolos mutuamente induzidos dos átomos em interação. Para dois átomos, a força atrativa de VAN DER WAALS é inversamente proporcional à sétima potência da distância entre os mesmos (a energia é inversamente proporcional à sexta potência), porém, para duas partículas constituídas de um grande número de átomos, as forças atuantes sobre cada par de átomos são aditivas, resultando numa energia de atração inversamente proporcional ao quadrado da distância entre as superfícies das mesmas.

3.4.5. Fatores de Estabilidade e Instabilidade

Assim como foi dito, as suspensões coloidais estão sujeitas a serem estabilizadas ou desestabilizadas. Entre os fatores de estabilização ou repulsão, destacam-se a carga elétrica das partículas e a hidratação das mesmas. A hidratação manifesta-se com maior importância nos colóides hidrofílicos e consiste na propriedade de algumas partículas atraírem um grande número de moléculas de água (solvente) para sua superfície, dificultando a ação de possíveis agentes desestabilizadores.

Os fatores de atração ou desestabilização são proporcionados pelas forças da gravidade e de VAN DER WAALS além do movimento BROWNIANO, provocado pelos choques das partículas coloidais com as moléculas de água, cuja energia cinética é proporcional à temperatura do fluido:

A interação entre as forças de repulsão pela camada dupla e elétrica e atração de VAN DER WAALS entre as partículas coloidais difundidas na água pelo movimento BROWNIANO, contribui para a estabilidade do sistema, segundo as teorias desenvolvidas por DERJAGUIN e LANDAU (1941) e VERWEY e O VERBEEK (1948) (teoria chamada de DLVO).

Quando duas partículas similares se aproximam, suas "atmosfera" de íons de carga contrária e de suas superfícies iniciam uma interação repulsiva, resultando no afastamento das partículas. A quantidade de trabalho necessário para a aproximação de duas partículas coloidais, partindo-se de uma distância infinita é chamada de potencial de repulsão (V_r), e é tanto maior quanto mais próximas estiverem as partículas. Por outro lado, há a ação das forças atrativas de VAN DER WAALS, que combinada com o potencial de repulsão fornece a energia de interação resultante sobre as partículas coloidais, como mostra a Figura 3.8.

Essa curva, indica que as forças de repulsão predominam a partir de uma certa distância de separação (d), abaixo da qual, as forças atrativas de VAN DER WAALS farão com que as partículas permaneçam unidas. Desta forma, para que duas partículas sejam unidas, deverão possuir energia cinética suficiente para vencer a barreira de energia proveniente do efeito combinado dos potenciais de atração e repulsão, ou ainda, através da ação de coagulantes químicos, diminuir-se a ação do potencial de repulsão com a consequente queda (ou anulação) da barreira de energia original (coagulação).

3.5. Teoria da Coagulação

3.5.1. Mecanismos de Desestabilização

Segundo STUMM & O'MELIA (84), para que ocorra a agregação de partículas coloidais presentes numa suspensão, estas deverão sofrer a ação de dois fatores distintos, descritos nos itens 3.5.1.1 e 3.5.1.2.

3.5.1.1. Ação de Redução das Forças Repulsivas

A desestabilização das partículas pode ser alcançada pela ocorrência de quatro mecanismos de coagulação descritos, resumidamente, a seguir :

a) Compressão da Dupla Camada

É conhecido de longa data, que um sistema coloidal pode ser desestabilizado com a adição de íons de carga contrária a da superfície coloidal. SHULZE, em 1882, verificou que a concentração de cátions necessários

para a coagulação de uma suspensão coloidal obedece a razão aproximada de: 1000:10:1, para valores de valência crescentes de 1 para 2 para 3, respectivamente. Da mesma forma que SHULZE, HARDY, observou o mesmo efeito para os ânions, formulando a regra conhecida pelo nome de SCHULZE-HARDY. Esta regra é válida para eletrólitos que não realizam qualquer tipo de reação química com a fase dispersante (eletrólitos indiferentes).

O fenômeno observado por SCHULZE-HARDY é atribuído à compressão da dupla camada elétrica e pode ser explicado pela teoria já mencionada de DLVO.

Figura 3.8 - Energia potencial de interação entre as partículas coloidais (23)

A adição de um eletrólito num sistema coloidal irá aumentar a densidade de cargas iônicas presentes na camada difusa das partículas coloidais, resultando numa diminuição do volume desta, necessário para contrabalancear a carga superficial das partículas (ver Figura 3.9).

Figura 3.9 - Efeito da variação da concentração de eletrólitos na compressão da dupla camada elétrica (70).

O efeito desta compressão reflete na distribuição das forças repulsivas presentes na vizinhança das partículas, no sentido de diminuí-las, reduzindo ou anulando a barreira de energia existente para a agregação das partículas.

O decréscimo do potencial de superfície decorrente da compressão da dupla camada irá refletir num decréscimo mútuo do potencial Zeta. É sugerido em diversos trabalhos de pesquisa que as condições ótimas de coagulação ocorrem quando o potencial Zeta é próximo de zero, porém, segundo

VAN OLPHEN (70), este parâmetro não pode ser utilizado como um critério quantitativo de estabilidade dos colóides devido às incertezas que envolvem o seu cálculo e devido ao não conhecimento exato da localização do plano de cisalhamento.

A compressão da dupla camada apresenta dois interessantes aspectos que merecem ser destacados :

i) A quantidade de eletrólitos necessários para conseguir-se a coagulação pela compressão da camada dupla é praticamente independente da concentração de colóides na suspensão ;

ii) Não é possível causar a reversão da carga dos colóides pela compressão da dupla camada (restabilização) para qualquer quantidade de eletrólitos adicionada.

b) Adsorção e Neutralização

Existem algumas espécies químicas capazes de serem adsorvidas na superfície das partículas coloidais. Se estas espécies forem carregadas com cargas contrárias às presentes na superfície dos colóides, haverá a desestabilização dos mesmos. A redução da carga superficial por adsorção é muito diferente do mecanismo de compressão da dupla camada e o comportamento do sistema desestabilizado não pode ser explicado pela teoria de DLVO.

A atração entre a superfície do colóide e a espécie adsorvida resulta, provavelmente, de interações químicas, tais como, pontes de hidrogênio, reações de coordenação, pontes covalentes e reações de troca iônica. Sua manifestação é de intensidade superior aos efeitos eletrostáticos, o que permite explicar a restabilização de partículas coloidais pela reversão da carga superficial.

São três as principais diferenças entre os mecanismos de compressão da camada dupla e de adsorção-neutralização :

i) As espécies adsorvíveis são capazes de desestabilizar os colóides em dosagens muito inferiores às necessárias para a compressão da dupla camada por íons não adsorvíveis;

ii) A relação existente entre a concentração dos colóides e a quantidade necessária de espécies desestabilizantes por adsorção segue uma relação estequiométrica ;

iii) É possível a reversão da carga superficial das partículas coloidais através de uma dosagem excessiva de espécies adsorvíveis.

c) Varredura

Dependendo da quantidade de sal (coagulante) adicionada, do pH e da concentração de algumas espécies de ions presentes na solução poderá ocorrer a formação de precipitados. As partículas coloidais presentes comportam-se como núcleos de condensação para estes precipitados e, desta forma, são removidas por sedimentação. Coagulantes, tais como, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $MgCO_3$ e $Ca(OH)_2$, podem provocar a coagulação de partículas coloidais pela formação de compostos insolúveis como $Al(OH)_3$ (s), $Fe(OH)_2$ (s), $Mg(OH)_2$ (s), $CaCO_3$ (s).

Segundo PACKHAM (1975), a dosagem ótima de coagulante para a desestabilização por varredura ("sweepfloculation"), não mantém uma relação direta com a concentração de colóides. Como este mecanismo de coagulação não depende da neutralização das cargas superficiais, as condições ótimas de coagulação não correspondem ao ponto de mínimo potencial Zeta. Entretanto, este processo é bastante influenciado pela relação entre o pH e a solubilidade dos compostos de hidróxido.

d) Adsorção e Formação de Pontes

Existe uma grande variedade de compostos naturais e sintéticos caracterizados por uma grande cadeia molecular que gozam da propriedade de apresentar regiões ionizáveis ao longo de sua cadeia, capazes de agirem como eficientes coagulantes. Tais compostos chamados de polieletrólitos podem ser classificados como: aniônicos, catiônicos, anfotéricos e não-iônicos, dependendo da característica do sítio ionizável, que apresenta em solução. A coagulação-floculação com estes compostos apresenta características distintas das verificadas quando é usado um eletrólito de pequena cadeia. Pesquisas do comportamento destes compostos têm demonstrado que é possível a desestabilização de colóides carregados negativamente por ambos tipos de polieletrólitos, catiônicos ou aniônicos. Desta forma, nem o modelo de compressão da dupla camada e tampouco o da neutralização das cargas podem ser utilizados para caracterizar o fenômeno. RUEHRWEIN & WARD (1952) e LA MER & HEALY (1963), desenvolveram a

teoria de pontes químicas para explicar o comportamento dos polieletrólitos como agentes de coagulação. Este modelo é baseado na adsorção dos polieletrólitos à superfície das partículas coloidais, seguida, ou pela redução da carga, ou pelo "entrelaçamento" das partículas pelos polieletrólitos.

Segundo CAMPOS (21), não é fácil destacar esses dois mecanismos que ocorrem na agregação das partículas. Certamente, são envolvidos fatores físicos e químicos em conjunto. A Figura 3.10, apresenta alguns esquemas da adsorção e a subsequente interação entre as moléculas dos polímeros e as partículas coloidais.

Segundo O'MELIA (71), as ligações podem resultar de forças de atração eletrostática, caso os polímeros e as partículas sejam carregadas com carga contrária, ou troca iônica, pontes de hidrogênio e forças de VAN DER WAALS, caso possuam cargas de mesmo sinal. As ramificações da cadeia dos polímeros podem ser adsorvidas em sítios específicos da superfície das partículas coloidais, podendo, uma mesma cadeia polimérica, envolver mais que uma partícula coloidal, como mostra a reação 2 da Figura 3.10. Esta ação de pontes entre partículas resulta na formação de flocos de boas características de sedimentação. As reações 3 e 4, mostram duas situações em que as partículas coloidais permanecem estáveis em detrimento da formação de flocos. A agitação excessiva pode ocasionar a ruptura de flocos previamente formados e provocar o reaparecimento de partículas estáveis, semelhantes às obtidas na reação 3.

Na reação 4, o polieletrólito participa como agente de proteção, pois suas cadeias se estendem de maneira apreciável para o interior do meio, dificultando a agregação das partículas coloidais. Esse efeito é denominado de "estabilização estérica".

A Figura 3.11 apresenta as curvas esquemáticas de desestabilização e restabilização, segundo os quatro mecanismos descritos. Na Figura 3.11 - A, apresenta-se a variação da turbidez residual como função da dosagem de coagulantes com íons de Al^{3+} , Ca^{2+} e Na^+ . Verifica-se a validade da regra de SHULZE-HARDY e o modelo teórico de DLVO para eletrólitos indiferentes. Na Figura 3.11 - B, verifica-se um exemplo de desestabilização de partículas de iodeto de prata (AgI), que apresentam carga negativa, através do mecanismo de adsorção-neutralização por meio de íons orgânicos do composto $C_{12}H_{25}NH_3^+$. Observa-se a restabilização dos colóides por inversão de carga a partir de uma dosagem de coagulante superior a 10^{-4} moles/l.

Na Figura 3.11 - C apresenta-se o efeito do uso de sais de

Figura 3.10 - Representação esquemática do modelo de pontes na desestabilização de colóides por polímeros (polieletrólitos) (23).

Figura 3.11 - Curvas esquemáticas de coagulação segundo os diversos mecanismos de desestabilização (23).

alumínio sobre a turbidez residual após sedimentação em ensaios realizados em valores de pH constante e igual a 5. Observa-se os efeitos de adsorção e neutralização, restabilização e varredura para dosagens de 10^{-5} , 10^{-4} e 10^{-2} moles/l, respectivamente.

Finalmente, a Figura 3.11 - D, demonstra a eficiência de coa

gulação de um polieletrólito pelo mecanismo de adsorção e formação de ponte sobre uma suspensão de caulinita. Observa-se o início de coagulação e a res-
tabilização dos colóides em dosagens de polieletrólito muito baixas ($\approx 10^{-7}$
moles/l), indicando claramente a ocorrência de adsorção.

3.5.1.2. Ação de Mecanismos de Transporte

Os coagulantes químicos somente poderão causar a desestabi-
lização das partículas coloidais se forem convenientemente distribuídos na
fase dispersante e colocados em contato com os colóides. Da mesma forma, as
partículas desestabilizadas necessitam de oportunidades de contato, de modo
a formar flocos. Estes contatos podem ser conseguidos por meio de três meca-
nismos distintos, descritos a seguir.

a) Movimento BROWNIANO (floculação pericinetica)

Como já foi mencionado, baseia-se na transferência de ener-
gia cinética das moléculas do fluido para as pequenas partículas coloidais,
devido ao bombardeamento contínuo pelas moléculas de água providas de ener-
gia térmica. A taxa de variação da concentração das partículas devido a a-
ção da floculação pericinetica pode ser expressa pela equação desenvolvida
por SWIFT & FRIEDLANDER, em 1964 :

$$J_{pk} = \frac{dN^0}{dt} = \frac{-4 \theta K T \cdot (N^0)^2}{3 \mu} \quad (3.4)$$

onde:

$$\left\{ \begin{array}{l} N^0 : \text{concentração total de partículas em suspensão no tempo} \\ \text{igual a } 0 ; \\ \theta : \text{fator de eficiência de colisão (fração das colisões fa-} \\ \text{voráveis a agregação)} ; \\ K : \text{constante de BOLTZMANN } (1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{k)} ; \\ T : \text{temperatura absoluta (}^\circ\text{k)} ; \\ \mu : \text{viscosidade do fluido (g/cm.s).} \end{array} \right.$$

b) Ação da Força da Gravidade

A força da gravidade proporciona o transporte vertical das
partículas e choques entre as mesmas devido às velocidades de sedimentação di-

ferenciadas pelo peso flutuante de cada partícula, representado por :

$$P_f = (\pi/6) \cdot (\rho_p - \rho) \cdot g \cdot d^3 \quad (3.5)$$

onde :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_f : \text{peso flutuante da partícula (N) ;} \\ \rho_p : \text{densidade da partícula (kg/m}^3 \text{) ;} \\ \rho : \text{densidade do fluido (kg/m}^3 \text{) ;} \\ g : \text{aceleração da gravidade (m/s}^2 \text{) ;} \\ d : \text{diâmetro da partícula (m) .} \end{array} \right.$$

c) Movimento do Fluido

O contato entre as partículas presentes em suspensão em um fluido em movimento é função dos gradientes de velocidade existentes na distribuição espacial do fluido, da concentração e do diâmetro das partículas nele suspensas.

Os efeitos proporcionados pelos mecanismos descritos nos itens (b) e (c), são conhecidos como floculação ortocinética e, segundo WEBER (1972), sua taxa de variação na concentração de partículas pode ser representada por :

$$J_{ok} = \frac{dN^0}{dt} = \frac{-2 \theta G \cdot d^3 (N^0)^2}{3} \quad (3.6)$$

onde :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{ok} : \text{taxa de variação da concentração de partículas ;} \\ N^0 : \text{concentração total de partículas em suspensão no tempo igual a 0 ;} \\ \theta : \text{fator de eficiência de colisão entre partículas ;} \\ G : \text{gradiente de velocidade (s}^{-1} \text{) ;} \\ d : \text{diâmetro da partícula (m) ;} \end{array} \right.$$

A razão entre as taxas de floculação ortocinética e pericinetica pode ser obtida pela divisão das equações 3.4 e 3.6.

$$\frac{J_{ok}}{J_{pk}} = \frac{-2 \theta g \cdot d^3 (N^0)^2 / 3}{-4 \theta K T \cdot (N^0)^2 / 3 \mu} = \frac{\mu G \cdot d^3}{2 K T} \quad (3.7)$$

A análise da equação 3.7 leva a conclusões bastante interessantes. Para partículas de pequeno diâmetro, a relação $J_{ok}/J_{pk} < 1,0$, indicando que a floculação pericinetica é dominante. Mesmo para partículas de diâmetro em torno de $0,10 \mu\text{m}$, o gradiente de velocidade deveria ser próximo de 10.000 s^{-1} para que a relação J_{ok}/J_{pk} torne-se unitária. Entretanto, para partículas com diâmetro de $1,0 \mu\text{m}$, o valor de G poderá cair para 10 s^{-1} . Isto significa que as partículas são agregadas até o diâmetro de aproximadamente $1,0 \mu\text{m}$ através da ação do movimento BROWNIANO e, a partir deste diâmetro, o crescimento dos flocos é feito pela ação da floculação ortocinetica.

3.5.2. Coagulação com Sulfato de Alumínio

3.5.2.1. Reações químicas do Sulfato de Alumínio com a Água

As reações de hidrólise do íon alumínio com a água tem sido amplamente estudadas por mais de três décadas, com o objetivo de esclarecer-se os mecanismos que regem a coagulação de águas para abastecimento público que, na sua grande maioria, emprega o sulfato de alumínio como único coagulante.

Quando o sulfato de alumínio é dissolvido em água, os cátions metálicos de alumínio comportam-se como ácidos fracos no conceito de BRONSTED, apresentando valores de pH semelhantes às soluções de ácido acético para as mesmas concentrações molares. Assim sendo, ocorre a formação de espécies de alumínio hidrolisadas, que poderão apresentar carga positiva, negativa ou nula, mononucleares $(\text{Al}(\text{OH})_3)_3$, Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e polinucleares $(\text{Al}_8(\text{OH})_{20})^{4+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_5^{4+}$.

De acordo com MATIJEVIC, BROSSET, BIEDERMANN e outros, tais espécies de alumínio podem ser encontradas na água, dependendo da idade e da temperatura da solução, da concentração e tipo de ânions presentes (Cl^- , SO_4^{2-} , etc) e, principalmente do valor do pH. O equilíbrio ácido-base para o íon alumínio coordenado por seis moléculas de água é :

Na transferência de um próton para a molécula do solvente (H_2O), uma molécula de H_2O coordenada é convertida a hidróxido. A continui

dade da reação, dependendo do pH, será :

Com a continuidade dessas reações e omitindo-se as moléculas de água para simplificação, tem-se :

Além dessas reações mononucleares, poderão ocorrer reações mais complexas, envolvendo mais de um átomo de alumínio, criando-se a oportunidade de formação das espécies polinucleares já anunciadas.

Devido à ocorrência dessas reações, os íons de Al^{3+} são encontrados em solução, somente quando o valor de pH é baixo. Com o aumento do valor do pH da solução aquosa, o equilíbrio da reação 3.10 é deslocado para a direita até a ocorrência de formação do $\text{Al}(\text{OH})_3$. Este composto é insolúvel na água e forma um precipitado gelatinoso, podendo, em valores de pH mais elevados, ser redissolvido, formando o íon $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

As reações de hidrólise sucessivas envolvem a redução da carga efetiva do íon e, assim sendo, seria previsível uma redução na eficiência do composto como coagulante. Na realidade, por razões ainda não totalmente esclarecidas, a troca de moléculas de água por grupos hidroxilas no campo de coordenação do íon metálico leva ao mesmo um maior poder de adsorção numa grande variedade de superfícies coloidais. Assim, apesar de uma carga efetiva menor, os íons metálicos hidrolisados podem ser agentes floculadores mais eficazes, e em função de sua concentração, provocar a reversão da carga superficial das partículas coloidais e sua consequente restabilização.

O fato das espécies hidrolisadas com menor carga efetiva serem agentes de coagulação mais eficazes que o íon metálico e a observação de que é possível a reversão da carga superficial das partículas coloidais quando em presença de excesso de íons de carga contrária, mostra que as interações entre o coagulante e o colóide não são de natureza apenas eletrostática, ocorrendo reações químicas com energia de interação mais elevada.

Os cátions polinucleares de alumínio, além de possuírem uma carga efetiva elevada, apresentam uma grande afinidade química com os co

lides, tornando-se extremamente eficazes como agentes de coagulação.

Apesar de intensas investigações experimentais da hidrólise de sais de alumínio, a composição das espécies hidrolisadas não é conhecida com exatidão. Vários métodos têm sido empregados com este objetivo, incluindo medições de pH, titulações potenciométricas, crioscopia, difusão, cinéticas de reação, condutividade, coagulação, etc. Assim, uma variedade de espécies complexas de alumínio, iônicas e neutras, mononucleares e polinucleares têm sido sugeridas. BROSSET e colaboradores, citados em (83), utilizaram seus estudos potenciométricos para mostrar que as espécies mononucleares não são os principais produtos da hidrólise do alumínio. Eles postularam a existência de um complexo polimérico hidroxilado solúvel de alumínio com a relação de OH:Al igual a 2,5:1 e sugeriram a espécie $Al_6(OH)_{15}^{3+}$. A Figura 3.12, resultante do estudo desenvolvido por MATIJEVIC et alii (55), mostra, na curva contínua, a concentração crítica de coagulação (CCC) do uso de nitrato de alumínio ($Al(NO_3)_3$) sobre sãos de iodeto de prata, carregados negativamente. Observa-se uma redução brusca da CCC ocorrida entre os valores de pH iguais a 4 e 4,7 que, segundo os pesquisadores, só pode ser explicada pelo aumento da carga da espécie, de acordo com a regra de SCHULZE-HARDY. Sabendo que, para valores de pH inferiores a 4 a espécie predominante é o Al^{3+} , os pesquisadores propuseram um composto com carga positiva igual a 4, resultando na espécie $Al_8(OH)_{20}^{4+}$.

Segundo MATIJEVIC et alii (55), a seguinte reação de equilíbrio pode ser considerada :

cujas constante de equilíbrio pode ser dada por:

$$K = \frac{[Al_8(OH)_{20}^{4+}][H^+]^{20}}{[Al^{3+}]^8} \quad (3.12)$$

Aplicando-se o logaritmo de ambos os lados e simplificando-se, tem-se :

$$\log [Al^{3+}] = -2,5 \text{ pH} + 1/8 \log \frac{[Al_8(OH)_{20}^{4+}]}{K} \quad (3.13)$$

Segundo os mesmos pesquisadores, admitindo-se que a concentração da espécie $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ necessária para a restabilização de uma mesma

Figura 3.12 - Concentração crítica de coagulação (CCC) do nitrato de alumínio (—) (com correções de pH feitas com HNO_3 quando necessário) e do sulfato de alumínio (----) (com correções de pH feitas com H_2SO_4 quando necessário) como função do pH. Ambas as curvas para sôis de iodeto de prata ($\text{AgI} : 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{KI} : 4 \times 10^{-4} \text{ M}$) (55).

suspensão coloidal, na faixa de valores de pH apresentada na Figura 3.13, seja constante e desprezível em relação à quantidade total de alumínio adicionada, tem-se :

$$\frac{1/8 \log \left[\frac{\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}}{20} \right]}{K} = K' \quad (3.14)$$

$$\log [\text{Al}^{3+}] = \log [\text{Al}_{\text{total}}] \quad (3.15)$$

e assim, aplicando-se (3.15) e (3.14) em (3.13), tem-se :

$$\log [\text{Al}_{\text{total}}] = -2,5 \text{ pH} + K' \quad (3.16)$$

Desta forma, plotando-se a curva do logaritmo da concentração total adicionada de alumínio ($\log [\text{Al}_{\text{total}}]$) para a restabilização de uma suspensão coloidal contra o valor do pH, teremos a chamada concentração crítica de restabilização (CCR), dada por uma curva com inclinação igual a -2,5 com o eixo do pH. A Figura 3.13 é um exemplo da validade des

sas afirmações, dadas por MATIJEVIC et alii (55).

Figura 3.13 - Limites da concentração crítica de restabilização (CCR) por reversão de carga devido à espécies hidrolisadas polinucleares de alumínio para diversas suspensões coloidais em função do valor de pH (55).

- ▽ SBR (styrene butadiene rubber) (latex);
- ◇ brometo de prata ;
- △ iodeto de prata ($\text{pI} = 3,4$) ;
- iodeto de prata ($\text{pI} = 2,7$) ;
- cloreto de polivinila (PVC) .

É importante salientar que, na realidade, a inclinação do limite da CCR com o eixo do pH permite avaliar a média existente entre as relações OH:Al das espécies presentes responsáveis pela restabilização dos colóides. Além disso, grandes erros podem ser cometidos quando considera-se a supremacia absoluta da concentração da espécie Al^{3+} sobre as demais para valores de pH maiores que 4 e quando da presença de ânions não indiferentes, como é o caso do SO_4^{2-} .

MATIJEVIC & STRYKER (63) pesquisando a reversão de carga de colóides liofóbicos utilizando sulfato de alumínio como coagulante, encontraram para a inclinação da partel linear do contorno de restabilização o va

lor aproximado de $-1,25$. A diferença desta inclinação para aquela encontrada para o nitrato de alumínio (55), foi atribuída à formação de espécies complexas se sulfato com o alumínio. Isto deve acontecer se alguns dos grupos hidroxila forem substituídos por íons de sulfato na estrutura de coordenação do cátion metálico. A inclinação $-1,25$ deve corresponder à espécie aproximada de $Al_8(OH)_{10}(SO_4)_5^{4+}$, embora a possibilidade de formação de uma série de espécies contendo variado número de íons sulfato não pode ser excluída.

A confirmação da existência de espécies hidrolisadas de alumínio com sulfato pode ser feita com a observação da curva pontilhada da Figura 3.12. Quando MATIJEVIC et alii (55) utilizaram o sulfato de alumínio como coagulante e o ácido sulfúrico para ajuste de pH na determinação da CCC de sôis de iodeto de prata, seu valor aumentou juntamente com a variação de pH de 3,3 até 2. Esse fato não ocorreu com o nitrato de alumínio, o que indica claramente que a diminuição da concentração de Al^{3+} presente e responsável pela compressão da dupla camada e coagulação dos sôis na faixa de pH investigada, decorreu da formação de espécies do tipo $AlSO_4^+$.

Esse fato, alerta para o não uso de H_2SO_4 juntamente com o coagulante $Al_2(SO_4)_3$ para ensaios de coagulação em valores de pH inferiores a 4, pois seriam gastas maiores quantidades de coagulante.

A propriedade de certos ânions tais como o SO_4^{2-} de complexarem-se com as espécies hidrolisadas de alumínio foi denominada de "efeito antagônico" por LEVINE & BELL, citados em (55). Outro exemplo dessa propriedade é dado pelo íon fluoreto, que complexa-se com o alumínio em espécies do tipo $AlF_n^{(3-n)+}$, com (n) variando de 1 a 6. A Figura 3.14 demonstra a existência dessas espécies quando faz a variação da CCC do $Al(ClO_4)_3$ (perclorato de alumínio) sobre sôis negativos de brometo de prata em função da quantidade de fluoreto de potássio adicionada para dois valores de pH (linha contínua). A linha pontilhada demonstra o valor da CCC da espécie Al^{3+} . Para exemplificar a magnitude da intensidade de complexação do íon F^- com Al^{3+} , basta observar que na presença de 10^{-2} M de KF, a concentração de Al^{3+} livre, corresponde a 2% da concentração total do perclorato de alumínio necessário para a coagulação dos sôis. Os restantes 98% foram "inativados" devido à formação de espécies complexadas com o íon F^- .

Autores como MARION & THOMAS (54), STUMM (82), observaram que o pH onde as espécies hidrolisadas de alumínio apresentam carga nula (pH isoelétrico) varia com o tipo e concentração de ânions presentes na sus

pensão. Quando um ânion possui uma tendência de coordenação com o íon alumínio maior que o íon hidroxila, o pH isoelétrico decresce com o aumento da concentração desse ânion. Alguns exemplos desse tipo de ânion, além dos já mencionados, são : fosfato, citrato, tartrato e bicarbonato.

MATIJEVIC & STRYKER (63) concluíram em suas investigações, que a idade da solução de coagulante pode interferir nos tipos de espécies polinucleares hidrolisadas presentes, podendo-se obter complexos do tipo $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ com o envelhecimento artificial através de aquecimento a temperaturas de 90 °C por período de 24 horas e posterior resfriamento antes do uso. Tais espécies apresentaram uma CCC muito inferiores que as espécies presentes em soluções "novas", sendo eficazes, também, em faixas de valores de pH inferiores, como exemplificado na Figura 3.15. As linhas contínuas representam os limites da CCR para duas concentrações de sôis : $AgI = 1 \times 10^{-4}$ (círculos) e $AgI = 5 \times 10^{-4}$ M (triângulos). Triângulos e círculos vazios referem-se ao sol "in statu nascendi", enquanto os cheios, referem-se ao sol AgI envelhecido. A linha tracejada representa os limites da CCR porém com o uso de uma solução de coagulante $Al(NO_3)_3$ envelhecida artificialmente. As linhas pontilhadas indicam a formação do precipitado de hidróxido de alumínio $Al(OH)_3(s)$ na ausência do iodeto de prata.

Segundo BLACK (11), o conhecimento das constantes de equilíbrio das reações de formação de espécies hidrolisadas de alumínio são de suma importância, pois permitem a previsão da presença destas espécies em função do pH e possibilitam a determinação das características eletrocinéticas dos flocos formados pela interação destas espécies com a turbidez e/ou cor, devido à sua composição, valência e peso molecular.

A Figura 3.16, derivada do trabalho experimental de PACKHAM (74), apresenta a concentração residual de espécies de alumínio em soluções preparadas com $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, cujo pH foi variado com a introdução de ácido acético e bicarbonato de sódio em função da variação do valor do pH. Observa-se a presença de espécies solúveis para valores de pH menores que 5,5 e maiores que 7,2, com concentrações proporcionais à dosagem de coagulante empregada. Para valores de pH entre 5,5 e 7,2, observa-se que toda a concentração de coagulante precipitou sob a forma de $Al(OH)_3(s)$.

3.5.2.2. Diagrama de Equilíbrio das Espécies de Alumínio

De acordo com os trabalhos de BLACK & CHEN (13), AMIRTHARA

Figura 3.14 - Concentração crítica de coagulação (CCC) como função da adição de fluoreto de potássio, utilizando-se perclorato de alumínio e sôis de brometo de prata em dois valores de pH (65).

Figura 3.15 - Logarítmo da concentração molar de nitrato de alumínio em função do valor do pH para sôis de iodeto de prata (60).

Figura 3.16 - Efeito do pH sobre as espécies residuais de alumínio em solução (74).

× 5 ppm de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	= 0,4 ppm Al ;
Δ 25 ppm de "	= 2,0 ppm " ;
o 75 ppm de "	= 6,1 ppm " ;
□ 200 ppm de "	= 16,2 ppm " .

JAH & MILLS (03) e STUMM & O'MELIA (84), a construção do diagrama de equilíbrio entre as diversas espécies de alumínio presentes baseia-se nas reações químicas dadas a seguir, juntamente com suas respectivas constantes de equilíbrio para água destilada em pH neutro à temperatura de 25°C.

A construção do diagrama de equilíbrio das espécies de alumínio como função do pH requer a obtenção de equações que forneçam as concentrações de cada espécie como função do valor do pH. Partindo-se da espécie Al^{3+} e da equação 3.22, que é a mais simplificada, tem-se :

$$K_f = \frac{[Al^{3+}][OH^-]^3}{[Al(OH)_3(s)]} \quad (3.24)$$

como $[Al(OH)_3(s)] = 1$, aplicando-se o logaritmo de ambos os lados da equação (3.24), tem-se :

$$\log K_f = \log [Al^{3+}] + 3\log [OH^-] \quad (3.25)$$

como $\log K_f = -32,34$ e $\log [OH^-] = pH - 14$, tem-se:

$$\log [Al^{3+}] = -32,34 - 3(pH - 14) \quad (3.26)$$

$$\log [Al^{3+}] = 9,66 - 3pH \quad (3.27)$$

Analogamente, partindo-se da equação (3.23), para a espécie $Al(OH)_4^-$, tem-se :

$$K_g = \frac{[Al(OH)_4^-][H^+]}{[Al(OH)_3(s)][H_2O]} \quad (3.28)$$

como $[Al(OH)_3(s)][H_2O] = 1$, aplicando-se o logaritmo de ambos os lados da equação (3.28), tem-se :

$$\log K_g = \log [Al(OH)_4^-] + \log [H^+] \quad (3.29)$$

como $\log K_g = -12,74$ e $\log [H^+] = -pH$, tem-se :

$$\log [Al(OH)_4^-] = -12,74 + pH \quad (3.30)$$

Fazendo-se o mesmo para cada espécie, chegaremos às equações dadas a seguir :

$$\log [Al(OH)^{2+}] = 4,64 - 2pH \quad (3.31)$$

$$\log [Al_2(OH)_2^{4+}] = 13,05 - 4pH \quad (3.32)$$

$$\log [Al_6(OH)_{15}^{3+}] = 10,96 - 3pH \quad (3.33)$$

$$\log [Al_8(OH)_{20}^{4+}] = 8,58 - 4pH \quad (3.34)$$

$$\log [Al_{13}(OH)_{34}^{5+}] = 28,19 - 5pH \quad (3.35)$$

A Figura 3.17 apresenta o diagrama de equilíbrio entre as espécies solúveis de alumínio com a espécie insolúvel precipitável $Al(OH)_3$, através da representação do logaritmo da concentração de cada espécie como função do valor do pH da solução.

Figura 3.17 - Diagrama de equilíbrio entre as espécies preponderantes de alumínio em função do valor do pH da solução para água destilada a 25°C.

3.5.2.3. Mecanismos de Coagulação com Sulfato de Alumínio

Segundo O'MELIA (71), as reações de coagulação resultantes da interação entre os produtos da hidrólise do alumínio e as suspensões coloidais, apresentam uma cinética governada predominantemente por dois mecanismos distintos ou pela ação conjunta de ambos:

- i) Adsorção das espécies hidrolisadas na superfície dos colóides com sua consequente desestabilização (adsorção e neutralização) ;
- ii) Aprisionamento das partículas coloidais pelo precipitado gelatinoso do composto amorfo $Al(OH)_3(s)$ (varredura).

A grande maioria dos recentes estudos de coagulação têm demonstrado a validade da ação dos mecanismos citados acima, havendo algumas discordâncias quanto a forma de ação do mecanismo de adsorção e neutralização sobre as moléculas orgânicas causadoras de cor. Alguns pesquisadores creem numa reação química entre as espécies de alumínio e as moléculas de ácidos húmicos e fúlvicos, formando compostos desestabilizados de humatos ou fulvatos de alumínio; outros, na redução do potencial repulsivo pela compressão da camada dupla.

O interessante estudo de BLACK & CHEN (13) sobre a coagulação de suspensões de caulinita em diferentes valores de pH, usando o composto $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ como coagulante, ilustra claramente os mecanismos de coagulação mencionados, além do da compressão da camada dupla, que foge às situações convencionais, pois ocorre para faixas de pH inferiores a 4.

Segundo os mesmos pesquisadores, na gama de variação de dosagens de sulfato de alumínio normalmente empregadas para o tratamento de águas para abastecimento, a concentração molar do íon alumínio varia de 10^{-6} a 10^{-3} e entre valores de pH variando de 3 até 10, podem ser destacadas as seguintes espécies predominantes de alumínio :

- i) para valores de pH inferiores a 4, ocorre a predominância da espécie Al^{3+} ;
- ii) para valores de pH entre 4 e 6, manifestam-se os cátons polinucleares de alumínio : $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ e $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$;

iii) para valores de pH entre 6 e 8, predomina a espécie in solúvel $Al(OH)_3(s)$;

iv) para valores de pH superiores a 8, predomina a espécie $Al(OH)_4^-$.

Realizando ensaios para valores de pH iguais a 3, 5 e 8, variando-se a concentração de coagulante e caulinita e medindo-se a mobilidade eletroforética, a turbidez residual das partículas e a quantidade de alumínio residual, BLACK & CHEN (13) chegaram a resultados que possibilitaram a construção das Figuras 3.18 (I; II e III), respectivamente para os pHs de 3, 5 e 8.

Figura 3.18 - Desestabilização de suspensões de caulinita com sulfato de alumínio para os pHs de 3(I); 5(II) e 8(III). Concentrações das suspensões originais de caulinita: A ou $\circ$: 15,8 mg/l; B ou $\bullet$: 31,7 mg/l; C ou Δ : 47,5 mg/l e D ou $\blacktriangle$: 63,3 mg/l (13).

A análise da Figura 3.18 (I) indica que não houve adsorção das espécies de alumínio, no caso o Al^{3+} , para dosagens de sulfato de alumínio até 50 mg/l. Por outro lado, para as quatro suspensões de caulinita in

vestigadas, a mobilidade eletroforética das partículas foi reduzida de $-2,5$ para $-0,3 \mu/s/V/cm$. Tal fato só pode ser explicado pela ocorrência do mecanismo de redução da espessura da camada dupla que é proporcional a concentração de íons de carga contrária em solução e independente da concentração dos colóides.

De acordo com MATIJEVIC e a teoria de DLVO os cátions de Al^{3+} , não são capazes de reverter a carga superficial dos colóides, assim como observado.

Os dados de proporcionalidade entre a concentração dos colóides e a remoção de turbidez podem ser explicados pela teoria de SMOLUCHOWSKI que baseia-se na probabilidade de colisão entre as partículas, por sua vez, proporcional ao número destas.

Na Figura 3.18 (II), observa-se a manifestação do mecanismo de adsorção e neutralização pelas espécies polinucleares adsorvíveis de alumínio (ver quadro inferior). Assim como esperado, tais espécies apresentam uma CCC pequena (da ordem de 3 mg/l de sulfato de alumínio) e provocaram a restabilização das partículas de caulinita por inversão da carga superficial devido ao excesso de espécies de alumínio adsorvidas.

Na Figura 3.18 (III), verifica-se a ocorrência do mecanismo de varredura que, também pode ser interpretado como o mecanismo de coagulação mútua entre os colóides de carga negativa (partículas de caulinita) e os colóides de carga positiva, representados pelas espécies insolúveis de hidróxido de alumínio $(Al(OH)_3^{n+})$. Segundo AMIRTHARAJAH (02), o ponto isoelétrico (mobilidade eletroforética igual a zero) da espécie $Al(OH)_3(s)$, encontra-se na faixa de variação de pH entre 7,0 e 9,0, dependendo da concentração e tipo de ânions presentes na solução.

Observando-se as curvas de mobilidade eletroforética de ca da suspensão caulinita como função da dosagem de sulfato de alumínio, verifica-se que, a desestabilização das partículas coloidais ocorre para dosagens superiores a 10 mg/l de coagulante e que o sinal residual das cargas elétricas das partículas desestabilizadas depende da concentração inicial dos colóides. Assim, altas concentrações iniciais de partículas a serem desestabilizadas tendem a manter uma carga residual negativa e vice-versa.

As curvas de eficiência de remoção de turbidez e de alumínio total consumido permitem observar que a clarificação por sedimentação dos flocos formados é proporcional a concentração de colóides no sistema, indicando a necessidade de uma dosagem de coagulante inversamente proporcio

nal ao aumento da concentração de colóides para a obtenção de uma mesma eficiência de remoção de turbidez.

3.6. Estudos Experimentais da Coagulação

3.6.1. Coagulação de Águas para Remoção de Turbidez

Em 1949, LANGELIER & LUDWIG (50) evidenciaram a importância da capacidade de troca de cátions (CEC) de suspensões de argila sobre o processo de coagulação. Eles demonstraram a necessidade de se adicionar uma quantidade de coagulante proporcional ao CEC para que ocorresse a desestabilização das partículas em suspensão e uma quantidade extra para possibilitar a agregação das mesmas em flocos. Além desta contribuição, o trabalho evidenciou a importância da alcalinidade na determinação da dosagem de coagulante, que se manifesta através da variação do pH da amostra de água coagulada e indica a existência de um valor de pH ótimo, no qual a eficiência de remoção de turbidez para uma mesma dosagem de coagulante é maximizada.

Estimulados pelas críticas feitas por PACKHAM (73) ao trabalho de LANGELIER & LUDWIG (50) que não mantiveram um valor de pH constante nos testes de CEC versus a dosagem de coagulante e pelo uso de novas técnicas na medição do potencial Zeta através da determinação da mobilidade eletroforética com o auxílio de microscópio, demonstradas por PILIPOVICH (76), BLACK (11) e RIDDICK (77), KIM; LUDWIG e BISHOP (48), em 1965, publicaram um estudo onde divulgaram diversas conclusões interessantes sobre a coagulação de águas com concentrações variáveis de caulinita e bentonita com o uso de sulfato de alumínio, dentre as quais, pode-se destacar :

a) Sobre a mobilidade eletroforética de partículas de argila :

As medidas de mobilidade eletroforética após a coagulação são afetadas pelo tempo, tendendo aos valores originais, como mostra a Figura 3.19. Este fato deve-se ao equilíbrio químico dado pelas reações seguintes :

Ocorre que, nos instantes iniciais após a adição de sulfato de alumínio com a água, manifesta-se uma supersaturação de H_2CO_3 com a consequente queda do valor do pH. Tal desequilíbrio é corrigido lentamente com a troca de CO_2 com a atmosfera, cuja solubilidade a uma pressão atmosférica unitária, na temperatura de 20 °C e 1 me/l de alcalinidade a bicarbonato é de 0,51 ppm num valor de pH próximo de 8,2.

Segundo os pesquisadores, o aumento gradual do pH pode interferir com a carga dos complexos de alumínio adsorvidos, causando a reversão da carga das partículas de argila.

b) Sobre o pH de coagulação

Definindo os termos pH ótimo como sendo o correspondente a obtenção de "boa coagulação com formação de flocos grandes e de fácil sedimentação para a menor dosagem de sulfato de alumínio" e pH isoelétrico (pH_i) no qual a "carga elétrica líquida dos complexos hidroxos de alumínio correspondem ao valor zero", ou ainda "de mínima solubilidade dos compostos de alumínio", KIM, LUDWIG e BISHOP concluíram que :

i) o pH ótimo de coagulação depende da alcalinidade inicial presente na suspensão e o aumento desta é inversamente proporcional $A \propto \frac{1}{\text{pH}}$ ao valor deste ;

ii) o pH ótimo de coagulação independe da dosagem de sulfato de alumínio empregada, porém, sua faixa de variação é tanto maior quanto maior for a dosagem ;

As conclusões (i) e (ii) podem ser comprovadas através da observação da Figura 3.20.

iii) o pH ótimo de coagulação é coincidente com o pH_i de $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ para suspensões de argila com valores de CTC inferiores a 10 $\mu\text{e/l}$. Para suspensões com CTC superiores a 10 $\mu\text{e/l}$ o pH ótimo deve ser inferior ao pH_i .

A Figura 3.21 fornece os valores do pH_i como função da con

Figura 3.19 - Efeito do envelhecimento sobre a mobilidade eletroforética (48).

- . mobilidade eletroforética original : $-2,7 \mu\text{s/V/cm}$;
- . pH inicial : 7,7 ;
- . alcalinidade inicial : 1 me/l ;
- . concentração de caulinita : 100 mg/l ;
- . temperatura : $20 \pm 1^\circ\text{C}$;
- . dosagem de sulfato de alumínio : $\left\{ \begin{array}{l} A = 2 \text{ ppm} ; \\ B = 7 \text{ ppm} ; \\ C = 14 \text{ ppm} . \end{array} \right.$

Figura 3.20 - Efeitos da alcalinidade e da dosagem de coagulante sobre o pH ótimo (48).

- . concentração de caulinita : 50 ppm ;
- . dosagem de sulfato de alumínio : (a) 4 ppm ; (b) 10 ppm.
- . alcalinidade inicial : (---) 0,4 me/l ; (—) 2,0 me/l.

centração de bicarbonato.

Figura 3.21 - pH isoelétrico (pH_i) em função da concentração de bicarbonato (48).

- . linha A representa a concentração inicial de HCO_3^- ;
- . linha B representa a concentração final de HCO_3^- .

A explicação para a conclusão (iii) pelos autores é transcrita a seguir : " Para suspensões de argila com altas concentrações de partículas por unidade de volume ($\text{CTC} > 10 \mu\text{e/l}$), uma pequena redução da carga das partículas proporcionará uma boa coagulação pela ação da floculação pericinetica. Desta forma, as espécies hidrolisadas solúveis de alumínio de carga positiva são mais eficientes que as espécies neutras ou negativas, Assim, o pH ótimo manifesta-se em valores de pH inferiores ao pH_i . Sabendo-se que a concentração das espécies hidrolisadas de alumínio com carga positiva é inversamente proporcional ao valor do pH, espera-se que o contrário ocorra com relação à dosagem de sulfato de alumínio necessária para desestabilizar uma suspensão com CTC constante, Por outro lado, mantido o pH constante, a dosagem de sulfato de alumínio necessária é proporcional à concentração de partículas por unidade de volume ou ao CTC (ver Figura 3.22)"

Para suspensões cujo CTC é inferior a $10 \mu\text{e/l}$, ou seja, quando a taxa de variação da concentração de partículas pela ação da floculação pericinetica é pequena, o número de partículas deve ser aumentado através do aumento da concentração de $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$, que se dá em maiores proporções no pH isoelétrico (ver Figura 3.22).

Dosagem de sulfato de alumínio necessária para reduzir a turbidez inicial para a metade (mg/l).

Figura 3.22 - Relações entre o CTC e a dosagem de sulfato de alumínio (48).

. alcalinidade inicial : (a) 1 me/l ;

(b) 4 me/l .

Em 1968, STUMM & O'MELIA (84), publicaram um estudo de pesquisa, no qual descreveram os mecanismos de coagulação envolvidos para diversos valores de pH e concentração de colóides. Entre as suas conclusões, destaca-se que, para altas concentrações de superfície coloidal, a coagulação é realizada pela adsorção de compostos multinucleares hidrolisados de alumínio, enquanto que, para baixas concentrações, particularmente de caulinita (< 100 mg/l), a remoção das partículas é feita por *embaralhamento* com o hidróxido de alumínio insolúvel, caso o valor do pH da suspensão seja favorável a sua formação (perfeitamente de acordo com os dados de KIM, LUDWIG e BISHOP (48)).

A Figura 3.23 resume as conclusões obtidas por STUMM & O'MELIA. Para baixas concentrações, a coagulação segue uma relação não estequiométrica, através do mecanismo de floculação por *embaralhamento* ou varredura (zona 4). Como pode ser observado, na zona 2, a relação entre a concentração superficial dos colóides e a dosagem de coagulante é estequiométrica.

Segundo os mesmos pesquisadores, o fenômeno da coagulação depende das relações entre, pelo menos, três variáveis : a concentração de

Figura 3.23 - Regiões onde é possível a coagulação (com remoção de turbidez por sedimentação) (84).

- (a) Curvas esquemáticas de coagulação em pHs constantes para quatro concentrações coloidais. Indicam secções S_1 , S_2 , S_3 e S_4 da Figura 3.23 (b).
- (b) Efeito da concentração coloidal na dosagem de coagulante para a desestabilização, restabilização e precipitação sob pH constante. As regiões hachuradas indicam a ocorrência de coagulação.

coagulante, o pH e a concentração da superfície coloidal. Dessa forma, a desestabilização, restabilização e a coagulação por varredura seriam melhor representadas em três dimensões com cada eixo representando as três variáveis influentes.

A Figura 3.24 apresenta os domínios da desestabilização, restabilização e coagulação por varredura em função da concentração do coagulante (no caso o $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e do pH para dispersões contendo concentrações média e alta de superfícies coloidais.

Figura 3.24 - Influência da alcalinidade inicial, do pH de coagulação e da concentração superficial de colóides na dosagem de coagulante ($\log C_t$ - moles/l) (84).

. concentração da superfície coloidal : (a) $170 \text{ m}^2/\text{l}$;
(b) $1,7 \text{ m}^2/\text{l}$.

Para dispersões contendo alta concentração de superfície coloidal, a redução da alcalinidade pode resultar numa redução da dosagem necessária de coagulante. Por outro lado, a coagulação de águas contendo con

centrações intermediárias de superfície coloidal, pode ser feita com baixas dosagens de coagulante se a alcalinidade também for baixa, mas os limites estabelecidos pela concentração crítica de coagulante (CCC), abaixo da qual não ocorre coagulação, e pela concentração crítica de restabilização (CCR), acima da qual ocorre a restabilização das partículas coloidais, tornam-se próximos, dificultando a operação de coagulação nesta região. Ainda, segundo STUMM & O'MELIA, a coagulação de dispersões contendo baixa concentração de superfície coloidal e baixa alcalinidade somente com a utilização de íons metálicos hidrolisados, torna-se impraticável, e deve ser executada por varredura, com a adição de uma base (por exemplo cal), que promoverá a formação de hidróxido de alumínio insolúvel em concentrações mais baixas de coagulante.

Em 1982, AMIRTHARAJAH & MILLS (03), propuseram um diagrama de projeto e operação para a coagulação empregando o sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14,3H_2O$), onde apresentam-se as regiões específicas de o corrência dos diversos mecanismos de coagulação como função do valor do pH de coagulação e da dosagem de coagulante empregada juntamente com a representação do equilíbrio entre as espécies solúveis de alumínio com a espécie insolúvel $Al(OH)_3(s)$.

Nesse diagrama, mostrado na Figura 3.25, visualizam-se as regiões de ocorrência do mecanismo de adsorção-desestabilização (neutralização), de varredura e da combinação de ambos os mecanismos, assim como as regiões de restabilização, cujos limites variam com a concentração superficial das partículas a serem coaguladas.

Os mesmos autores realizaram uma investigação experimental, com o objetivo de confirmar a validade do diagrama e determinar a influência do período de dispersão do coagulante (mistura rápida) na massa líquida sobre a cinética da coagulação nos vários mecanismos. Utilizando suspensões com turbidez variável entre 17 e 27 UT, alcalinidade inicial de 80 mg/l de $CaCO_3$, dosagens de sulfato de alumínio entre 1 e 40 mg/l, gradientes de velocidade na mistura rápida de 300, 1000 e 16.000 s^{-1} e variando o pH de coagulação desde 4 até 9 com a introdução de HCl, eles de monstraram a validade do diagrama e concluíram que o aumento da intensidade de mistura rápida é benéfica apenas à coagulação no mecanismo de adsorção-desestabilização (ver Figura 3.26). A explicação para tal fato, baseia-se em que a formação das espécies solúveis de alumínio manifesta-se instantaneamente após sua adição na água, enquanto a formação do precipitado

de $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ se dá em períodos variáveis entre 1 e 7 segundos.

Figura 3.25 - Diagrama de projeto e operação para a coagulação de turbidez com sulfato de alumínio $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O})$ (03).

Em 1988, AMIRTHARAJAH (02) admitiu a existência de uma segunda região de adsorção-desestabilização (agora denominada de coagulação por neutralização de cargas), compreendida entre valores de pH de 4,2 e 5,3 e dosagens de sulfato de alumínio de 2 a 70 mg/l (ver Figura 3.27). Segundo AMIRTHARAJAH, a "nova" região manifesta-se através da adsorção das espécies solúveis de alumínio carregadas positivamente, enquanto na região descrita anteriormente, a desestabilização se dá através do revestimento das partículas coloidais com a espécie insolúvel $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ que, nesta faixa de valores de pH, encontra-se carregada positivamente ($\text{pH} < \text{pH}_i$). Observou, ainda, que em ambas as regiões ocorre a anulação do potencial Zeta.

Figura 3.26 - Turbidez da água decantada em função do período de sedimentação, intensidade de mistura rápida e pH de coagulação (03).

. pH de coagulação : (a) 7,5 - 7,6 ;

(b) 5,8 - 5,9 ;

(c) 7,0 ;

(d) 6,4 - 6,5 ;

(e) 7,0 ;

(f) 6,4 - 6,5 .

Figura 3.27 - Diagrama de coagulação com sulfato de alumínio para remoção de turbidez (O).

3.6.2. Coagulação de Águas para Remoção da Cor

A coagulação é o processo de tratamento mais utilizado para a remoção de substâncias húmicas presentes em águas de abastecimento público. Os mecanismos de desestabilização de matérias húmicas, que, segundo PACKHAM (1975), encontram-se como soluções verdadeiras com algumas moléculas de dimensões tais que apresentam certas características coloidais, ainda não são tão esclarecidos quanto os que governam a desestabilização de partículas causadoras de turbidez. Acredita-se que ocorra a neutralização de grupos carregados negativamente das moléculas de substâncias húmicas, através de interações químicas com espécies de alumínio carregadas po

sitivamente. A maioria dos pesquisadores defende que as interações entre coagulante e substâncias húmicas são muito mais de natureza química do que física. BLACK & WILLEMS (18) e KAWAMURA (47) demonstraram que os flocos produzidos pela coagulação com pequenas dosagens de coagulante apresentam características eletrocinéticas negativas, tornando-se positivas para dosagens elevadas. EDZWALD, citado em (26), observou que, ao contrário das dispersões de argila, a reversão de carga das substâncias húmicas não é acompanhada da restabilização das moléculas, concluindo que os mecanismos de coagulação de substâncias húmicas devem ser diferentes dos que governam a remoção de turbidez.

ONG & BISQUE, citados em (26), esclareceram os efeitos provocados nas propriedades químicas das substâncias húmicas pela adição de sais, assumindo que estas comportam-se de forma análoga a polieletrólitos aniônicos. " Quando os polieletrólitos são dissolvidos na água, seus grupos funcionais (carboxil e hidroxil) são dissociados. Como consequência, os diversos sítios carregados negativamente dispostos ao longo da estruturada molécula se repelem mutuamente, fazendo com que a molécula do polieletrólito assuma uma configuração expandida. A adição de sais, promove a interação dos cátions com os sítios ionizados das moléculas, favorecendo a compressão das mesmas, devido a redução das cargas repulsivas intramoleculares. Esse fato, provoca uma mudança da forma da estrutura da cadeia molecular, acompanhada da expulsão de moléculas de água presentes nas vizinhanças do polieletrólito. A redução do grau de hidratação das moléculas de ácidos húmicos e fúlvicos, muda o comportamento dos colóides de hidrofílicos para hidrofóbicos ".

BLACK & WILLEMS (18) constataram que a remoção de cor torna-se eficiente quando os colóides coagulados mantinham-se próximos do ponto isoelétrico. Concluíram que os produtos da hidrólise de sais de ferro e alumínio são mais importantes que os íons metálicos trivalentes para a destabilização desses compostos.

BLACK et alii (19), utilizando sulfato férrico como coagulante e fazendo medidas de mobilidade eletroforética dos colóides em suspensão, encontraram uma relação estequiométrica entre a concentração inicial de cor e a dosagem ótima de coagulante.

HALL & PACKHAM (38) pesquisaram a coagulação de ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de águas superficiais e purificados. Segundo es

ses pesquisadores, a remoção de cor é feita pela precipitação de humatos ou fulvatos insolúveis, que são formados pela interação entre as espécies hidrolisadas de alumínio ou ferro com os grupos carboxílicos das moléculas de substâncias húmicas. Eles constataram uma relação estequiométrica entre a dosagem ótima de coagulante e a concentração de ácido húmico ou fúlvico na água bruta para uma remoção de 50%, com o ácido fúlvico requerendo uma dosagem de coagulantes maior que o ácido húmico. O pH ótimo para a coagulação com sulfato de alumínio variou entre 5 e 6, e entre 3,5 e 4,5 para o cloreto férrico. Essa faixa ótima de pH tornava-se mais estreita e transladava-se para valores mais baixos a medida que a concentração de substâncias húmicas aumentava.

MANGRAVITE et alii (53) investigaram a influência da concentração de ácidos húmicos, dosagem de sulfato de alumínio e do pH na estabilidade de sôis de ácidos húmicos. A Figura 3.28 apresenta o diagrama de estabilidade dos ácidos húmicos presentes na água bruta em concentração igual a 5 mg/l, em função do pH e a dosagem de sulfato de alumínio empregada.

Figura 3.28 - Diagrama de estabilidade do ácido húmico em concentração inicial de 5 mg/l em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH (53).

Nas regiões 1 e 5, os sóis de ácido húmico permaneceram estáveis. Na região 6, os sóis permaneceram estáveis, porém apresentaram turbidez maior que quando não coagulados. Na região delimitada pelas linhas pontilhadas, ocorreu a precipitação do hidróxido de alumínio (região 3). Nas regiões 5 e 6 os ânions de aluminato não interagiram com os ácidos húmicos. Na região 2, os sóis foram desestabilizados pelas espécies hidrolisadas solúveis de alumínio. Na região 4, os pesquisadores afirmaram que os sóis encontravam-se agregados, apresentando altos valores de turbidez, porém, permaneceram estáveis.

As Figuras 3.29 e 3.30 apresentam os resultados obtidos por EDZWALD, citado em (36), durante pesquisa de coagulação de ácidos húmicos com sulfato de alumínio para diferentes valores de pH de coagulação. Na Figura 3.29, observa-se que a partir de valores de pH superiores a 6, a dosagem de sulfato de alumínio necessária para a remoção de ácidos húmicos tornou-se muito elevada. Na Figura 3.30, verifica-se a relação estequiométrica existente entre a dosagem de coagulante e a concentração de ácidos húmicos para coagulação no pH igual a 6.

Segundo EDZWALD, as interações entre os cátions de alumínio formados entre os pHs de 4 a 6, e os ácidos húmicos são especificamente químicas, resultando na neutralização e desestabilização dos mesmos.

3.6.3. Coagulação de Águas para Remoção de Cor e Turbidez

HALL & PACKHAM (38) verificaram que a presença de ácidos fúlvicos altera profundamente o pH ótimo para a remoção de turbidez proporcionada por caulinita. Quando suspensões de caulinita e ácidos fúlvicos são coagulados separadamente, seus respectivos pHs ótimos de coagulação são 7,0 e 5,5, como mostrado na Figura 3.31. Por outro lado, a coagulação conjunta de ambos, proporciona uma queda do valor ótimo do pH de coagulação, demonstrado pela observação da Figura 3.32. A análise conjunta das Figuras 3.31 e 3.32 indica que a remoção de 50% de turbidez e de ácidos fúlvicos requer uma dosagem de sulfato de alumínio maior quando coagulados conjuntamente, sendo crítica para a remoção de turbidez.

A conclusão do estudo realizado por MOORE (67) difere da de HALL & PACKHAM (38), pois afirma que a dosagem de coagulante é determinada pela remoção de ácidos fúlvicos. Segundo esse pesquisador, o mecanismo de coagulação responsável pela desestabilização de uma suspensão de ácidos fúlvicos

Figura 3.29 - Influência do pH na coagulação de ácidos húmicos com sulfato de alumínio (segundo EDZWALD, citado em (26)).

Figura 3.30 - Estequiometria da coagulação de ácidos húmicos com sulfato de alumínio no pH igual a 6,0. (segundo EDZWALD, citado em (26)).

vicos e caulinita consiste na precipitação de um composto da reação entre o ácido fúlvico e o alumínio, que envolve fisicamente as partículas de caulinita.

As Figuras 3.33 a 3.36 mostram os resultados de estudos feitos com água bruta do rio Mississipe por SEMENS & FIELD, citados em (26), que demonstraram que o valor do pH ótimo para a remoção conjunta de turbidez e compostos orgânicos pode ser o mesmo para ambas substâncias, dependendo da dosagem de coagulantes empregada.

A Figura 3.33 mostra a influência do pH na remoção de turbidez e compostos orgânicos para uma dosagem de sulfato de alumínio igual a 25 mg/l. Observa-se que a remoção de turbidez foi otimizada no pH de 3,8, enquanto que para a remoção de compostos orgânicos, o pH ótimo foi igual a 5,0. A elevação do pH de 3,8 para 5,0, prejudicou a eficiência de remoção de turbidez, que diminuiu de 75 para 45%.

As Figuras 3.34 a 3.36, são similares à 3.33, porém, elevando-se as dosagens de sulfato de alumínio para 50, 75 e 100 mg/l, respectivamente. O aumento da dosagem proporcionou aumentos na eficiência de remoção de compostos orgânicos, mantendo o pH ótimo de remoção constante, em torno de 5,0. Ao mesmo tempo, verificou-se que a faixa ótima de valores de pH para remoção de turbidez foi ampliada à medida que a dosagem de sulfato de alumínio era elevada.

Nota: $D_x/2$ - dosagem de coagulante necessária para 50% de remoção da concentração inicial de x .

(---) ácido fúlvico;

(—) caulinita.

Figura 3.31 - $D_c/2$ para concentração inicial de 25 mg/l de ácido fúlvico ; $D_x/2$ para concentração inicial de 50 mg/l de caulinita (38).

(---) ácido fúlvico;

(—) caulinita.

Figura 3.32 - Coagulação de uma suspensão contendo concentrações iniciais de 25 mg/l de ácido fúlvico e 50 mg/l de caulinita (38).

Figura 3.33 - Influência do pH na remoção de turbidez e compostos orgânicos para uma dosagem de sulfato de alumínio igual a 25 mg/l (25).

Segundo EDWARDS & AMIRTHARAJAH (30), os parâmetros que in } os terferem na coagulação de compostos causadores de cor em águas são :

- i) sua concentração inicial ;
- ii) dosagem de coagulantes ;
- iii) pH de coagulação .

Trabalhando com dispersões preparadas com diversas concentrações de ácidos húmicos e turbidez, esses pesquisadores concluíram que a coagulação de ácidos húmicos é feita por dois mecanismos distintos ou pela conjunção de ambos, dependendo do pH de coagulação. Na faixa de pH de 6,0 a 8,0, onde existem condições para a formação do composto de $Al(OH)_3(s)$, a remoção ocorre devido à adsorção dos ácidos húmicos no precipitado desse com posto. Quando o valor do pH encontra-se entre 4,0 e 5,5, os ácidos húmicos são desestabilizados devido à reação química entre as espécies hidrolisadas

Figura 3.34 - Influência do pH na remoção de turbidez e compostos orgânicos para uma dosagem de sulfato de alumínio igual a 50 mg/l (26).

Figura 3.35 - Influência do pH na remoção de turbidez e compostos orgânicos para uma dosagem de sulfato de alumínio igual a 75 mg/l (36).

Figura 3.36 - Influência do pH na remoção de turbidez e compostos orgânicos para uma dosagem de sulfato de alumínio igual a 100 mg/l (26).

de alumínio, carregadas positivamente e os sítios negativos das moléculas dos ácidos húmicos.

As Figuras 3.37 e 3.38 apresentam os diagramas de coagulação com sulfato de alumínio obtidos por esses pesquisadores, onde foram traçadas as regiões ótimas de remoção de cor verdadeira em função do pH de coagulação e da dosagem de coagulante. A Figura 3.37 refere-se a uma dispersão com uma concentração inicial de ácidos húmicos igual a 4 mg/l, enquanto, a Figura 3.38, resultou de ensaios realizados com uma dispersão igual a anterior, com a adição de turbidez variando entre 27 e 30 UT. Observa-se em ambas as Figuras a existência de duas regiões onde a eficiência de remoção de cor é superior a 80%. A região de pH mais elevado (6,0 a 8,0) e dosagens de sulfato de alumínio maiores que 12 mg/l, é provocada pela ação da precipitação do composto $Al(OH)_3(s)$. Na região localizada entre os valores de pH de 4,0 e 5,6, o mecanismo de coagulação é feito pela ação dos compostos hidrolisados de alumínio que neutralizam as cargas dos compostos húmicos, desestabilizando-os. A introdução de colóides causadores de turbidez proporcionou a diminuição da dosagem ótima de coagulação, fato este, atribuído ao aumento de frequência de colisões durante a fase de floculação.

Figura 3.37 - Regiões de remoção de cor para concentrações iniciais de ácido húmico igual a 4 mg/l (100 UC) (ausência total de turbidez) (30).

Figura 3.38 - Regiões de remoção de cor para concentração inicial de ácido húmico igual a 4 mg/l (100 UC) e turbidez inicial de 27 a 30 UT (30).

3.7. Aspectos Relevantes sobre a Floculação

A floculação consiste no processo físico de movimentação das partículas coloidais impulsionadas pelos já mencionados movimento BROWNIANO, força da gravidade e agitação do fluido que as contêm. Nesta movimentação, ocorre o choque de umas com as outras e promove-se o agrupamento das mesmas em flocos, para posterior remoção em unidades de sedimentação, flotação ou filtração.

As dimensões e características do floco dependem de diversos fatores, tais como:

- i) número e características das partículas primárias;
- ii) tipo e dosagem de coagulantes e auxiliares de coagulação empregados;
- iii) pH de coagulação;
- iv) temperatura do fluido;
- v) características geométricas do reator e equipamentos de agitação empregados para a floculação;
- vi) intensidade de agitação do fluido (representada pelo gradiente de velocidade médio);
- vii) período de floculação.

Dadas as inúmeras variáveis influentes, a otimização dos processos de floculação, tendo em vista a maior eficiência possível da(s) unidade(s) subsequente(s) do tratamento, é tarefa árdua, porém, exequível.

Fixado o tipo de água a ser tratado e otimizadas as variáveis (ii) e (iii) através de ensaios de floculação submetidos à constância das variáveis (v), (vi) e (vii), resta ao projetista, escolher o tipo de unidade (e equipamento) de floculação a ser empregado e determinar a intensidade e período ótimos de introdução (dissipação) de energia ao fluido.

A teoria inicial da floculação ortocinética foi desenvolvida, originalmente, por VON SMOLUCHOWSKI, que, em 1917, formulou a seguinte expressão:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{G}{6} n_1 n_2 (d_1 + d_2)^3 \quad (3.38)$$

onde: $\left\{ \begin{array}{l} dN/dt: \text{ taxa de colisão entre as partículas 1 e 2;} \\ G: \text{ gradiente de velocidade;} \\ n_1 \text{ e } n_2: \text{ são os números de partículas 1 e 2, respectivamente;} \\ d_1 \text{ e } d_2: \text{ são os diâmetros das partículas 1 e 2, respectivamente.} \end{array} \right.$

CAMP & STEIN (20) representaram o gradiente de velocidade médio (G) pela seguinte equação:

$$G = \sqrt{P/\mu V} \quad (3.39)$$

onde: $\left\{ \begin{array}{l} P: \text{ potência introduzida no sistema;} \\ V: \text{ volume do sistema;} \\ \mu: \text{ viscosidade dinâmica do líquido.} \end{array} \right.$

Diversos autores estudaram as formas integrais da equação 3.38 e destaca-se a equação de HARRIS, KAUFMAN e KRONE (39) que demonstraram a seguinte relação para uma série idêntica de reatores de mistura completa:

$$\frac{n_1^0}{n_1^m} = \left[1 + k_1 \phi G \frac{T}{m} \right]^m \quad (3.40)$$

onde: $\left\{ \begin{array}{l} n_1^0 \text{ e } n_1^m: \text{ concentrações de partículas primárias no afluente ao sistema e no efluente do m-ésimo reator;} \\ k_1: \text{ constante que depende da natureza e tamanho das partículas;} \\ \phi: \text{ fração em volume dos flocos;} \\ T: \text{ tempo de detenção total;} \\ m: \text{ número de reatores em série.} \end{array} \right.$

Em estudos recentes, confirmou-se a existência de um tamanho limite para os flocos formados, que traz uma relação inversa com o gradiente de velocidade aplicado e uma relação de proporcionalidade entre a densidade e o mesmo. Em 1971, ARGAMAN, citado em (92), proclamou os efeitos de agregação e quebra dos flocos através da seguinte equação:

$$\frac{dN}{dt} = -(\text{função de agregação}) + (\text{função de quebra}) \quad (3.41)$$

A função de agregação, ou taxa de crescimento dos flocos, é de finida por ARGAMAN & KAUFMAN (08) através da seguinte equação:

$$\frac{dN}{dt} = -K_A N G \quad (3.42)$$

onde: $\left\{ \begin{array}{l} N: \text{concentração de partículas primárias;} \\ K_A: \text{coeficiente de agregação.} \end{array} \right.$

A função de quebra ou erosão dos flocos pode ser representada:

$$\frac{dN}{dt} = K_B N_0 G^2 \quad (3.43)$$

onde: $\left\{ \begin{array}{l} N_0: \text{concentração inicial de partículas primárias ao entrar no} \\ \text{floculador;} \\ K_B: \text{coeficiente de quebra.} \end{array} \right.$

Combinando as equações 3.42 e 3.43, a equação 3.41 torna-se:

$$\frac{dN}{dt} = -K_A N G + K_B N_0 G^2 \quad (3.44)$$

Integrando-se para $(t=0; N=N_0)$ e $(t=T; N=N_t)$, vem:

$$\frac{N_0}{N_t} = \frac{1 + K_A G T}{1 + K_B G^2 T} \quad (3.45)$$

Esta equação é válida para um único reator.

Admitindo-se que os coeficientes K_A e K_B mantêm-se constantes em um floculador com um número (m) de câmaras em série, tem-se:

$$\frac{N_0}{N_m} = \frac{(1 + K_A G T/m)^m}{1 + K_B G^2 T/m \sum_{i=0}^{m-1} (1 + K_A G T/m)^i} \quad (3.46)$$

onde: $\left\{ \begin{array}{l} N_m: \text{concentração de partículas saindo da última câmara de flo-} \\ \text{culação;} \\ T: \text{tempo médio total de floculação.} \end{array} \right.$

A validade das equações 3.45 e 3.46 foram demonstradas por ARGAMAN & KAUFMAN (08) utilizando-se de floculadores em escala piloto com quatro compartimentos, onde uma suspensão de argila na concentração de 25 mg/l foi floculada numa dosagem de 25 mg/l de sulfato de alumínio. Tais resultados são apresentados na Figura 3.39 e sua observação permite chegar nas seguintes conclusões:

i) A obtenção de um determinado grau de eficiência requer um tempo mínimo de detenção. Associado a este tempo de detenção, existe um valor ótimo do gradiente de velocidade e qualquer outro valor deste último provocará um decréscimo na eficiência do tratamento;

ii) O aumento da compartimentalização de um sistema de floculação implica na diminuição do tempo de detenção necessário para a obtenção de uma determinada eficiência de tratamento.

ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (04) estudaram a coagulação de águas brutas com diversos valores de turbidez, variando os seguintes parâmetros: gradiente de velocidade e períodos de floculação e dosagem de coagulante. A Figura 3.40 mostra os valores de turbidez medidos em função do valor de G e T, quando foi usada uma dosagem de sulfato de alumínio igual a 10 mg/l, 3 minutos de mistura rápida com G igual a 800 s^{-1} , seguida por um período de floculação submetida a parâmetros variáveis e um período de sedimentação igual a 45 minutos. Observa-se que para cada valor de gradiente de velocidade existe um período de floculação que maximiza a remoção de turbidez (exceto para $G = 25 \text{ s}^{-1}$).

A Figura 3.41 apresenta os valores de turbidez em função de G para vários períodos de floculação. De acordo com o observado, existe um gradiente de velocidade ótimo associado a cada período de floculação o que vem de acordo com o observado por ARGAMAN & KAUFMAN.

A Figura 3.42 apresenta uma série de retas construídas em papel bilogarithmico onde apresenta-se os pares de valores ótimos de G contra T. Os resultados dos experimentos realizados por ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN

Figura 3.39 - Desempenho da floculação variando-se os parâmetros G , T e m (08).

Figura 3.40 - Turbidez residual em função do período de floculação para vários valores do gradiente de velocidade. Série A (04).

MAN (04) foram denominados de série A, quando submetidos a 3 minutos de mistura rápida com um valor de G igual a 800 s^{-1} ; série B, no mesmo valor de dosagem de coagulante que a série A (10 mg/l), porém com 5 minutos de mistura rápida com G igual a 500 s^{-1} ; séries C e D com as mesmas condições de mistura rápida que a série A, porém com dosagens de coagulante iguais a 25 e 50 mg/l , respectivamente.

As retas da Figura 3.42 podem ser representadas por equações do tipo:

$$G^n T = K \quad (3.47)$$

onde $n=2,8$ e $K= 4,0 \times 10^5$; $1,9 \times 10^5$ e $0,7 \times 10^5$, respectivamente para dosagens de sulfato de alumínio iguais a 10; 25 e 50 mg/l . As mudanças de condições na mistura rápida (séries A e B), não refletiram sobre os parâmetros que governam a floculação. Ao aumentar-se a dosagem de coagulante, as curvas aproximam-se do eixo das abscissas, mantendo praticamente as mesmas declividades.

Figura 3.41 - Turbidez residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação (04).

Figura 3.42 - Gradiente de velocidade ótimo em função do período de floculação para as séries A, B, C e D (ver texto) (04).

Segundo ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN, os coeficientes n e K dependem da qualidade da água bruta e da dosagem de coagulante.

A Figura 3.43 representa as curvas de turbidez residual mínima como função do período de floculação e indica que a partir de um certo período, a eficiência de remoção torna-se insignificante.

Figura 3.43 - Turbidez residual mínima em função do período de floculação para as séries A, B, C e D (04).

3.8. Breves Comentários sobre a Revisão Bibliográfica

Assim como foi visto nos itens anteriores, inúmeros foram os estudos da coagulação de águas contendo diversificadas concentrações de partículas causadoras de turbidez e/ou cor verdadeira com o emprego de sais de alumínio.

Verificou-se que os mecanismos de coagulação desse composto sobre as partículas coloidais dependem fundamentalmente do valor do pH de coagulação e da dosagem de coagulante empregada.

As reações de hidrólise do sulfato de alumínio com a água proporcionam a formação de espécies de alumínio diversificadas, que, em função do pH, responsabilizam-se pela ocorrência dos possíveis mecanismos de coagulação. Nas faixas de valores de pH normalmente empregadas para o tratamento de águas de abastecimento, manifestam-se os mecanismos de adsorção-neutralização e varredura, ou a ação conjunta de ambos.

O mecanismo de adsorção-neutralização dá-se em valores de pH superiores a 4,0 e inferiores a 7,0, quando ocorre a predominância das espécies adsorvíveis mononucleares ou polinucleares de alumínio, tais como: $Al(OH)_2^+$, $AlOH^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$. As características básicas de atuação desse mecanismo podem ser visualizadas pelas Figuras 3.18(II), 3.23, 3.24, 3.28(região 2), 3.37 e 3.38. Verifica-se a ocorrência de desestabilização das partículas coloidais com pequenas dosagens de coagulante e anulação da mobilidade eletroforética das partículas. A amplitude da região ótima de coagulação por este mecanismo depende das características e concentração das partículas coloidais. Quanto maior for a concentração das partículas coloidais presentes, maior é a faixa de valores de dosagens de sulfato de alumínio que poderiam ser empregadas e maiores seriam as eficiências de remoção por sedimentação para um dado valor de pH constante.

Tal fato pode ser visualizado nas Figuras 3.18(II), 3.23(comparando-se S_2 com S_3), 3.24 (comparando-se $S = 170 \text{ m}^2/\text{l}$ e $1,7 \text{ m}^2/\text{l}$) e pela comparação entre as Figuras 3.37 e 3.38, sendo explicado pela maior oportunidade de choques por unidade de volume e tempo entre as partículas coloidais desestabilizadas. Acredita-se que a coagulação por este mecanismo seja possível para qualquer tipo e concentração de partículas coloidais presentes, porém, para dispersões muito diluídas, sua manifestação pode ser não detectada por sedimentação dos flocos formados. Assim, u

ma dispersão coloidal com baixa concentração de partículas coloidais sa tisfatoriamente desestabilizadas poderá fornecer resultados de baixa ou nenhuma remoção de partículas por sedimentação devido à ineficiência do processo de floculação e não de coagulação.

Outra característica da ação desse mecanismo, consiste no fato de que a medida que o valor do pH de coagulação aumenta de valores próximos de 4,0 até 5,0, a dosagem ótima de sulfato de alumínio decrece, devido ao aumento da concentração das espécies adsorvíveis de alumínio, com a consequente diminuição da concentração da espécie Al^{3+} , responsável pela atuação do mecanismo de compressão da dupla camada.

O controle das dosagens de coagulante nesse mecanismo deve ser feita criteriosamente, pois as espécies de alumínio presentes poderão causar a restabilização das partículas coloidais por inversão de suas cargas superficiais, provocada pelo excesso de espécies adsorvidas, caso estejam presentes e disponíveis no meio dispersante (água).

AMIRTHARAJAH (02), através da Figura 3.27, responsabiliza a ação do mecanismo de adsorção-neutralização entre os valores de pH 5,0 e 7,0, às espécies de $Al(OH)_3(s)$ carregadas positivamente (região mais escura do diagrama de coagulação). Particularmente, o autor não acredita em tal afirmação, pois, caso tais espécies existam, deveriam possuir um "poder" de desestabilização maior que as espécies adsorvíveis de alumínio já citadas, já que as dosagens de sulfato de alumínio para estaregião poderiam ser ainda menores. Apesar da falta de dados comprobatórios, poder-se-ia lançar a hipótese da ação conjunta dos mecanismos de adsorção-neutralização e varredura. Como as espécies adsorvíveis solúveis encontram-se em baixa concentração nessa faixa de valores de pH e sua reação com as partículas coloidais aparentemente manifestam-se através de uma interação química forte, poder-se-ia considerar que, a medida que houvesse a adsorção de uma espécie solúvel, o equilíbrio entre as espēcies solúveis e insolúveis ($Al(OH)_3(s)$) provocaria a formação de uma nova espécie solúvel, até que ocorresse a desestabilização das partículas coloidais.

Já o mecanismo de varredura, causado potencialmente pela espécie $Al(OH)_3(s)$, pode ser observado pelas mesmas figuras, porém, em valores de pH e dosagens de coagulante mais elevadas.

Das Figuras 3.18(III), 3.23 e da comparação entre as Figuras 3.37 e 3.38, observa-se que a eficiência de remoção de partículas co

loidalis por este mecanismo aumenta com a concentração inicial das mesmas para uma dosagem constante de coagulante. Tal relação não estequiométrica pode ser explicada se considerarmos que o coagulante adicionado manifesta-se como um colóide cuja barreira de energia de interação repulsiva com o colóide pré existente (turbidez e/ou substâncias húmicas) é nula. Assim sendo, para uma dada dosagem de coagulante, superior a um certo valor mínimo, o aumento da concentração inicial de partículas coloidais corresponde ao aumento na oportunidade de choques e, assim, a melhores eficiências na formação de flocos e na remoção dos mesmos por sedimentação.

Cabe aqui ressaltar, que, a Figura 3.23, extraída do trabalho de STUMM & O'MELIA (84) não faz distinção entre as zonas onde é possível a coagulação (denominadas de zona 2 e 4). Pelos aspectos observados, a zona 2 corresponde ao mecanismo de adsorção-neutralização e a zona 4 ao de varredura. Sendo assim, para a concentração coloidal S_4 , passou-se a idéia errônea de que a coagulação manifestaria-se apenas pelo mecanismo de adsorção-neutralização e, na verdade, dependendo do valor do pH (no caso não mencionado), ambos os mecanismos de coagulação poderiam ser eficientes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Equipamentos Utilizados

A coleta de dados dos ensaios envolveu a determinação de diversos parâmetros físico-químicos, caracterizados através da utilização dos seguintes equipamentos:

- a) Turbidímetro, da Micronal, modelo B 250, com faixa de variação de leitura entre 0 e 1000 FTU;
- b) Potenciômetro, da Micronal, modelo B 371;
- c) Espectrôcolorímetro, da Micronal, modelo B 242, com faixa de variação do comprimento de onda entre 400 nm e 700 nm, para leituras de transmitância;
- d) Aqua-Tester, da Hellige, para leituras de cor em disco;
- e) Zetâmetro, da Zeta - Meter Inc., modelo do ano de 1972, para determinações de mobilidade eletroforética e condutância específica;
- f) Bureta, da Metrohm - Herisau, Multi - Burette, modelo E 485 (erro $\pm 0,01$ ml), para medições de alcalinidade e padronização de soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico;
- g) Balança Elétrica, da Mettler, modelo H 20T, com leitura de centésimos de milígrama;
- h) Tacômetro Digital, da Dako, com faixa de leitura entre 0 e 1000 rpm, para medições da rotação da paleta do agitador;
- i) Cronômetro Digital, para determinações de períodos de mistura rápida, floculação e sedimentação, além de aferições do tacômetro;
- j) Outros, tais como: Termômetro, Aquecedor (do tipo usado em aquários), Vidrarias diversas de laboratório; Seringas para aplicação de produtos químicos nos reatores, etc.

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram alguns dos instrumentos utiliza

dos neste estudo.

Figura 4.1 - Fotografia da bancada de alguns dos instrumentos (Espectro colorímetro, Potenciômetro, Turbidímetro, Termômetro, Cronômetro e Tacômetro).

4.2. Instalação para Preparação e Homogeneização das Águas Artificiais e Naturais

Devido à necessidade de uso de grandes volumes de água para a realização dos ensaios de floculação propostos (aproximadamente 1000 l para cada tipo de água artificial e 300 l para cada tipo de água natural), desenvolveu-se a instalação mostrada na Figura 4.3, cujos objetivos principais foram, permitir a homogeneização perfeita das amostras coletadas para cada reator e cada ensaio, além de minimizar os erros de preparação das águas artificiais devido ao grande volume de cada batelada produzida (200 l).

A instalação consiste de um conjunto motor - redutor por meio de polias e correias, com rotação ajustável entre 100 e 800 rpm ,

provido de eixo prolongado e turbina de material acrílico com quatro pás inclinadas a 45°.

Figura 4.2 - Fotografia do Zetâmetro da Zeta - meter, modelo 1972.

4.3. Instalação para os Ensaios de Floculação

A instalação para a realização dos ensaios de floculação foi projetada, executada e calibrada, de forma a permitir uma grande flexibilidade na execução dos ensaios e uma grande segurança e eficiência na de terminação e manutenção dos parâmetros físico-químicos que governam a coagulação e floculação.

4.3.1. Projeto da Instalação

Foi dada especial atenção ao projeto da instalação, de modo a atender aos seguintes requisitos:

- a) Possibilidade de se alterar a rotação do agitador, de for

Figura 4.3 - Fotografia do sistema de preparação e homogeneização das a mostras de água para investigação.

- (a) Conjunto motor - redutor;
- (b) Turbina;
- (c) Reservatório de água para estudo ($V_{\text{útil}} = 200 \text{ l}$);
- (d) Recipiente de armazenamento de suspensão-mãe de cauli nita;
- (e) Recipientes de armazenamento de substâncias húmicas;

ma independente e contínua para cada reator (jarro);

b) Possibilidade de coletar amostras individuais e conjun tas dos reatores durante qualquer fase de execução dos ensaios por ape nas um operador;

c) Dispor de reatores com um volume útil de dois litros, de

material transparente e de formato quadrado em planta;

d) Dispor de conjunto motor-redutor que permita velocidades de rotação do agitador entre zero e 500 rpm, de forma a atender a gradientes de velocidade variáveis entre zero e 1200 s^{-1} e torque suficiente para impulsionar o agitador, mesmo para baixos valores de velocidade de rotação;

4.3.2. Descrição da Instalação

A instalação, cujo esquema geral é apresentado nas Figuras 4.4 e 4.5 é composta por:

a) Conjunto motor - redutor - agitador

- . número de unidades: 6;
- . motor de 75 W, de corrente contínua;
- . redutor de 1:5,6;
- . polias de transmissão do eixo do redutor ao eixo do agitador, com redução de 1:3;
- . agitador constituído de um eixo de 4,8 mm de diâmetro e paleta de 25 x 75 mm, construídos em aço inoxidável;
- . variador de corrente com escala graduada de zero a 100 %;
- . base metálica para apoio, suporte e variação da altura do eixo do agitador;

b) Reatores

Os reatores, com dois litros de volume útil, foram executados artesanalmente em acrílico transparente, com parede de espessura igual a 6 mm, cujos detalhes são apresentados na Figura 4.6. Para possibilitar que sejam obtidos gradientes de velocidade relativamente altos na mistura rápida, foram construídas seis armações com arame e paletas de aço inox, que podem ser introduzidas ou removidas com o agitador em funcionamento. esses conjuntos de estatores também podem ser observados na Figura 4.6.

c) Sistema de Coleta de Amostras

Para permitir a realização de coleta simultânea e independente do conteúdo de cada reator por apenas um operador, foi construída uma placa de acrílico de 10 mm de espessura, na qual foram executa-

Figura 4.4 - Esquema geral da instalação para realização de ensaios de floculação.

- (1) variador de corrente
- (2) motor
- (3) suporte
- (4) placa de fixação
- (5) redutor
- (6) reator de acrílico
- (7) frasco para coletas
- (8) ampliação por polias
- (9) suporte de acrílico

Figura 4.5 - Fotografia da instalação mostrando os conjuntos motor-redutor, reatores e sistema de coleta de amostras.

das duas fileiras de seis orifícios circulares, onde são fixados os frascos de coleta e descarte. Para cada tempo de coleta, tem-se seis frascos de 100 ml fixados na placa que pode ser localizada em duas posições distintas. Na superior, a placa encontra-se acima do nível de água no interior dos reatores, e na posição inferior, ocorre o sifonamento do volume de amostra desejado.

O ponto de tomada de amostra do jarro encontra-se localizado a 100 mm abaixo do nível de água inicial, correspondente ao volume de dois litros. A partir do nível inicial de água, tem-se, na parede de cada jarro, uma escala graduada em milímetros, que permite conhecer a distância entre o nível de água no interior do jarro e o ponto de tomada, correspondente ao tempo de coleta.

As dimensões dos orifícios e mangueiras de coleta foram determinadas de modo a manter uma uniformidade de coleta em todos os reatores, evitando-se o arraste de sedimentos.

A Figura 4.7 mostra o sistema de coleta de amostras e a plataforma na posição de não coleta.

Figura 4.6 - Características do reator, estator e agitador.

Figura 4.7 - Fotografia de um aparelho de floculação, destacando-se a plataforma e frascos do sistema de coleta de amostras.

d) Sistema de Dosagem

A dosagem de coagulante foi feita por meio de seringas de material plástico descartáveis, desprovidas de agulha, de volumes proporcionais à quantidade de solução adicionada. O tempo de aplicação não ultrapassou a um segundo para todos os ensaios e se deu em local o mais próximo possível da paleta do agitador.

4.3.3. Calibração da Instalação

Para que fosse possível a obtenção da curva de variação do gradiente de velocidade em função da rotação do agitador, foi feito um levantamento bibliográfico e adotou-se a metodologia apresentada por RUEY; HUDSON e SINGLEY (49), com algumas modificações, para a construção

de um torquímetro que permitisse o cálculo da potência introduzida pelo agitador por unidade de volume do fluido em função de sua velocidade de rotação.

Segundo CAMP & STEIN (20), o gradiente de velocidade (G) é dado pela seguinte equação:

$$G = \sqrt{W/\mu} ; \quad (4.1)$$

onde: $\left\{ \begin{array}{l} W : \text{potência introduzida por unidade de volume do fluido} \\ \quad (N.m/s.m^3); \\ \mu : \text{viscosidade absoluta do fluido } (N.s/m^2). \quad 989 \times 10^{-3} N.s/m^2 (25^\circ) \end{array} \right.$

O valor de (W) depende principalmente da velocidade de rotação dos agitadores, além da geometria dos estatores, propulsores e do reator. Segundo a literatura (24;41;49), a obtenção de (W) pode ser feita através da determinação experimental do torque fornecido ao fluido (T), para diversos valores de velocidade de rotação do agitador em valores constantes de temperatura.

$$W = \frac{2.\pi.s.T}{V} ; \quad (4.2)$$

onde: $\left\{ \begin{array}{l} s : \text{velocidade de rotação do agitador em rps } (s^{-1}); \\ T : \text{torque fornecido ao fluido } (N.m); \\ V : \text{volume de fluido } (m^3). \end{array} \right.$

A obtenção do torque introduzido ao fluido foi feita através da instalação mostrada na Figura 4.8.

O reator foi suspenso no ar através de quatro fios de aço com espessura de 0,5 mm, presos em uma placa circular de acrílico em cujo centro foi amarrado um barbante de algodão com sua outra extremidade presa ao teto. O arranjo foi feito de modo que o reator ficasse perfeitamente nivelado e livre para qualquer movimento de rotação. Através de duas linhas de algodão (nº 24) amarradas nos pontos A e B, foi possível transmitir-se uma força (M) conhecida ao reator, de modo que, para uma certa rotação do agitador (obtida através do tacômetro) o reator permanecia em equilíbrio, isto é, com as linhas l_1 e l_2 for

Figura 4.8 - Características da montagem efetuada para a determinação do torque aplicado ao líquido em função da rotação do a gitador.

mando um ângulo de 45° com a horizontal (ver Figura 4.8). Conhecendo-se o braço de torque da força (M), denominado de (B_1), foi possível a obtenção do torque (T) aplicado ao reator, através da equação a seguir:

$$T = B.M.g ; \quad (4.3)$$

onde: $\left\{ \begin{array}{l} M : \text{massa aplicada nos pontos C e D (Kg);} \\ B : \text{braço de torque da força (M) (no caso, 0,118 m);} \\ g : \text{aceleração da gravidade (9,81 m/s}^2\text{).} \end{array} \right.$

Foram feitas diversas taras cortando-se dois pedaços de mesmo comprimento de arame de aço com espessura de 0,5 mm e pesando-se em balança com precisão de até centésimo de gramo, obtendo-se valores compreendidos entre 0,11 e 5,40 g. Para valores acima de 5,40 g foi utilizado areia colocada em recipiente de plástico.

O levantamento dos pontos da curva de rotação do agitador em função do gradiente de velocidade foi feito para o reator com estatores e sem estatores, medindo-se a temperatura e volume da água contida no reator, além da rotação necessária para manter o reator submetido ao torque criado por massas (M) conhecidas, em equilíbrio. Os dados obtidos estão listados nos Quadros 4.1 e 4.2. A Figura 4.12 apresenta a curva de gradiente de velocidade em função da rotação do agitador.

Os cálculos de gradiente de velocidade apresentados nos Quadros 4.1 e 4.2, foram feitos e corrigidos para a temperatura de 26°C , pois durante a realização do experimento, a temperatura da água sofreu variações de temperatura de 23 a 26°C . O Quadro 4.3 apresenta os coeficientes de correção do gradiente de velocidade em função da temperatura da água em ($^\circ\text{C}$), extraído dos dados apresentados por HUDSON (41) e adaptados para a temperatura de 26°C .

A calibração do reator sem o uso de estatores apresentou uma reta com inclinação ligeiramente diferente da obtida por HUDSON (41) para o mesmo tipo de reator (ver Figura 4.12). Essa diferença pode ter sido causada por erros na determinação experimental, ou mesmo, por diferentes metodologias adotadas para a calibração (HUDSON não cita a metodologia utilizada). Apesar disso, existe uma boa concordância entre os valores na faixa de gradientes de velocidade inferiores a 150 s^{-1} , onde o reator sem estatores foi mais utilizado.

Quadro 4.1 - Dados da calibração do gradiente de velocidade para reator sem estatores

MASSA (x 10 ⁻³ Kg)	ROTAÇÃO ÷ 60 (rpm) (rps)		TORQUE (T ₁) (x 10 ⁻⁴ N.m)	POTÊNCIA (W) (Kg/m.s ³)	G (s ⁻¹)	ORDEM DE EXECUÇÃO
0,11	26	0,43	1,273	0,174	14,2	07
0,16	30	0,50	1,852	0,292	18,4	08
0,21	31	0,52	2,431	0,396	21,4	12
0,26	37	0,62	3,010	0,585	26,1	01
0,31	41	0,68	3,588	0,772	30,0	09
0,39	46	0,77	4,515	1,090	35,6	11
0,48	51	0,85	5,556	1,487	41,6	06
0,52	54	0,90	6,019	1,706	44,5	04
0,63	57	0,95	7,293	2,182	50,4	19
0,73	65	1,08	8,450	2,883	57,9	05
0,78	67	1,12	9,029	3,175	60,8	02
0,83	67	1,12	9,608	3,379	62,7	21
0,91	70	1,17	10,534	3,871	67,1	20
1,00	74	1,23	11,576	4,496	72,3	22
1,16	78	1,30	13,428	5,498	80,0	23
1,26	80	1,33	14,586	6,125	84,4	29
1,34	85	1,42	15,512	6,921	89,7	03
1,50	89	1,48	17,364	8,112	97,1	15
1,65	93	1,55	19,100	9,324	104,1	16
1,73	95	1,58	20,026	9,986	107,8	18
1,86	97	1,62	21,531	10,963	112,9	14
2,00	104	1,73	23,152	12,639	121,2	10
2,12	110	1,83	24,541	14,170	128,4	13
2,26	113	1,88	26,161	15,518	134,3	27
2,30	113	1,88	26,624	15,792	135,5	30
2,52	117	1,95	29,171	17,915	144,3	28

Quadro 4.1 - Dados da calibração do gradiente de velocidade para reator sem estatores. (continuação)

MASSA (x 10 ⁻³ Kg)	ROTAÇÃO (rpm)	ROTAÇÃO (rps)	TORQUE (T ₁) (x 10 ⁻⁴ N.m)	POTÊNCIA (W) (Kg/m.s ³)	G (s ⁻¹)	ORDEM DE EXECUÇÃO
2,73	124	2,07	31,602	20,569	154,7	24
2,86	127	2,12	33,107	22,070	160,2	26
3,12	134	2,23	36,116	25,404	171,9	25
3,34	137	2,28	38,663	27,804	179,8	17
3,64	145	2,42	42,136	30,271	193,1	31
4,16	153	2,55	48,155	38,674	212,1	33
4,56	161	2,68	52,786	44,610	227,8	35
5,08	174	2,90	58,805	53,709	249,9	36
5,64	180	3,00	65,288	61,686	267,8	32
5,66	181	3,02	65,519	62,249	269,0	37
6,13	185	3,08	70,960	68,908	283,1	40
7,66	210	3,50	88,671	97,743	337,1	38
9,00	221	3,68	104,182	120,857	374,9	39
10,00	240	4,00	115,758	145,830	411,8	41
12,00	259	4,32	138,910	188,850	468,6	50
15,03	288	4,80	173,984	263,020	553,0	44
17,40	312	5,20	201,419	329,868	619,3	51
20,00	328	5,47	231,516	398,603	680,8	42
22,00	350	5,83	254,668	467,872	737,6	49
25,03	369	6,15	289,742	561,208	807,8	45
27,40	389	6,48	317,177	647,645	867,8	48
30,00	404	6,73	347,274	736,443	925,4	43
32,00	419	6,98	370,426	814,706	973,3	47
35,03	438	7,30	405,500	932,290	1041,2	46

Quadro 4.2 - Dados de calibração do gradiente de velocidade para reator com estatores.

MASSA (x 10 ⁻³ Kg)	ROTAÇÃO (rpm) (rps)		TORQUE (T ₁) (x 10 ⁻⁴ N.m)	POTÊNCIA (W) (Kg/m.s ³)	G (s ⁻¹)	ORDEM DE EXECU ÇÃO DOS ENSAIOS
0,21	27	0,45	2,431	0,344	19,9	03
0,26	31	0,52	3,010	0,489	23,7	08
0,43	38	0,63	4,978	0,990	33,7	10
0,52	43	0,72	6,019	1,355	39,5	01
0,73	51	0,85	8,450	2,257	51,0	09
0,78	52	0,87	9,029	2,458	53,2	05
1,34	64	1,07	15,512	5,198	77,3	04
1,77	75	1,25	20,489	8,046	96,2	11
2,00	77	1,28	23,152	9,334	103,6	02
2,30	83	1,38	26,624	11,571	115,4	06
2,73	89	1,48	31,602	14,727	130,2	13
3,03	90	1,50	35,075	16,529	137,9	15
3,34	95	1,58	38,663	19,232	148,7	12
4,30	110	1,83	49,776	28,669	174,8	07
5,40	124	2,07	62,509	40,585	215,4	40
5,64	129	2,15	65,288	44,098	224,5	14
6,74	138	2,30	78,021	56,375	253,8	43
7,70	146	2,43	89,134	68,139	275,5	41
9,04	158	2,63	104,645	86,572	310,5	42
10,00	167	2,78	115,758	101,220	335,7	18
12,30	184	3,07	142,382	137,174	390,8	20
15,03	198	3,30	173,984	180,374	448,2	19

Quadro 4.2 - Dados da calibração do gradiente de velocidade para reator com estatores. (continuação)

MASSA (x 10 ⁻³ Kg)	ROTAÇÃO (rpm) (rps)		TORQUE (T ₁) (x 10 ⁻⁴ N.m)	POTÊNCIA (W) (Kg/m.s ³)	G (s ⁻¹)	ORDEN DE EXECU ÇÃO DOS ENSAIOS
17,70	214	3,57	204,892	229,581	505,6	21
20,00	231	3,85	231,516	280,022	558,4	16
22,30	243	4,05	258,140	328,444	604,7	22
25,03	255	4,25	289,742	386,857	656,3	17
27,70	271	4,52	320,650	454,987	711,8	23
30,00	280	4,67	347,274	509,130	762,8	27
32,30	291	4,85	373,898	569,699	806,9	26
35,40	310	5,17	409,783	665,142	871,8	24
37,70	318	5,30	436,408	726,638	911,2	25
40,00	324	5,40	463,032	785,515	947,4	28
42,30	329	5,48	489,656	843,502	981,8	30
45,40	341	5,68	525,541	938,339	1035,5	31
47,70	350	5,83	552,166	1011,896	1075,3	29
50,00	355	5,92	578,790	1075,841	1108,8	32
52,30	370	6,17	605,414	1172,879	1157,7	34
55,40	379	6,32	641,299	1272,620	1205,9	35
57,70	385	6,42	667,924	1346,437	1240,4	33
60,00	398	6,63	694,548	1447,385	1286,1	36
65,40	423	7,05	757,057	1676,748	1384,3	37
70,00	435	7,25	810,306	1845,597	1452,3	39
75,40	443	7,38	872,815	2024,532	1521,1	38

Figura 4.9 - Curvas de variação do gradiente de velocidade em função da rotação do agitador.

Quadro 4.3 - Fatores de correção a serem multiplicados aos gradientes de velocidade obtidos da Figura 4. 9 em função da temperatura da água contida no reator (dados obtidos de HUDSON (41)).

TEMPERATURA DA ÁGUA (°C)	FATOR DE CORREÇÃO
18,0	0,903
18,5	0,907
19,0	0,910
19,5	0,918
20,0	0,925
20,5	0,933
21,0	0,940
21,5	0,948
22,0	0,955
22,5	0,959
23,0	0,963
23,5	0,970
24,0	0,978
24,5	0,981
25,0	0,985
25,5	0,993
26,0	1,000
26,5	1,004
27,0	1,007
27,5	1,015
28,0	1,022

A calibração do reator com estatores apresentou uma grande semelhança com os dados obtidos por RUEY, HUDSON & SINGLEY (49) para reator circular de 2-litros com estatores descontínuos. Como era esperado, o reator quadrado apresentou um gradiente de velocidade ligeiramente superior que o reator circular, para uma mesma rotação do agitador.

A calibração foi feita até uma velocidade de rotação igual a 450 rpm, pois para valores superiores, havia a entrada de ar em grande quantidade, prejudicando sensivelmente a obtenção do equilíbrio dinâmico.

O ajuste dos dados pelo M.M.Q. resultou nas seguintes equações:

$$\log(N) = 0,6242 + 0,6696.\log(G) ; (r = 0,9998) \quad (4.4)$$

para reator sem estatores.

$$\log(N) = 0,5919 + 0,6444.\log(G) ; (r = 0,9994) \quad (4.5)$$

para reator com estatores

onde: $\left\{ \begin{array}{l} N : \text{rotação do agitador (rpm)}; \\ G : \text{gradiente de velocidade médio no reator (s}^{-1}\text{)}; \\ r : \text{coeficiente de correlação do M.M.Q.} \end{array} \right.$

4.4. Preparação das Águas para Estudo

4.4.1. Características Principais

A investigação experimental foi feita com dez tipos de água distintos na turbidez e cor verdadeira, sendo cinco deles preparados artificialmente em laboratório e os cinco demais, coletados de mananciais de superfície.

Com a intenção de cobrir com o estudo uma ampla faixa de variação de qualidades de água usadas para o abastecimento público, foram investigados os seguintes tipos de água, com as características apresentadas no Quadro 4.4.

4.4.2 - Turbidez

Quadro 4.4 - Características das Águas Investigadas

TIPO	QUALIDADE	TURBIDEZ (FTU)	COR VERDADEIRA (mg Pt-Co/l)	COR APARENTE (mg Pt-Co/l)	ALCALINIDADE (mg CaCO ₃ /l)
preparadas em laboratório	I turbidez alta e cor verdadeira baixa	200	5	---	30 e 35
	II turbidez baixa e cor verdadeira alta	5	100	132	40
	III turbidez e cor verdadeira baixas	5	5	33,7	30 a 30,6
	IV turbidez e cor verdadeira moderadas	50	20	340	29,4 a 35,9
	V turbidez e cor verdadeira altas	200	100	1064	28,9 a 31,6
naturais	VI turbidez alta e cor verdadeira moderada	160	30	1300	14,9
	VII turbidez baixa e cor verdadeira moderada	8,9	18,7	58,7	12,5
	VIII turbidez baixa e cor verdadeira alta	6,2	56,1	83,1	17,3
	IX turbidez moderada e cor verdadeira alta	30	47,2	188,9	20,5
	X turbidez e cor verdadeira altas	300	105,9	---	28,3

A argila escolhida para produzir turbidez na preparação das amostras de água bruta artificiais foi a caulinita (Kaulim K-3, da Fisher Scientific Company), analisada nos laboratórios da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, por CAMPOS(21), tendo sido obtidos os seguintes resultados: . capacidade de troca de cátions: 8,8 meq/100 g; . superfície específica: 68,6 m²/g; . SiO₂: 45,44%; . Al₂O₃ + TiO₂: 42,11%; . Fe₂O₃: 0,39%.

Foi preparada uma suspensão-mãe de argila em água destilada e deionizada com a finalidade de reduzir os erros na preparação das a mostras e de remover as partículas mais grosseiras da argila. Sua preparação seguiu as recomendações da referência (21). Foram adicionados 300 g de caulinita a quinze litros de água destilada; após duas horas de a gitação intensa por meio do equipamento mostrado na Figura 4.3, seguídas de quinze horas de repouso, foi retirado o sobrenadante que constituiu a suspensão-mãe de caulinita.

O resultado da determinação dos sólidos da suspensão-mãe é mostrado no Quadro 4.5.

Quadro 4.5 - Determinação dos Sólidos Totais, Fixos e Voláteis da suspensão-mãe de argila.

AMOSTRA	CÁPSULAS				SÓLIDOS	SÓLIDOS	SÓLIDOS
		P_0 (g)	P_1 (g)	P_2 (g)	TOTAIS	FIXOS	VOLÁTEIS
		(§)	(§§)	(§§§)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
I	73	86,72024	87,09853	87,02312	3783	3029	754
II	43	81,53738	81,92245	81,85650	3851	3191	660
III	72	82,97945	83,36116	83,30560	3817	3261	556
IV	29	81,84285	82,22605	82,17000	3832	3271	561
M É D I A =					3821	3189	633

(§) peso das cápsulas secas;

(§§) peso das cápsulas mais peso dos sólidos após evaporação à temperatura de 103 °C, até peso constante;

(§§§) peso das cápsulas mais peso dos sólidos após calcinação à temperatura de 550 °C, até peso constante.

Com o objetivo de determinar o volume necessário da suspensão-mãe para preparar 1 litro de água para os ensaios, foi construída a curva apresentada na Figura 4.10, com base na determinação da tur

bidez da suspensão resultante da diluição de diferentes volumes da suspensão-mãe. O Quadro 4.6 mostra a obtenção dos pontos utilizados para a construção da Figura 4.10, repetindo-se 5 (cinco) vezes cada determinação, para a verificação da confiabilidade do método adotado.

4.4.3. Cor

4.4.3.1. Extração

As substâncias húmicas utilizadas para providenciar cor às águas preparadas artificialmente, foram extraídas do sedimento da Represa do Lobo, localizada próxima a São Carlos, Estado de São Paulo. A metodologia utilizada na extração foi proposta por TOLEDO (87).

O sedimento foi coletado do fundo da represa, em um ponto próximo ao seu centro.

A extração das substâncias húmicas foi efetuada usando-se solução de hidróxido de sódio 0,5 N na relação de um volume de sedimento para dois volumes de solução. Esta mistura foi agitada vigorosamente durante alguns minutos e colocada em repouso por um período de doze horas, após o qual, foi retirado o sobrenadante e adicionado nova quantidade de solução alcalina ao sedimento. Este processo foi repetido até a obtenção de um sobrenadante clarificado.

Os vários sobrenadantes obtidos foram misturados, concentrados por evaporação à temperatura de 35 °C e centrifugados à 2.000 rpm, durante um período de duas horas para a eliminação de argilas.

A purificação das substâncias húmicas obtidas pelo procedimento acima, poderia ser feita através de diálise em meio a água deionizada acidulada a pH igual a 2, como também através de passagem por coluna trocadora de íons. Entretanto, TOLEDO (86), lembrou haver uma melhor simulação das águas naturais através do uso da solução-mãe obtida (sem purificação), que deve se encontrar, preponderantemente, na forma de humatos, razão pela qual, não foi realizada a etapa de purificação.

4.4.3.2. Determinação da Cor

Da mistura homogeneizada da solução-mãe de humatos, foram

Quadro 4.6 - Determinação da turbidez em função de diluições da suspensão-mãe de caulinita.

VOLUME DA SUSPENSÃO- -MÃE DILUIDO PARA 1 LITRO DE SUSPENSÃO (ml)	CONCENTRAÇÃO DA ARGILA NA SUSPENSÃO FINAL (mg/l)	TURBIDEZ FINAL (F.T.U.)				
		1º TESTE	2º TESTE	3º TESTE	4º TESTE	5º TESTE
0,20	0,76	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3
0,50	1,01	2,6	2,5	2,6	2,5	2,6
1,00	3,82	5,3	5,4	5,3	5,4	5,3
1,50	5,73	8,4	8,4	8,4	8,5	8,4
2,50	9,55	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0
3,00	11,46	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
4,00	15,28	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
5,00	19,11	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0
7,00	26,75	30,0	30,0	29,0	30,0	30,0
10,00	38,21	42,0	42,0	41,0	43,0	42,0
12,00	45,85	54,0	54,0	54,0	54,0	53,0
15,00	57,32	65,0	65,0	64,0	66,0	66,0
18,00	68,78	76,0	76,0	74,0	76,0	77,0
20,00	76,42	88,0	88,0	89,0	90,0	87,0
21,00	80,24	93,0	93,0	93,0	92,0	93,0
22,50	85,97	94,0	95,0	96,0	95,0	96,0
24,00	91,70	110	110	110	110	110
27,00	103,17	120	125	120	125	125
30,00	114,63	130	130	135	130	135
35,00	133,74	155	155	160	160	160
40,00	152,84	175	180	180	180	175
45,00	171,95	205	200	200	200	205
50,00	191,05	230	225	225	230	225

Figura 4.10 - Variação da turbidez em função do volume da suspensão-mãe de caulinita diluída para 1 (um) litro de suspensão final.

separadas três amostras de 100 ml para determinação da concentração de humatos através da evaporação à temperatura de 35 °C. Os resultados são apresentados no Quadro 4.7.

Quadro 4.7 - Concentração de substâncias húmicas da solução-mãe de humatos.

CÁPSULA	VOLUME	P ₀ (g)	P ₁ (g)	CONCENTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS
Nº	(ml)	(§)	(§§)	(mg/l)
43	100	81,57274	83,62864	20.559,0
72	100	83,04356	85,16631	21.227,5
73	100	86,73167	88,90097	21.693,0
M É D I A =				21.159,8

(§) peso das cápsulas secas;

(§§) peso das cápsulas mais peso dos sólidos após evaporação à temperatura de 35 °C, até peso constante.

Com o objetivo de reduzir erros decorrentes de leituras em disco comparador, tomou-se uma amostra homogeneizada da solução-mãe de humatos e promoveram-se várias diluições da mesma com água destilada, obtendo-se diversas amostras. Para cada uma dessas amostras, foram efetuadas leituras de cor, por quatro pessoas distintas. Utilizando-se de todos os valores obtidos, foi determinado o valor médio da cor da solução-mãe de humatos.

A partir da solução-mãe, preparou-se uma diluição, denominada de solução-padrão, de cor conhecida e igual a 500 mg Pt-Co/l, da qual partiram todas as amostras para o levantamento da curva de calibração da cor em função da absorbância, calculada a partir de dados de transmitância de cada amostra.

As amostras, preparadas com cor variando entre 10 e 100 mg

Pt-Co/l, foram submetidas a leituras de transmitância nos comprimentos de onda de 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700 nm. Verificou-se que no comprimento de onda igual a 400 nm, utilizando-se cubeta de 40 mm de profundidade, a amplitude de leitura foi maior entre os padrões de cor extremos, fornecendo, portanto, erros de leitura menores.

As amostras foram, então, ajustadas para cada um dos valores de pH : 3, 5, 7 e 9 e lidos os valores de transmitância. O Quadro 4.8 apresenta os resultados dessa calibração e a Figura 4.11 as curvas de variação da cor em função da absorbância e do pH de cada amostra.

As equações das retas da Figura 4.11 foram utilizadas para a determinação da cor verdadeira e aparente de todas as amostras com esses valores superiores a 10 mg Pt-Co/l, mesmo quando apresentaram valores de pH diferentes dos quatro usados na calibração. Neste caso, fez-se uma interpolação logarítmica entre os resultados das duas equações mais próximas.

Para a determinação de valores de cor inferiores a 10 mg Pt-Co/l, caso das amostras das águas tipo III e outras que dependeram das eficiências de remoção de cor e turbidez de cada ensaio realizado, fez-se uma nova calibração, pois, os resultados da calibração inicial apresentaram valores negativos de cor para dados de absorbância inferiores a 0,02.

Desta vez, procedeu-se de forma idêntica, com amostras entre os limites de 1 e 10 mg Pt-Co/l, ajustadas para os seguintes valores de pH : 3, 6, e 9. Tais resultados são fornecidos no Quadro 4.9 e na Figura 4.12.

4.4.4. Alcalinizante, Coagulante e Ajustes de pH

A alcalinidade das águas preparadas foram proporcionadas pela adição de bicarbonato de sódio. Todas as amostras de água foram feitas com um volume de 200 l, introduzindo-se as quantidades necessárias de suspensão-mãe de caulinita e solução-mãe de humatos. A seguir, introduziu-se uma quantidade tal de solução de bicarbonato de sódio suficiente para a obtenção de uma alcalinidade de aproximadamente 30 mg CaCO_3/l .

Para se conseguir variar o pH de coagulação na pesquisa da eficiência de remoção de cor e/ou turbidez para uma determinada dose

Quadro 4.8 - Dados da calibração da cor como função da transmitância e do valor do pH para amostras com cor variando entre 10 e 100 mg Pt-Co/l e valores de pH entre 3 e 9.

DILUIÇÃO DA SOLU- ÇÃO-MÃE	DILUIÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO	COR DA SOL. RESULTANTE (mg Pt-Co/l)	VOLUME DA SOLUÇÃO RESULTANTE P/ ANÁLISE (ml)	VOLUME DA SOLU ÇÃO PADRÃO DO NA DILUIÇÃO (ml)	VOLUME DE Á- GUA DESTILA- DA (ml)	TRANSMITÂNCIA			
						pH=3,0	pH=5,0	pH=7,0	pH=9,0
1:1500	1:50	10	100	2	98	93,4	92,4	91,3	89,5
1:750	1:25	20	100	4	96	89,3	89,1	87,7	85,3
1:500	1:16,67	30	100	6	94	84,7	83,3	83,3	80,6
1:375	1:12,5	40	100	8	92	80,6	78,8	78,4	76,6
1:300	1:10	50	100	10	90	76,8	75,5	74,1	71,9
1:250	1:8,33	60	100	12	88	73,0	71,2	70,1	68,3
1:214	1:7,14	70	100	14	86	69,4	67,8	66,6	64,5
1:187,5	1:6,25	80	100	16	84	65,8	63,9	63,0	60,6
1:166,67	1:5,55	90	100	18	82	62,2	60,8	59,4	56,1
1:150	1:5,00	100	100	20	80	59,3	57,7	56,5	53,5

Figura 4.11 - Curvas de variação da cor em função da absorbância e do valor de pH da amostra.

Quadro 4.9 - Dados da calibração da cor como função da transmitância e do valor do pH para amostras com cor variando entre 1 e 10 mg Pt-Co/l e valores de pH entre 3 e 9.

Cor mg Pt-Co/l	TRANSMITÂNCIA			ABSORBÂNCIA		
	(%)			(A)		
	pH = 3,0	pH = 6,0	pH = 9,0	pH = 3,0	pH = 6,0	pH = 9,0
10	93,7	93,4	92,9	0,0282	0,0296	0,0319
9	94,4	94,0	93,5	0,0250	0,0268	0,0291
8	95,0	94,7	94,2	0,0222	0,0236	0,0259
7	95,5	95,4	94,8	0,0200	0,0204	0,0231
6	96,2	95,8	95,5	0,0168	0,0186	0,0200
5	96,8	96,5	96,4	0,0141	0,0154	0,0159
4	97,5	97,3	97,0	0,0110	0,0118	0,01323
3	98,0	97,8	97,7	0,0087	0,0096	0,0101
2	98,6	98,5	98,4	0,0061	0,0065	0,0070
1	99,3	99,3	99,0	0,0030	0,0030	0,0043
0	100,0	100,0	100,0	0,0000	0,0000	0,0000

Figura 4.12 - Curvas de variação da cor em função da absorbância e do valor do pH da amostra.

gem de sulfato de alumínio, alterou-se o valor da alcalinidade em cada reator por meio da adição de soluções padronizadas de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico (0,1 N, aproximadamente).

O coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio na forma de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, fornecido pela Merck.

Todos os reagentes utilizados foram especificados para análise (PA).

4.5. Metodologia para a Realização dos Ensaios de Floculação

4.5.1. Introdução

Os ensaios de floculação para cada tipo de água estudada, tiveram como finalidade a determinação dos parâmetros ótimos de tratabilidade necessários para o projeto e operação de sistemas de tratamento de águas de abastecimento, particularmente as etapas de coagulação e floculação, quais sejam:

a) mecanismos de coagulação e, para cada um deles, os pares ótimos de valores de dosagem de coagulante e pH final de coagulação para a remoção de turbidez e/ou cor;

b) gradientes de velocidade e períodos de agitação ótimos para a mistura rápida e floculação em cada mecanismo viável;

c) influência da concentração da solução de estoque do coagulante na velocidade de sedimentação dos flocos.

4.5.2. Construção do Diagrama de Coagulação

A construção do diagrama de coagulação para cada tipo de água foi feita a partir da obtenção do maior número possível de pontos, caracterizados por três parâmetros variáveis distintos :

- i) dosagem de coagulante ;
- ii) pH de coagulação ;
- iii) eficiência de remoção de turbidez e/ou cor aparente (ou mesmo, turbidez e/ou cor aparente remanescentes).

Os demais parâmetros influentes devem ser mantidos constantes e, para não fixá-los sem base alguma, executou-se ensaios preliminares para a escolha de :

- . gradientes de velocidade de mistura rápida e floculação ;
- . períodos de agitação de mistura rápida e floculação ;
- . tempo de sedimentação para coleta do sobrenadante.

O procedimento dos ensaios para levantamento dos dados para a construção do diagrama de coagulação é dado a seguir :

- a) homogeneizar o volume da amostra bruta e determinar os valores de temperatura, turbidez, cor aparente, pH e alcalinidade ;
- b) após o enchimento dos reatores, ligar os agitadores de modo a obter-se o gradiente de velocidade escolhido para a mistura rápida igual para todos os reatores
- c) pipetar e adicionar os volumes desejados de solução de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico (0,1 N) para cada reator, de forma a alterar-se (se desejado) o pH original da amostra bruta ;
- d) sempre com os agitadores ligados, coletar amostras de ca da reator e efetuar leitura dos valores do pH ;
- e) pipetar os volumes desejados da solução estoque de sulfato de alumínio (normalmente na concentração de 1%), de modo a variar-se (ou não) a dosagem de reator para reator, colocando-se os conteú dos em bequers instalados defronte aos respectivos reatores ;
- f) succionar o conteúdo de cada bequer através das seringas para injeção do coagulante ;
- g) injetar o coagulante concomitantemente em todos os reatores no menor tempo possível, direcionando o jato sobre a paleta do ag itador e disparar o cronômetro ;
- h) deixar a mistura rápida ocorrer pelo período fixado ;
- i) após o período de mistura rápida, baixar a rotação dos a gitadores, de modo que o gradiente de velocidade para a floculação seja mantido igual ao escolhido para todos os reatores ;
- j) deixar a floculação ocorrer pelo período fixado, aferin do-se constantemente a rotação de todos os agitadores ;
- k) após o período de floculação, desligar os agitadores, le

vantar as paletas e conectar as mangueiras coletoras de amostras nos recipientes de descarte (operação que pode ser feita logo no início do ensaio) ;

l) após o período de sedimentação desejado, descontado de 30 segundos, aproximadamente, baixar a plataforma dos frascos coletores, de modo a descartar-se um volume de aproximadamente 10 ml ;

m) após a troca dos bocais das mangueiras dos frascos de descarte para os frascos coletores de amostras e o período de sedimentação desejado, baixar novamente a plataforma, de modo a coletar-se um volume de aproximadamente 40 ml em cada frasco ;

n) proceder às leituras de pH, turbidez e/ou cor aparente de cada amostra ;

o) repetir o ensaio, variando-se a dosagem de coagulante e o pH de coagulação até a caracterização completa do diagrama de coagulação.

Caso seja desejado efetuar-se leituras de condutância específica e mobilidade eletroforética, devem ser tomadas amostras entre os passos (i) e (j), de preferência, logo após o término do período de mistura rápida.

4.5.3. Determinação dos Parâmetros Ótimos de Mistura Rápida

Com a dosagem de sulfato de alumínio e o pH de coagulação ótimos estabelecidos (para cada mecanismo de coagulação) e, fixados os parâmetros de floculação e tempo de sedimentação iguais aos utilizados para a construção do diagrama de coagulação, estudou-se a influência do gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida na eficiência de remoção de turbidez e/ou cor aparente.

Devido à limitação da velocidade de rotação máxima do agitador e da impossibilidade de determinação do gradiente de velocidade quando ocorre a entrada de ar por vórtices no reator (para rotações superiores a 400 rpm), foram investigadas as seguintes faixas de variação dos parâmetros influentes :

- . gradiente de velocidade : de 500 até 1200 s^{-1} (sem estatores);
- . períodos de mistura : de 2 até 90 s ;

O procedimento dos ensaios é dado a seguir :

- a) homogeneizar o volume total de amostra de água bruta e de terminar os valores de temperatura, turbidez, cor aparente, pH e alcalinidade ;
- b) ap^os o enchimento dos reatores, ligar os agitadores de modo a obter-se o gradiente de velocidade escolhido para a mistura rápida de cada reator ;
- c) pipetar e adicionar os volumes de solução de hidróxido de s^odio ou ácido clorídrico (0,1 N) determinados para fornecer o pH otímo de coagulação em todos os reatores ;
- d) pipetar volumes iguais de solução de sulfato de alumínio, de forma a obter-se a dosagem otima determinada, colocando-se os conteúdos em bequers, instalados defronte aos respectivos reatores ;
- e) succionar o conteúdo de cada bequer através das seringas para injeção do coagulante ;
- f) injetar o coagulante em tempos defasados para cada reator, de modo que o tempo de mistura rápida se esgote conjuntamente para todos os reatores e disparar o cronômetro ;
- g) baixar a rotação dos agitadores, mantendo-se o mesmo gradiente de velocidade para a floculação fixado para todos os reatores ;
- h) deixar a floculação ocorrer pelo período fixado, aferindo-se constantemente a rotação de todos os agitadores ;
- i) desligar os agitadores, levantar as paletas e conectar as mangueiras coletoras de amostras nos frascos de descarte ;
- j) ap^os o período de sedimentação fixado, descontado de aproximadamente 30 segundos, baixar a plataforma dos frascos coletores e descartar um volume de aproximadamente 10 ml para cada frasco ;
- k) ap^os a troca dos bocais das mangueiras para os frascos coletores de amostra e o período de sedimentação fixado ter-se esgotado , baixar a plataforma e coletar um volume pr^oximo de 40 ml ;
- l) proceder às leituras de pH, turbidez e/ou cor aparente de cada amostra ;
- m) repetir o ensaio, investigando-se novos parâmetros de mistura rápida.

4.5.4. Determinação dos Parâmetros Otimos de Floculação

Para cada um dos pontos ótimos obtidos no diagrama de coagulação e utilizando-se dos parâmetros ótimos de mistura rãpida determinados, estudou-se a influência de variação dos parâmetros de floculação nas seguintes faixas :

- . gradiente de velocidade : de 2 até 200 s^{-1} ;
- . período de floculação : de 1 até 120 minutos ;

O procedimento dos ensaios é dado a seguir :

a) homogeneizar o volume total de amostra bruta e determinar os valores de temperatura, turbidez, cor aparente, pH e alcalinidade ;

b) após o enchimento dos reatores, ligar os agitadores de modo a aplicar-se o gradiente de velocidade ótimo de mistura rãpida, igual para todos os reatores ;

c) pipetar e adicionar os volumes de solução de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico (0,1 N) determinado para fornecer o pH ótimo de coagulação em todos os reatores ;

d) pipetar volumes iguais de solução de sulfato de aluminio, de forma a obter-se a dosagem ótima para todos os reatores, colocando-se os conteúdos em bequers, instalados defronte aos respectivos reatores ;

e) succionar o conteúdo de cada bequer através das seringas para injeção do coagulante e aferir a rotação de cada agitador ;

f) injetar o coagulante concomitantemente nos reatores, no menor tempo possível, direcionando o jato para a paleta do agitador e disparar o cronômetro ;

g) baixar a rotação dos agitadores, de forma que cada um aplique o gradiente de velocidade desejado e distinto para cada reator ;

h) deixar a floculação ocorrer pelo período fixado para o ensaio, aferindo-se constantemente a rotação de todos os agitadores ;

i) desligar os agitadores, levantar as paletas e conectar as mangueiras coletoras de amostras nos frascos de descarte ;

j) após o período de sedimentação fixado, descontado de aproximadamente 30 segundos, baixar a plataforma e descartar um volume igual a 10 ml para cada frasco ;

k) providenciar a troca dos frascos e após completado o período de sedimentação, coletar um volume de amostra de 40 ml de cada reator ;

l) proceder às leituras de pH, turbidez e/ou cor aparente de cada amostra ;

m) providenciar novo ensaio idêntico ao descrito, alterando-se os gradientes de velocidade de floculação de cada reator e submetendo-se o ensaio a um novo período de floculação.

4.5.5. Determinação da Influência da Concentração da Solução Estoque do Coagulante

Para cada um dos pontos ótimos obtidos no diagrama de coagulação e utilizando-se os parâmetros ótimos de mistura rápida e floculação, foi variada a concentração da solução estoque de sulfato de alumínio e verificada sua influência nas velocidades de sedimentação dos flocos criados.

Foram investigadas as seguintes concentrações da solução de estoque de sulfato de alumínio : 0,05, 0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 2,0, 3,5, 5,0, 7,0, e 10 %.

As velocidades de sedimentação foram função da altura da lâmina líquida no reator sobre o ponto de tomada de amostras e dos seguintes tempos de sedimentação : 1, 3, 7, 12, 20 e 30 minutos.

O procedimento dos ensaios é dado a seguir :

a) homogeneizar o volume total de amostra bruta e determinar os valores de temperatura, turbidez, cor aparente, pH e alcalinidade ;

b) após o enchimento dos reatores, ligar os agitadores de modo a imprimir o gradiente de velocidade ótimo para a mistura rápida, igual para todos os reatores ;

c) pipetar e adicionar o volume de solução de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico (0,1 N) determinado para fornecer o pH ótimo de coagulação em todos os reatores ;

d) tomando-se dos recipientes contendo as soluções de sulfato de alumínio preparadas previamente nas concentrações desejadas (com idade não superior a 24 horas), pipetar os volumes correspondentes à dosagem ótima para todos os reatores, colocando-se os conteúdos em bequers

instalados defronte aos respectivos reatores ;

e) succionar o conteúdo de cada bequer através das seringas para injeção de coagulante e aferir a rotação de cada reator ;

f) injetar o coagulante concomitantemente nos reatores, no menor tempo possível e direcionando o jato para a paleta do agitador, disparando o cronômetro ;

g) decorrido o período de mistura rápida, baixar a rotação dos agitadores de forma que apliquem o gradiente de velocidade ótimo para todos os reatores ;

h) deixar a floculação decorrer pelo período determinado, aferindo-se constantemente a rotação de todos os reatores ;

i) desligar os agitadores, levantar as paletas e conectar as mangueiras coletoras de amostras nos frascos de descarte ;

j) decorridos 30 segundos antes de cada tempo de sedimentação para coleta de amostras, descartar um volume de 10 ml de cada reator e proceder a mudança de bocais das mangueiras para os frascos de coleta. Como serão seis tempos de sedimentação, serão necessárias seis baterias de frascos de coleta, numeradas para cada reator e tempo de coleta, além da bateria de frascos para descarte ;

k) coletar em cada bateria um volume aproximado de 40 ml em cada frasco, anotando na planilha do ensaio a altura da superfície do líquido em relação ao ponto de tomada de amostra ;

l) proceder às leituras de pH, turbidez e/ou cor aparente de cada amostra ;

m) providenciar novo ensaio idêntico, variando-se as concentrações da solução de estoque de sulfato de alumínio (caso necessário).

4.5.6. Simulação de Filtração Direta com Papel de Filtro

a) preparar uma bancada de funis de vidro providos de papel de filtro tipo Whatman 40 e umedecer toda a superfície dos papéis de filtro com água destilada;

b) após a drenagem de toda água destilada dos filtros, homogeinizar o volume da amostra bruta e determinar os valores de temperatura, turbidez, cor aparente, pH e alcalinidade;

c) (teste em branco) passar um volume de aproximadamente 40 ml de amostra de água bruta por um dos funis e coletar o volume filtrado

para determinação dos valores de turbidez, cor aparente e pH. Tais parâmetros serão os utilizados para comparação de eficiências de remoção de turbidez e/ou cor aparente das amostras ensaiadas com o uso de coagulante;

d) proceder identicamente aos passos descritos nos Itens 4.5.2. b) até 4.5.2. f);

e) após o período de floculação desejado, descontado de 30 segundos, baixar a plataforma dos frascos coletores, de modo a descartar-se um volume de aproximadamente 10 ml;

f) após a troca dos bocais das mangueiras dos frascos de descarte para os frascos coletores de amostras e o término do período de floculação desejado, baixar novamente a plataforma, de modo a coletar-se um volume de aproximadamente 40 ml em cada frasco;

g) passar o conteúdo de cada frasco pelo seu correspondente papel de filtro e coletar o volume filtrado;

h) proceder às leituras de pH, turbidez e/ou cor aparente de cada amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Características das Águas Investigadas

O Quadro 5.1, a exemplo do Quadro 4.4, apresenta as características de cada uma das águas ensaiadas.

No início da pesquisa experimental (ensaios da Água Tipo I), procurou-se apoiar no maior número de parâmetros possíveis e assim, o levantamento de pontos do diagrama de coagulação desenvolveu-se paralelamente à leituras da mobilidade eletroforética (m.e.), que, antes da coagulação, apresentou um valor de $-2,81 \mu/s/V/cm$.

Devido à impossibilidade de determinação dos valores de mobili-
dade eletroforética da Água Tipo II com o Zetâmetro disponível (não vi-
sualização das partículas em movimento), interrompeu-se, daí em diante, a
determinação desse parâmetro, já que constituía-se em tarefa de extrema
dificuldade e de pequeno valor prático.

5.2. Ensaio Preliminares

O objetivo de tais ensaios consistiu em fixar as condições de
mistura rápida, floculação e período de sedimentação para as quais reali-
zou-se os ensaios para a construção do diagrama de coagulação.

Como será visto no Item 5.3, o diagrama de coagulação permí-
te visualizar as regiões ótimas de coagulação possíveis, desde que, regis-
tram-se as curvas de eficiência de remoção de turbidez e/ou cor aparente
em função da dosagem de coagulante e do pH de coagulação (sobrenadante).
Evidentemente, tais curvas de eficiência são extremamente influenciadas,
não são pelas condições de coagulação, como também pelas condições de mis-
tura rápida e de floculação e pelo período de sedimentação, após o qual,
coletou-se o sobrenadante.

Quadro 5.1 - Características das Águas Investigadas

	TIPO	QUALIDADE	TURBIDEZ (FTU)	COR VERDADEIRA (mg Pt-Co/l)	COR APARENTE (mg Pt-Co/l)	ALCALINIDADE (mg CaCO ₃ /l)
preparadas em laboratório	I	turbidez alta e cor verdadeira baixa	200	5	---	30 e 35 <i>logar</i>
	II	turbidez baixa e cor verdadeira alta	5	100	132	40
	III	turbidez e cor verdadeira baixas	5	5	33,7	30 a 30,6 <i>logar</i>
	IV	turbidez e cor verdadeira moderadas	50	20	340	29,4 a 35,9
	V	turbidez e cor verdadeira altas	200	100	1064	28,9 a 31,6
naturais	VI	turbidez alta e cor verdadeira moderada	160	30	1300	14,9 <i>Grupo 6 (12/11/96) Pulo, off road, Baianópolis</i>
	VII	turbidez baixa e cor verdadeira moderada	8,9	18,7	58,7	12,5 <i>Pulo</i>
	VIII	turbidez baixa e cor verdadeira alta	6,2	56,1	83,1	17,3
	IX	turbidez moderada e cor verdadeira alta	30	47,2	188,9	20,5
	X	turbidez e cor verdadeira altas	300	105,9	---	28,3

Assim sendo, por exemplo, caso o operador deixe os reatores em repouso por 5, 10 ou 20 minutos após o período de floculação, a mesma curva de eficiência a ser traçada no diagrama, teoricamente assumiria valores crescentes, podendo prejudicar a sensibilidade na detecção das regiões ótimas de coagulação. O mesmo poderá ocorrer, caso tome-se períodos de floculação muito elevados com gradientes de velocidade baixos ou vice-versa.

As planilhas dos ensaios nº 01 a 10, 01 a 03, 01 a 03, 01 e 02 e 01 e 02, respectivamente, para as Águas Tipo I, II, III, IV e V, apresentam os resultados obtidos nessa fase do experimento (ver APÊNDICES B, C, D, E e F).

Após tais ensaios, pode-se afirmar que:

a) As condições de mistura rápida podem ser efetuadas com gradientes de velocidade próximos de 1000 s^{-1} e períodos de agitação inferiores a 15 segundos, pois pouco influenciam no resultado. Foram adotadas as seguintes condições para todos os ensaios de construção dos diagramas de coagulação: $G = 900 \text{ s}^{-1}$ e $T = 5$ segundos;

b) Os parâmetros de floculação podem ser adotados entre os seguintes valores: $15 \leq G \leq 30 \text{ s}^{-1}$ e $20 \leq T \leq 30$ minutos. Como regra geral, pode-se dizer que quanto maior for a presença de substâncias húmicas na amostra, menor deve ser o gradiente de velocidade e quanto menor o valor de turbidez, maior deve ser o período de floculação. Foram os seguintes os parâmetros adotados:

Água Tipo	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
$G(\text{s}^{-1})$	30	15	20	30	20	30	30	30	30	30
$T(\text{min.})$	20	30	30	20	20	20	20	20	20	20

adotados sem a realização de ensaios preliminares.

5.3. Diagramas de Coagulação

Os diagramas de coagulação foram construídos com o levantamento do maior número de dados possíveis, representados por pontos caracteri

zados por três valores: dosagem de coagulante, pH do sobrenadante e turbidez ou cor aparente residual (em porcentagem de seus valores iniciais). Para as Águas Tipo I a V (preparadas em laboratório), foram construídos diagramas de coagulação completos para faixas de variação de pH do sobrenadante entre 3,5 e 8,5. Já para as águas naturais (VI a X), construí-se diagramas de coagulação mais simplificados, com menor número de ensaios, simulando o que deveria ser feito no levantamento de parâmetros de projeto de uma ETA convencional.

As eficiências de remoção foram sempre que possível, determinadas em relação a cor aparente inicial, pois além de caracterizarem faixas de variação mais amplas entre as amostras brutas e tratadas, estão sujeitas a menores erros de leitura. Quando não, foram feitas em termos de turbidez, caso das Águas Tipo I, VI e X.

Foram plotados os pontos de turbidez ou cor aparente residual e traçadas as curvas através de interpolação linear entre os mesmos, que deram origem às figuras abaixo relacionadas. A consulta aos resultados desta fase do estudo poderá ser feita da seguinte forma:

- .Água Tipo I : Figuras 5.1 a 5.4;
 Diagrama de coagulação: Apêndice A;
 Planilhas dos ensaios: Apêndice B, nº 11 a 47.
- .Água Tipo II: Figura 5.14;
 Diagrama de coagulação: Apêndice A;
 Planilhas : Apêndice C, nº 04 a 63.
- .Água Tipo III: Figuras 5.23 e 5.24;
 Diagrama de Coagulação: Apêndice A;
 Planilhas : Apêndice D, nº 04 a 50.
- .Água Tipo IV: Figura 5.33;
 Diagrama de coagulação: Apêndice A;
 Planilhas: Apêndice E, nº 03 a 35.
- .Água Tipo V : Figura 5.44;
 Diagrama de coagulação: Apêndice A;
 Planilhas : Apêndice F, nº 03 a 33.

.Água Tipo VI : Figura 5.55;
Planilhas : Apêndice G, nº 01 a 08.

.Água Tipo VII : Figura 5.60;
Planilhas : Apêndice H, nº 01 a 14.

.Água Tipo VIII : Figura 5.70;
Planilhas : Apêndice I, nº 01 a 10.

.Água Tipo IX : Figura 5.79;
Planilhas : Apêndice J, nº 01 a 10.

.Água Tipo X : Figura 5.84;
Planilhas : Apêndice K, nº 01 a 08.

a) Água Tipo I

Foram utilizadas dosagens de sulfato⁵ de alumínio variando entre 3 e 100 mg/l, preparadas a partir de uma solução de estoque a 1%. O pH do sobrenadante foi variado desde 3,7 a 9,3 com o uso de soluções padronizadas (0,1 N), de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico, conforme a metodologia apresentada.

Devido à execução dos ensaios no inverno (maio a julho/86) e até então, a não preocupação com a manutenção da temperatura constante durante os ensaios, tivemos variações desde 14 °C até 22 °C, o que, apesar da correção dos valores dos gradientes de velocidade aplicados, pode ter influido nas velocidades de sedimentação dos flocos.

Através da análise das Figuras 5.1 e do diagrama de coagulação apresentado no Apêndice A, distingue-se, nitidamente, a existência de duas regiões onde é possível a remoção de turbidez por sedimentação, realizada por um período de dez minutos, assim como em todos os diagramas de coagulação aqui construídos.

A primeira região, se for caracterizada pela curva de turbidez residual igual a 20%, manifestou-se entre as dosagens de sulfato de alumínio variando de 7 a 12 mg/l e entre valores do pH de coagulação (sobrenadante) variando desde 4,6 a 5,1.

Esta região de coagulação coincide perfeitamente com a descri

ta por AMIRTHARAJAH (02), apresentada na Figura 3.27, correspondente à adsorção-neutralização de cargas com potencial zeta igual a zero, devido à ação de espécies de alumínio do tipo $Al_x(OH)_y^{n+}$. Assim como foi visto na revisão bibliográfica, tais espécies hidrolisadas desestabilizam as partículas coloidais por adsorção, podendo provocar sua reversão de carga e, conseqüentemente, sua restabilização. Os dados obtidos correspondem fielmente ao descrito, podendo-se observar a reversão das cargas das partículas de caulinita com a análise das Figuras 5.2, 5.3, 5.4 e do diagrama de pontos de mobilidade eletroforética apresentado no Apêndice A.

Pela figura 5.3, observa-se que, num valor de pH constante e igual a 4,65, o aumento da dosagem de sulfato de alumínio diminui os valores negativos da mobilidade eletroforética, anulando-a para uma dosagem próxima de 11 mg/l e revertendo seu sinal para dosagens superiores a esta. As maiores remoções de turbidez por sedimentação ocorrem para valores de mobilidade eletroforética próximas de zero.

Na figura 5.4, mantendo-se uma dosagem de sulfato de alumínio constante e igual a 12 mg/l, variou-se o pH do sobrenadante e verificou-se que os melhores desempenhos correspondem à anulação do valor da mobilidade eletroforética, ocorrida entre valores de pH variando desde 4,6 a 5,1, onde, manifesta-se a maior concentração das espécies adsorvíveis de alumínio.

Os flocos formados nessa região constituíram-se em agregados pequenos (≈ 2 mm), com baixa velocidade de sedimentação, porém, resistentes às bruscas elevações do gradiente de velocidade, sendo ideais para a operação de instalações de filtração direta devido ao pequeno volume de lodo gerado e às altas eficiências de remoção observadas nos ensaios nº 21, 23, 25, 29, 71 e 72 (Apêndice B), quando realizou-se testes de filtração em papel Whatman 40.

A segunda região de coagulação observada, manifestou-se em valores de pH e dosagens mais elevados, características da ação do mecanismo de varredura devido à predominância da espécie $Al(OH)_3(s)$. Esta região, delimitada inferiormente pela dosagem de 20 mg/l (para eficiência de remoção de turbidez por sedimentação superiores a 80%) e pHs do sobrenadante variando entre 7,2 e 7,6, não possui limites superiores de dosagem, podendo ocorrer em faixas cada vez mais amplas de valores de pH à medida que eleva-se a dosagem de sulfato de alumínio (p.ex.: p/ a dosagem de 60 mg/l, a faixa de valores de pH correspondentes a remoções superiores a

80%, estende-se desde 6,1 a 8,2)

Observou-se que, nesta região, a mobilidade eletroforética das partículas coloidais não necessariamente manifesta-se em valores próximos à eletroneutralidade, existindo partículas com m.e. positivas e negativas.

A esquerda dessa região, as partículas encontram-se restabilizadas por espécies adsorvíveis de alumínio com carga positiva e, a direita, mantêm-se estáveis, com m.e. negativas, devido à predominância da espécie $Al(OH)_4^-$ (ver diagrama de m.e. - Apêndice A e Figura 5.2).

Os flocos formados nesse mecanismo de coagulação apresentaram grandes dimensões (≈ 5 mm), altas velocidades de sedimentação, porém, pequena coesão, sendo facilmente erodidos por aumentos bruscos do gradiente de velocidade.

É importante observar que a operação de coagulação da Água Tipo I não evidenciou demais regiões onde poder-se-ia obter eficiências razoáveis, caracterizando-se a descontinuidade entre as mesmas. A ação de mecanismos de coagulação combinados (varredura e adsorção) ou de neutralização de cargas em potencial zeta igual a zero pela ação de espécies de $Al(OH)_3(s)$ carregadas positivamente, como afirmado por AMIRTHARAJAH (02) e caracterizado na Figura 3.27, não foram detectados e, caso existam, proporcionam baixas eficiências ao processo (ver Figura 5.1, para dosagens inferiores a 20 mg/l e pHs do sobrenadante superiores a 5,70).

Os pontos considerados ótimos para a coagulação em ambas as regiões foram caracterizados pelos seguintes parâmetros:

. região de adsorção-neutralização:

$$\begin{cases} \text{dosagem de sulfato de alumínio: } 10 \text{ mg/l;} \\ \text{pH de coagulação: } 4,8. \end{cases}$$

. região de varredura:

$$\begin{cases} \text{dosagem de sulfato de alumínio: } 60 \text{ mg/l;} \\ \text{pH de coagulação: } 6,55. \end{cases}$$

b) Água Tipo II

Foram utilizadas dosagens de sulfato de alumínio variando en-

tre 10 e 200 mg/l, preparadas a partir de uma solução de estoque a 1%. O pH do sobrenadante foi variado desde 3,30 até 8,70.

A exemplo da Água Tipo I, e apesar das características completamente distintas entre os dois tipos de água, verificou-se a ocorrência de duas regiões ótimas de coagulação com características bastantes similares às observadas para a água tipo I, como pode ser observado pela Figura 5.14 e pelo Apêndice A.

Na primeira região, caracterizada por eficiência de remoção de cor aparente superiores a 60% e inferiores a 71,7%, as dosagens de sulfato de alumínio empregadas foram de 14 a 80 mg/l em pHs de coagulação de 4,9 a 3,8. Dois fatos são relevantes na coagulação, pelo mecanismo de adsorção-neutralização da água Tipo II nessa região: (i) a diminuição do pH de coagulação requer uma dosagem de sulfato de alumínio mais elevada para a obtenção de mesma eficiência. Tal fato deve-se a diminuição da concentração das espécies hidrolizadas de alumínio presentes em solução a medida que o pH diminui, paralelamente com o aumento da concentração do íon não hidrolizado Al^{+3} , o que provoca a diminuição da adsorção e desestabilização das cargas negativas presentes nos sítios ionizáveis das moléculas de substâncias húmicas. (ii) essa região é delimitada superiormente por zona onde não ocorre coagulação, ou seja, para um mesmo pH de coagulação, o aumento da dosagem de sulfato de alumínio passa, a partir da dosagem ótima, a provocar a redução da eficiência de coagulação até que os sós permaneçam novamente estabilizados; Esse fato é análogo ao verificado para coagulação de turbidez, indicando que, possivelmente, também ocorre a reestabilização dos sós por reversão de carga provocada pela adsorção excessiva de espécies hidrolizadas de alumínio carregadas positivamente.

Na segunda região, as eficiências de remoção de cor aparente são muito superiores que as obtidas na primeira, chegando a 97,6%. Nessa região, onde o mecanismo de coagulação é a varredura e os sós são removidos devido ao arraste juntamente com o precipitado amorfo de hidróxido de alumínio insolúvel ($Al(OH)_3(s)$), os flocos criados possuem dimensões muito superiores que os formados na região I e, apesar de sua fragilidade, apresentam velocidades de sedimentação muito superiores, levando a eficiências maiores para um mesmo período de sedimentação.

Essa região é delimitada inferiormente pela dosagem de sulfato de alumínio em torno de 40 mg/l e por uma faixa de pH ótimo de coagu-

lação de 5,5 a 6,8. Com o aumento da dosagem de coagulante, verificou-se o alargamento da faixa de pH, concordando com os resultados obtidos nessa região para a Água Tipo I.

Devido à impossibilidade de visualização dos coágulos de cor formados tanto na região I como na II, não foi possível a determinação de valores de mobilidade eletroforética para construção de diagrama semelhante ao feito para a Água Tipo I.

As condições ótimas de coagulação da Água Tipo II foram encontradas nos ensaios nº 62 e 33 (ver Apêndice C) e dadas a seguir:

. mecanismo de adsorção-neutralização:

{ dosagem de sulfato de alumínio: 20 mg/l;
pH de coagulação: 4,40.

. mecanismo de varredura

{ dosagem de sulfato de alumínio: 140 mg/l;
pH de coagulação: 6,15.

c) Água Tipo III

O levantamento de dados para a construção do diagrama de eficiência de coagulação da Água Tipo III é apresentado no Apêndice D e sintetizado nas Figuras 5.23, 5.24 e Apêndice A.

Estes ensaios foram feitos mantendo-se constantes os parâmetros de mistura rápida, floculação e sedimentação determinados nos ensaios preliminares, com coleta do sobrenadante a uma profundidade de 10 cm abaixo da superfície líquida da amostra ensaiada, após 10 minutos de sedimentação.

Foram utilizadas dosagens de sulfato de alumínio variando entre 1,5 e 40 mg/l, preparadas a partir de uma solução de estoque com concentração de 1% e 0,1% para dosagens superiores a 5 mg/l e inferiores a 5 mg/l, respectivamente. O pH da amostra a ser ensaiada foi variado desde 3,65 a 9,85.

Foram feitas leituras de turbidez residual e transmitância das amostras do sobrenadante, calculando-se os respectivos valores de absorbância e de cor aparente residual com o auxílio das equações de cali-

bração das Figuras 4.11 e 4.12 e interpolação logarítmica feita por calculadora programável, entre os valores de pH das amostras e das equações de calibração.

A Figura 5.23 mostra a existência de apenas uma região ótima para remoção de colóides causadores de cor e turbidez em baixa concentração por coagulação, floculação e sedimentação, contrariando os resultados obtidos nos estudos feitos para as Águas Tipo I e II onde a concentração de colóides causadores de turbidez e/ou cor verdadeira eram muito superiores.

Nesta região onde foram encontradas eficiências de remoção de até 94,2%, predomina a ação do mecanismo de varredura onde os sólidos são removidos devido ao arraste juntamente com o precipitado amorfo de hidróxido de alumínio insolúvel ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

A região ótima de coagulação determinada é limitada pela dosagem de sulfato de alumínio em torno de 10 mg/l e por uma faixa de pH ótimo de coagulação entre 6,8 e 7,3. Com o aumento da dosagem de coagulante, verificou-se o alargamento da faixa de pH, concordando com resultados obtidos para as Águas Tipo I e II quando o mecanismo de varredura era predominante.

Observou-se que na região de coagulação por varredura, os coágulos formados apresentavam um crescimento contínuo ao longo do período de floculação, chegando a tamanhos da ordem de alguns milímetros, enquanto que em dosagens de sulfato de alumínio menores que 10 mg/l e valores de pH inferiores a 6,5 (região de coagulação por adsorção - neutralização) os mesmos coágulos eram observados visualmente, porém, devido à baixa concentração de colóides e à inexistência do composto ($\text{Al}(\text{OH})_3$), estes não apresentaram crescimento suficiente para permitir a posterior remoção por sedimentação.

As condições ótimas de coagulação da Água Tipo III pelo mecanismo de varredura foram encontradas no ensaio nº 19 cujos resultados foram:

- dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l;
- pH de coagulação: 7,30;

Devido à impossibilidade de remoção dos coágulos formados pela ação do mecanismo de adsorção-neutralização por sedimentação, partiu-se para a construção de um diagrama de coagulação nesta região com o auxílio da técnica de simulação da filtração-direta com o uso de papel de filtro tipo Whatman 40.

Os resultados destes ensaios encontram-se nas planilhas de nº 38 a 50 e no diagrama de coagulação apresentado no Apêndice A, sintetizado na Figura 5.24.

A metodologia de realização destes ensaios foi idêntica à executada para a determinação da região ótima do mecanismo de varredura, porém, após o período de floculação, eram retiradas amostras de cada reator que em seguida, eram filtradas em funil provido de papel de filtro do tipo Whatman 40.

As eficiências de remoção de turbidez e cor aparente foram determinadas como função do resultado obtido no teste em branco realizado no ensaio nº 38 (reatores nº 1 e 2), onde não foi introduzido o sulfato de alumínio e cuja filtragem resultou:

$$\left. \begin{array}{l} \text{teste de filtração} \\ \text{em branco (média} \\ \text{de dois resultados} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{.turbidez residual: 2,15 FTU;} \\ \text{.cor aparente residual: 16,8 mg Pt-Co/l.} \end{array}$$

Foram utilizadas dosagens de sulfato de alumínio variando entre 1,0 e 7,5 mg/l, preparadas a partir de uma solução de estoque a 0,1%. O pH da amostra a ser ensaiada foi variado desde 3,70 até 8,55 com a introdução de soluções padronizadas de ácido clorídrico (0,0970 N) e hidróxido de sódio (0,0938 N) antes da adição de sulfato de alumínio.

Os resultados obtidos evidenciaram a existência de uma segunda região onde é possível a coagulação por adsorção-neutralização da Água Tipo III com dosagens de sulfato de alumínio compreendidas entre 1,5 e 5,0 mg/l, faixa de valores de pH de coagulação variando entre 5,8 e 6,8 e eficiências de remoção de cor aparente e turbidez de até 95% com o uso da técnica da filtração direta.

As condições ótimas de coagulação da Água Tipo III pelo mecanismo de adsorção-neutralização foram encontradas no ensaio nº 43, cujos resultados foram:

- { . dosagem de sulfato de alumínio: 3,0 mg/l
- { . pH de coagulação: 6,30

É interessante observar que, a faixa de valores de pH ótimos registrados para a ocorrência do mecanismo de adsorção-neutralização para a Água Tipo III (5,8 e 6,8) com o uso de papel de filtro foi bem superior às obtidas para as Águas Tipo I e II (4,6 e 5,1/3,8 e 4,9). Tal fato vem concordar com o exposto por AMIRTHARAJAH (02) que responsabiliza a ocorrência do mecanismo de adsorção-neutralização para valores de pH entre 5,5 e 7,0 devido à espécies de $Al(OH)_3(s)$ carregadas positivamente e neutras. Esta região, também denominada de "corona", seria a que melhores resultados forneceriam em instalações de filtração, direta (02).

A inexistência da região de coagulação por adsorção-neutralização com espécies polinucleares hidrolizadas de alumínio carregadas positivamente, pode ser explicada pelo fato da Água Tipo III apresentar um número de partículas insuficiente para a ocorrência de um número de choques tal que promova o crescimento dos flocos. Isso talvez fosse conseguido, aplicando-se gradientes de velocidade e/ou períodos de floculação mais elevados. Na região denominada de corona por AMIRTHARAJAH (02), a ocorrência de espécies de $Al(OH)_3(s)$ devido aos valores mais elevados do pH, aumenta o número de colóides presentes, causando a elevação do número de choques e proporcionando o chamado efeito de "coagulação mútua" entre os colóides pr $\acute{e}$ existentes e os adicionados ($Al(OH)_3(s)$).

d) Água Tipo IV

O diagrama de coagulação da Água Tipo IV pode ser observado no Apêndice A e, de forma reduzida, na Figura 5.33. Para sua construção, foram empregadas dosagens de sulfato de alumínio variando de 2 a 50 mg/l e pHs de coagulação entre 3,75 e 8,15.

O aumento da concentração de partículas coloidais causadoras de turbidez e cor verdadeira em relação a Água Tipo III, causou novamente, a ocorrência de duas regiões de coagulação a exemplo das Águas Tipo I e II.

O mecanismo de adsorção-neutralização manifestou-se com eficiências de remoção de cor aparente superiores a 60% e inferiores a 76,7%

para dosagens variando entre 3,0 e 10 mg/l (não atingindo-se limite superior) e pHs de coagulação entre 4,2 e 5,2. A exemplo das Águas Tipo II e I, a diminuição do pH promoveu a necessidade de aumento da dosagem de sulfato de alumínio devido à diminuição da concentração das espécies adsorvíveis de alumínio.

A região do mecanismo de varredura, bastante similar à obtida pela Água Tipo I, caracterizou-se por altas eficiências de remoção de cor aparente (até 99,4%). Tomando-se como referência a curva de 95%, delimitou-se pela dosagem mínima de 12 mg/l entre faixas de pH iguais a 6,45 e 7,10, alargando-se, a medida que a dosagem fosse elevada.

As condições ótimas de coagulação foram assim determinadas:

. mecanismo de adsorção-neutralização

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{dosagem de sulfato de alumínio: } 5,0 \text{ mg/l;} \\ \text{pH de coagulação: } 5,2; \end{array} \right.$$

. mecanismo de varredura:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{dosagem de sulfato de alumínio: } 35 \text{ mg/l;} \\ \text{pH de coagulação: } 6,70 \text{ mg/l.} \end{array} \right.$$

e) Água Tipo V

Foram utilizadas dosagens de sulfato de alumínio variando entre 5 e 70 mg/l, submetidas a pHs de coagulação entre 3,45 e 8,30 para a construção do diagrama de coagulação apresentado no Apêndice A e na Figura 5.44.

Tendo em vista a alta concentração de partículas coloidais causadoras de turbidez e cor verdadeira, a coagulação manifestou-se satisfatória em uma ampla faixa de valores de pH, não havendo a distinção evidente entre ambos os mecanismos de coagulação até então observados.

Devido à grande oportunidade de choques entre partículas de - sestabilizadas ou não, a região de ocorrência do mecanismo de adsorção - neutralização confunde-se com os limites inferiores da região do mecanismo de varredura, criando uma faixa de boas eficiências (maiores que 95%) entre valores de dosagens de 9,0 a 15 mg/l que estende-se desde valores de pH iguais a 4,5 até 6,0.

Acima desta faixa, observa-se drásticas quedas de eficiência provocadas pela restabilização dos colóides. Seus limites inferiores e da direita, caracterizam-se pela manifestação de inalteração da estabilidade dos colóides. Assim como já observado para outras águas, a medida que o pH diminui, necessita-se de maiores dosagens, evidenciando a grande importância das espécies adsorvíveis de alumínio que tornam-se ineficazes a medida que transformam-se na espécie Al^{+3} , predominante para valores de pH inferiores a 4,0. Os dados observados correspondem perfeitamente ao descrito pelos pesquisadores EDWARDS & AMIRTHA RAJAH (30).

Consideraram-se as seguintes condições de coagulação para a Água Tipo V.

. mecanismo de adsorção-neutralização:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{dosagem de sulfato de alumínio: } 10 \text{ mg/l;} \\ \text{pH de coagulação: } 5,25. \end{array} \right.$$

. mecanismo de varredura:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{dosagem de sulfato de alumínio: } 60 \text{ mg/l;} \\ \text{pH de coagulação: } 7,2. \end{array} \right.$$

Coincidentemente, as dosagens de sulfato de alumínio para ambos os mecanismos de coagulação foram as mesmas obtidas para a Água Tipo I. Isto implica dizer que o aumento da concentração de substâncias húmicas não obrigatoriamente leva ao aumento da dosagem de coagulação, desde que a concentração de partículas causadoras de turbidez seja elevada (200 FTU para as águas Tipo I e V). Por outro lado, águas contendo altas concentrações de substâncias húmicas podem ser coaguladas com dosagens inferiores de sulfato de alumínio caso eleve-se o teor de partículas causadoras de turbidez (no caso caulinita). Verifique-se que, para a Água Tipo II, cuja concentração de substâncias húmicas foi a mesma que para a Água Tipo V, as dosagens ótimas foram, respectivamente, de 20 e 140 mg/l para os mecanismos de adsorção-neutralização e varredura.

Comparando-se os pHs ótimos de coagulação para ambos os mecanismos de coagulação entre as Águas Tipo I, II e V, verificam-se valores mais elevados para esta última, principalmente quando comparados com a Água Tipo II, de baixa turbidez.

f) Água Tipo VI

O diagrama de coagulação para a Água Tipo VI é apresentado de forma simplificada na Figura 5.55. Devido a alta concentração de turbidez (160 FTU), a Água Natural Tipo VI deveria ser tratada em uma ETA pela ação do mecanismo de varredura, razão pela qual, objetivou-se a construção do diagrama apenas para esta condição.

Verificou-se que, com apenas oito ensaios (nº 01 a 08 Apêndice G), utilizando-se dosagens de sulfato de alumínio variando entre 10 e 60 mg/l pHs de coagulação entre 5,50 e 8,80, foi possível a determinação das condições ótimas de coagulação, caracterizada pelos seguintes parâmetros:

• mecanismo de varredura:

$$\begin{cases} \text{dosagem de sulfato de alumínio: } 50 \text{ mg/l} \\ \text{pH de coagulação: } 6,55 \end{cases}$$

Apesar das características das partículas causadoras de turbidez serem desconhecidas e da maior concentração de substâncias húmicas quando comparado com a Água Tipo I (200 FTU e 5 mg CaCO_3/l), verificou-se o mesmo pH ótimo de coagulação e uma dosagem de sulfato de alumínio pouco inferior (60 mg/l p/ a Água Tipo I).

De tais fatos pode-se destacar a grande flexibilidade de operação quando utiliza-se o mecanismo de varredura, sua rápida determinação e sua grande eficiência de remoção de partículas coloidais por sedimentação (no caso superiores a 98%).

g) Águas Tipo VII

A Figura 5.60 representa o diagrama de coagulação para a Água Tipo VII, pesquisado para dosagens de sulfato de alumínio e pHs de coagulação variando entre 2 e 40 mg/l e 3,80 e 8,75, respectivamente.

Verifica-se que, mesmo na pesquisa de ambos os mecanismos possíveis de coagulação, a construção do diagrama de coagulação constituiu-se em artifício de rápida e fácil determinação frente à sua potencialidade.

Considerada pela literatura como uma água de difícil tratabilidade devido ao mediano valor de cor verdadeira e a baixa turbidez, ve-

refica-se não ser injusta essa afirmação. Observando-se a Figura 5.60, nota-se uma ampla faixa de valores de pH (4,60 até 6,30) que não correspondeu a boas eficiências de remoção de cor aparente por sedimentação. Isto deve-se a insuficiência de choques entre as partículas ou ainda, à facilidade com que se restabilizam devido a sua baixa concentração.

Apesar de suas baixas eficiências de remoção de cor aparente (nunca esquecendo que a sedimentação perdurou por apenas 10 minutos), tornou-se evidente a região onde manifestou-se o mecanismo de adsorção - neutralização com características muito similares as já descritas.

Foram as seguintes as condições ótimas de coagulação obtidas para a Água Tipo VII.

. mecanismo de adsorção-neutralização:

$$\begin{cases} \text{dosagem de sulfato de alumínio: } 6,0 \text{ mg/l;} \\ \text{pH de coagulação: } 4,35; \end{cases}$$

. mecanismo de varredura:

$$\begin{cases} \text{dosagem de sulfato de alumínio: } 25; \\ \text{pH de coagulação: } 6,75. \end{cases}$$

- h) Água Tipo VIII

Utilizando-se dosagens de sulfato de alumínio entre 2 e 60 mg/l e pHs de coagulação entre 3,75 e 9,0, construiu-se o diagrama de coagulação simplificado para a Água Tipo VIII, mostrado na Figura 5.70.

Com características bastante similares ao obtido para a Água Tipo VII, registraram-se as seguintes condições ótimas de coagulação:

. mecanismo de adsorção-neutralização:

$$\begin{cases} \text{dosagem de sulfato de alumínio: } 10 \text{ mg/l;} \\ \text{pH de coagulação: } 4,50. \end{cases}$$

. mecanismo de varredura:

$$\begin{cases} \text{dosagem de sulfato de alumínio: } 25 \text{ mg/l;} \\ \text{pH de coagulação: } 6,85. \end{cases}$$

Comparando-se os diagramas de coagulação das Águas Tipo II ,

VII e VIII, cujos valores de turbidez pouco variaram (5, 8,9 e 6,2 FTU , respectivamente), verifica-se uma certa estequiometria entre as dosagens de sulfato de alumínio e as concentrações de substâncias húmicas para a coagulação no mecanismo de adsorção-neutralização, registrando-se 6,0 mg/l para uma cor verdadeira inicial igual a 18,7 mg/Pt-Co/l, 10 mg/l para 56,1 mg Pt-Co/l e 20 mg/l para 100 mg Pt-Co/l, respectivamente para as Águas Tipo VII, VIII e II. Ressalta-se que os pHs ótimos de coagulação po dem ser considerados os mesmos (4,35, 4,50 e 4,40, respectivamente para as Águas Tipo VII, VIII e II).

i) Água Tipo IX

Estudou-se apenas o mecanismo de varredura, utilizando-se dosagens de 5 a 50 mg/l de sulfato de alumínio e variando-se o pH de coagulação de 4,85 a 7,60. A Figura 5.79 apresenta o diagrama de coagulação simplificado para a Água Tipo IX.

Foram obtidas eficiências de remoção de cor aparente superiores a 90% para dosagens acima de 20 mg/l com ampla faixa de variação possível para o pH de coagulação (5,8 a 7,3), característica intrínseca do mecanismo de varredura.

O melhor resultado foi obtido para as seguintes condições:

. mecanismo de varredura

{ dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l;
 { pH de coagulação: 6,4 .

f) Água Tipo X

Com características similares a Água Tipo V (alta turbidez e cor verdadeira), porém de origem natural, a Água Tipo X foi investigada a penas no mecanismo de varredura. Para isso, variou-se a dosagem de sulfato de alumínio entre 30 e 60 mg/l e o pH de coagulação entre 5,90 e 8,60.

Os resultados obtidos confirmou a hipótese de que o aumento da turbidez proporciona uma queda do valor de dosagem ótima de sulfato de alumínio quando em presença de valores de cor verdadeira elevados, assim como observado para a Água Tipo V quando comparada com a Água Tipo II.

O ponto ótimo de coagulação é dado a seguir:

. mecanismo de varredura:

$$\begin{cases} \text{dosagem de sulfato de alumínio: } 50 \text{ mg/l;} \\ \text{pH de coagulação: } 6,80. \end{cases}$$

5.4 - Otimização dos Parâmetros de Mistura Rápida

O estudo de otimização de parâmetros de mistura rápida ficou grandemente prejudicado devido às características do aparelho de floculação utilizado, que impossibilitou a obtenção de gradientes de velocidade superiores a 1200 s^{-1} , devido às limitações da rotação dos agitadores e à entrada de ar no reator para altas velocidades, inviabilizando a determinação do parâmetro G .

Assim mesmo, foram pesquisados os gradientes de velocidade de 500, 900 e 1200 s^{-1} e tempos de mistura rápida desde 1 até 90 segundos, registrados nos ensaios nº 48 a 53 (Apêndice B), 64 a 68 (Apêndice C), 51 e 52 (Apêndice D), 36 e 37 (Apêndice E), 34 e 35 (Apêndice F), respectivamente para as Águas Tipo I, II, III, IV e V.

De uma maneira geral, o uso de gradientes de velocidade na faixa de valores investigada não sensibilizou mudanças de eficiências que pudessem levar a uma conclusão objetiva. Quanto aos períodos de mistura rápida, verificou-se que o uso de valores acima de 10 segundos prejudicou sensivelmente os resultados, principalmente quando a operação de coagulação deu-se pelo mecanismo de varredura.

Dá-se, a seguir, os melhores resultados obtidos dessa investigação:

. Água Tipo I

$$\begin{cases} \text{mecanismo de adsorção-neutralização} \\ \text{mecanismo de varredura} \end{cases} \begin{cases} G = 500 \text{ s}^{-1} \\ T = 5\text{s} \\ G = 500 \text{ s}^{-1} \\ T = 2\text{s} \end{cases}$$

. Água Tipo II

$$\begin{cases} \text{mecanismo de adsorção-neutralização} \end{cases} \begin{cases} G = 500 \text{ s}^{-1} \\ T = 5\text{s} \end{cases}$$

- . Água Tipo VI: Figuras 5.56 a 5.59
Apêndice G, ensaios nº 09 a 15
- . Água Tipo VII: Figuras 5.61 a 5.69
Apêndice H, ensaios nº 15 a 23
- . Água Tipo VIII: Figuras 5.71 a 5.78
Apêndice I, ensaios nº 11 a 19
- . Água Tipo IX: Figuras 5.80 a 5.83
Apêndice J, ensaios nº 11 a 15
- . Água Tipo X: Figuras 5.85 a 5.88
Apêndice K, ensaios nº 09 a 13

Os ensaios foram realizados de forma que, para cada período de floculação investigado, cada reator fosse submetido a gradientes de velocidades diferentes, crescentes, de modo que houvesse a obtenção de um ponto mínimo de turbidez e/ou cor aparente residual do sobrenadante (caracterizando o gradiente de velocidade ótimo G^* para aquele período de floculação). As coletas de sobrenadante foram realizadas após 5 ou 10 minutos de sedimentação, dado este, que dependeu das características dos flocos formados para cada tipo de água e mecanismo de coagulação. Para flocos com altas velocidades de sedimentação (características de águas com grande concentração de partículas coloidais e/ou quando coaguladas no mecanismo de varredura) escolheu-se o período de sedimentação menor de modo que as eficiências de remoção de turbidez e/ou cor aparente fossem mais acentuadas para cada período de floculação.

Os resultados foram plotados em curvas onde a porcentagem de turbidez e/ou cor aparente remanescente é função do gradiente de velocidade para cada período de floculação.

Os gradientes de velocidade ótimos foram plotadas em função dos respectivos períodos de floculação em papel bilogarítmico, conforme metodologia proposta por ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (04). Segundo estes pesquisadores, este tipo de curva pode ser ajustado por uma reta descrita por uma equação do tipo:

$$(G^*)^n \cdot T = K \dots\dots\dots (5.1)$$

onde: G^* : gradiente de velocidade ótimo; T : período de floculação; n e K são constantes que dependem da dosagem de coagulante, características dos colóides e pH de coagulação.

Observa-se, desta equação, que quando o período de floculação tende para valores elevados, o valor de G^* tende para zero, o que não foi verificado no presente estudo. A análise da Figura 5.7, demonstra que, quando aumentou-se o período de floculação, o valor G^* decrescia para um valor mínimo, abaixo do qual, as eficiências de remoção eram prejudicadas (ver Figuras 5.5 e 5.6). Isto foi verificado para ambos os mecanismos de coagulação em todos os tipos de água investigados. Desta forma, conclui-se que, para o tipo de água em estudo existe um gradiente de velocidade mínimo (G'), abaixo do qual não são caracterizadas as condições ótimas de floculação para um dado período de floculação.

Propõe-se, com base no verificado, uma nova equação representativa para os parâmetros ótimos de floculação, dada a seguir:

$$(G^* - G')^n \cdot T = K \quad \dots\dots\dots (5.2)$$

No início, propôs-se a determinação gráfica do parâmetro G' , através de curvas do tipo representado na Figura 5.7 (Água Tipo I). Ao realizar-se os ensaios para a Água Tipo II, verificou-se grande dificuldade na determinação do parâmetro G' (ver Figura 5.17).

Partiu-se, então, para uma determinação analítica baseada na construção de curvas onde são plotados os valores ótimos dos gradientes de velocidade em função da relação inversa dos períodos de floculação elevadas por um expoente k $[(1/T)^k]$ (ver Figura 5.8). A determinação do valor de k foi feita com o auxílio de uma calculadora programável (HP-15-C), através de método iterativo de forma a obter-se o melhor ajuste possível da equação 5.3, dada a seguir:

Da equação 5.2, pode-se efetuar:

$$\begin{aligned} (G^* - G')^n \cdot T &= K \\ (G^* - G')^n &= (1/T) \cdot K \\ (G^* - G') &= (1/T)^{1/n} \cdot K^{1/n} \quad (\text{se fizermos } 1/n = k) \\ (G^* - G') &= (1/T)^k \cdot K^k \\ G^* &= K' (1/T)^k + G' \quad (\text{onde } K' = K^k) \quad \dots\dots\dots (5.3) \end{aligned}$$

A equação 5.3 representa uma reta se plotarmos G^* contra $(1/T)^k$ e, cada valor de k , obtem-se os valores de K' e G' , pelo método dos mínimos quadrados (m.m.q.) e seu respectivo coeficiente de correlação (r). A indefinição do problema resolve-se tomando-se o valor de k que maximiza o valor do coeficiente de correlação, ajustando-se da melhor forma possí-

vel os dados experimentais como a equação proposta.

A título de comparação entre o modelo proposto e o de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN, são traçadas as retas representativas das equações 5.3 e 5.1 e seus respectivos coeficientes de correlação r .

São dadas, no Quadro 5.2, as equações ajustadas pelo modelo proposto e pelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN, para cada tipo de água investigado nas condições ótimas dos mecanismos de coagulação por adsorção-neutralização e varredura, determinadas anteriormente:

Quadro 5.2 - Equações de ajuste dos parâmetros ótimos de floculação.

Água Tipo	Mecanismo de Adsorção-neutralização
	Modelo Proposto Modelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN
I	$(G^* - 7,9) = 292,10 (T)^{-1,6657} ; r = -0,9997$ $G^* = 85,02 (T)^{-0,6198} ; r = -0,9067$
II	$(G^* - 5,2) = 264,15 (T)^{-1,0116} ; r = -0,9956$ $G^* = 136,74 (T)^{-0,6474} ; r = -0,9754$
III	----- -----
IV	$(G^* - 25,6) = 281,38 (T)^{-0,990} ; r = -0,9958$ $G^* = 93,372 (T)^{-0,2787} ; r = -0,9884$
V	$(G^* - 18,5) = 756,69 (T)^{-1,75} ; r = -0,9969$ $G^* = 110,163 (T)^{-0,4791} ; r = -0,9361$
VI	----- -----
VII	$(G^* - 47,2) = 10,833 (T)^{-1,89} ; r = 0,99998$ -----
VIII	$(G^* - 19,1) = 5132 (T)^{-1,83} ; r = -0,9985$ -----

continuação do Quadro 5.2

Água Tipo	Mecanismo de Adsorção-Neutralização
	Modelo Proposto Modelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN
IX	----- -----
X	----- -----
Água Tipo	Mecanismo de Varredura
	Modelo Proposto Modelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN
I	$(G^* - 11,5) = 309,98 (T)^{-1,8940} ; \kappa = 0,9999$ $G^* = 81,36 (T)^{-0,5591} ; \kappa = -0,8843$
II	$(G^* - 2,8) = 95,90 (T)^{-1,0661} ; \kappa = -0,9882$ $G^* = 80,56 (T)^{-0,8146} ; \kappa = -0,9726$
III	$(G^* - 14,9) = 1699,9 (T)^{-1,731} ; \kappa = -0,9990$ $G^* = 332,905 (T)^{-0,81052} ; \kappa = -0,9669$
IV	$(G^* - 2,5) = 152,0 (T)^{-0,505} ; \kappa = -0,9954$ $G^* = 147,903 (T)^{-0,4704} ; \kappa = -0,9920$
V	$(G^* - 13,1) = 157,98 (T)^{-1,42} ; \kappa = 0,9910$ $G^* = 65,190 (T)^{-0,4617} ; \kappa = -0,9700$
VI	$(G^* - 10,3) = 252,01 (T)^{-0,89} ; \kappa = -0,9930$ -----
VII	$(G^* - 13,7) = 1299 (T)^{-2,01} ; \kappa = 0,9955$ $G^* = 156,4 (T)^{-0,673} ; \kappa = -0,9610$

continuação do Quadro 5.2

Água Tipo	Mecanismo de Varredura
	Modelo Proposto Modelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN
VIII	$(G \pm 16,2) = 150,5 (T)^{-0,98} ; r = -0,9914$ -----
IX	$(G^* - 16,7) = 237,51 (T)^{-1,22} ; r = -0,9994$ -----
X	$(G^* - 7,21) = 45,21 (T)^{-0,46} ; r = -0,9870$ -----

Pelos dados obtidos, observa-se que para cada período de floculação, corresponde um único valor de gradiente de velocidade que maximiza as características de sedimentabilidade dos flocos.

Assim como observado por ARGAMAN & KAUFMAN (08), os dados obtidos comprovam que o aumento indefinido do período de floculação permite aumentos contínuos nas eficiências de remoção de cor aparente e/ou turbidez por sedimentação, desde que se opere em seu respectivo gradiente de velocidade ótimo (que para valores altos de T, aproxima-se assintoticamente de G'; fato este, não caracterizado na equação proposta de ARGAMAN & KAUFMAN, apresentada no texto sob os números de 3.45 e 3.46, respectivamente, para um e "m" reatores dispostos em série).

Devido a esse fato, a escolha do período de floculação torna-se um problema relacionado ao custo e a eficiência do tratamento desejada.

No presente estudo, traçam-se as curvas correspondentes aos valores de turbidez ou cor aparente residual mínima correspondente a cada período de floculação e verificou-se bons ajustes entre os resultados e a equação matemática dada a seguir:

$$y = a T^b \dots\dots\dots (5.4)$$

onde: $\left\{ \begin{array}{l} y: \text{turbidez ou cor aparente residual mínima (\%)}; \end{array} \right.$

$$\left\{ \begin{array}{l} T : \text{período de floculação (min.)}; \\ a \text{ e } b : \text{constantes a determinar.} \end{array} \right.$$

A equação 5.4 pode ser linearizada aplicando-se o logaritmo de ambos os lados:

$$\log(Y) = \log(a) + b \cdot \log(T) \dots\dots\dots (5.5)$$

Utilizando-se o m.m.q., obtêm-se os valores das constantes a e b , permitindo o traçado das curvas executadas.

São dadas no Quadro 5.3 as equações para as Águas investigadas para cada mecanismo de coagulação, os períodos de floculação escolhidos e seus respectivos gradientes de velocidade ótimos, calculados pelo modelo proposto cujas equações foram apresentadas no Quadro 5.2 .

Quadro 5.3 - Equações de ajuste dos valores de turbidez ou cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Seleção de parâmetros ótimos de floculação.

Água Tipo	Equação para o Mecanismo de Adsorção- Neutralização	T (min.)	G* (s ⁻¹)
I	$(T_f/T_i) \times 100 = 235,32 (T)^{-0,88479} ; r = -0,98$	30	9
II	$(C_f/C_i) \times 100 = 378,02 (T)^{-0,6736} ; r = -0,97$	70	8,8
III	-----	--	-
IV	$(C_f/C_i) \times 100 = 748,5 (T)^{-1,1460} ; r = -0,99$	45	32
V	$(C_f/C_i) \times 100 = 68,35 (T)^{-0,9889} ; r = -0,99$	40	20
VI	-----	--	-
VII	$(C_f/C_i) \times 100 = 165,32 (T)^{-0,477} ; r = -0,99$	§	§
VIII	$(C_f/C_i) \times 100 = 422,46 (T)^{-0,776} ; r = -0,94$	§	§
IX	-----	--	-
X	-----	--	-

continuação do Quadro 5.3

Água Tipo	Equação para o Mecanismo de Varredura	T (mín.)	G* (s ⁻¹)
I	$(T_f/T_i) \times 100 = 142,55 (T)^{-1,23036} ; \kappa = -0,99$	20	13
II	$(C_f/C_i) \times 100 = 78,70 (T)^{-0,8092} ; \kappa = -0,9650$	30	5,4
III	$(T_f/T_i) \times 100 = 648,5 (T)^{-1,1646} ; \kappa = -0,973$	45	17
IV	$(C_f/C_i) \times 100 = 27,57 (T)^{-1,0277} ; \kappa = -0,988$	20	36
V	$(C_f/C_i) \times 100 = 7,02 (T)^{-0,6608} ; \kappa = -0,959$	25	15
VI	$(T_f/T_i) \times 100 = 17,74 (T)^{-0,8794} ; \kappa = -0,964$	§	§
VII	$(C_f/C_i) \times 100 = 109,0 (T)^{-1,045} ; \kappa = -0,983$	§	§
VIII	$(C_f/C_i) \times 100 = 148,83 (T)^{-0,855} ; \kappa = -0,932$	§	§
IX	$(C_f/C_i) \times 100 = 127,38 (T)^{-0,9630} ; \kappa = -0,978$	§	§
X	$(T_f/T_i) \times 100 = 8886 (T)^{-0,4441} ; \kappa = -0,076$	§	§

(§) valores não determinados devido a suas não necessidades para continuidade do estudo.

É interessante observar que a coagulação no mecanismo de adsorção-neutralização requer períodos de floculação muito superiores aos necessários para o mecanismo de varredura. Tal fato pode ser explicado pela teoria de VON SMOLUCHOWSKI que equaciona a taxa de colisão entre as partículas como proporcional ao número destas. Como no mecanismo de adsorção-neutralização as espécies de alumínio encontram-se predominantemente na forma solúvel, o número de colóides presentes é inferior ao ocorrido no mecanismo de varredura, daí a necessidade de maiores períodos de floculação.

Outro fator relevante, consiste na ocorrência de baixos valores de gradientes de velocidade ótimos em ambos os mecanismos de coagulação (exceto para a Água Tipo IV), comparado com os normalmente recomendados para a operação de ETAs.

5.6. Influência da Concentração da Solução de Estoque do Coagulante

Os resultados da investigação da possível influência da concen

tração da solução de estoque de sulfato de alumínio sobre as etapas de cogulação, floculação e sedimentação das águas investigadas foram executados somente para as Águas Tipo I a V e apresentados da seguinte forma:

- .Água Tipo I : Figuras 5.12 e 5.13;
 Apêndice B, ensaios nº 71 a 74.
- .Água Tipo II: Figuras 5.21 e 5.22
 Apêndice C, ensaios nº 93 a 96
- .Água Tipo III : Figura 5.32
 Apêndice D, ensaios nº 62 e 63
- .Água Tipo IV : Figura 5.42 e 5.43
 Apêndice E, ensaios nº 53 e 54
- .Água Tipo V : Figuras 5.53 e 5.54
 Apêndice F, ensaios nº 52 e 53

A análise das Figuras mencionadas permite observar a relativa homogeneidade dos resultados com o uso de diferentes concentrações de soluções de estoque de sulfato de alumínio, evidenciando sua não influência sobre as características de sedimentabilidade dos flocos na faixa de valores estudada.

5.7. Figuras dos Resultados Experimentais Obtidos

Apresentam-se, a seguir as figuras correspondentes aos ensaíos realizados para todos os tipos de águas (I a X).

A numeração das páginas obedece o mesmo número das figuras de modo a facilitar a consulta durante a leitura do texto do item 5.

Água Tipo I.....	Figuras 5.1 a 5.13
Água Tipo II.....	Figuras 5.13 a 5.22
Água Tipo III.....	Figuras 5.23 a 5.32
Água Tipo IV.....	Figuras 5.33 a 5.43
Água Tipo V.....	Figuras 5.44 a 5.54
Água Tipo VI.....	Figuras 5.55 a 5.59
Água Tipo VII.....	Figuras 5.60 a 5.69
Água Tipo VIII.....	Figuras 5.70 a 5.78
Água Tipo IX.....	Figuras 5.79 a 5.83
Água Tipo X.....	Figuras 5.84 a 5.88

Figura 5.2 - Diagrama da mobilidade eletroforética em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante para a Água Tipo I.

. turbidez inicial : 200 FTU;

. cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l.

Figura 5.3 - Curvas de variação da mobilidade eletroforética e turbidez residual em função da dosagem de sulfato de alumínio para um valor de pH do sobrenadante i gual a 4,65. Água Tipo I.

.turbidez inicial: 200 FTU;

.cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l.

Figura 5.4 - Curvas de variação da mobilidade eletroforética e turbidez residual em função do pH do sobrenadante para uma dosagem de sulfato de alumínio igual a 12 mg/l. Água Tipo I.

.turbidez inicial: 200 FTU;

.cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l.

Figura 5.5 - Curvas de variação da turbidez residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo I. Mecanismo de adsorção e neutralização.
 . turbidez inicial : 200 FTU; . cor verdadeira inicial : 5^{mg} Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio : 10 mg/l; . pH do sobrenadante : 4,8; . período de sedimentação : 5 min.

Figura 5.6 - Curvas de variação da turbidez residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo I. Mecanismo de varredura.
 . turbidez inicial : 200 FTU; . cor verdadeira inicial : 5 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio : 60 mg/l; . pH do sobrenadante : 6,55; . período de sedimentação: 5 min.

Figura 5.7 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função do período de floculação em papel bilogarítmico. Mecanismos de adsorção - neutralização e varredura. Água Tipo I. . turbidez inicial : 200 FTU; . cor verdadeira inicial : 5 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação : 5 mín.

Figura 5.8 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo I, onde T é o período de floculação.

. turbidez inicial : 200 FTU; . cor verdadeira inicial : 5 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação : 5 min.; dosagens de sulfato de alumínio e pH de coagulação: mecanismo de adsorção-neutralização: 10 mg/l e 4,8 - mecanismo de varredura: 60 mg/l e 6,55.

Figura 5.9 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função do período de floculação em papel bilogarítmico. Modelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (04). Água Tipo 1.
 . turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 5 min.; . dosagens de sulfato de alumínio e pH de coagulação: mecanismo de adsorção - neutralização: 10 mg/l e 4,8 - mecanismo de varredura: 60 mg/l e 6,55.

Figura 5.10 - Curvas de variação do gradiente de velocidade $(G^* - G')$ em função do período de floculação. Água Tipo I. Modelo proposto.

. turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 5 min.; . doses de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização: 10 mg/l e 4,8 - mecanismo de varredura: 60 mg/l e 6,55.

Figura 5.11 - Curvas de variação da turbidez residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo I.

. turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 5 min.; . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização: 10 mg/l e 4,8 - mecanismo de varredura: 60 mg/l e 6,55.

Figura 5.12 - Variação da percentagem da turbidez inicial que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo I. Mecanismo de adsorção-neutralização.

. turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l; . pH do sobrenadante: 4,8.

Figura 5.13 - Variação da porcentagem da turbidez inicial que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo I. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 60 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,55.

Figura 5.14 - Diagrama de coagulação para a Água Tipo II - Percentagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.
 . turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l.

Figura 5.15 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo II. Mecanismo de adsorção-neutralização. . turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 20 mg/l; . pH do sobrenadante: 4,4; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.16 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo II. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente i nicial: 131,9 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 140 mg/l; . pH do sobrena d ante: 6,15; . período de sedimentação: 5 min.

Figura 5.17 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função do período de floculação em papel bilogarítmico. Modelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (04). Água Tipo II. . turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min. (adsorção-neutralização) - 5 min. (varredura); . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização: 20 mg/l e 4,4 - mecanismo de varredura: 140 mg/l e 6,15.

Figura 5.18 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo II, onde T é o período de floculação.

. turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min. (adsorção-neutralização) - 5 min. (varredura); . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização: 20 mg/l e 4,4 - mecanismo de varredura: 140 mg/l e 6,15.

Figura 5.19 - Curvas de variação do gradiente de velocidade $(G^* - G')$ em função do período de floculação. Água Tipo II. Modelo proposto.

. turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min. (adsorção-neutralização) - 5 min. (varredura); . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização: 20 mg/l e 4,4 - mecanismo de varredura: 140 mg/l e 6,15.

Figura 5.20 - Curvas de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo II.

. turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min. (adsorção-neutralização)-5 min. (varredura); . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização: 20 mg/l e 4,4 - mecanismo de varredura: 140 mg/l e 6,15.

Figura 5.21 - Variação da percentagem da cor aparente inicial que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo II. Mecanismo de adsorção-neutralização.

. turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 20 mg/l; . pH do sobrenadante: 4,4.

Figura 5.22 - Variação da percentagem da cor aparente inicial que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo II. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 131,9 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 140 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,15.

Figura 5.23 - Diagrama de coagulação para a Água Tipo III - Percentagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.

. turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial : 33,7 mg Pt-Co/l.

Figura 5.24 - Diagrama de coagulação para a Água Tipo III - Percentagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do filtrado (filtração em papel WATMAN 40) . turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial : 33,7 mg Pt-Co/l.

Figura 5.25 - Curvas de variação da turbidez residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo III. Mecanismo de varredura.
 . turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l; . pH do sobrenadante: 7,30; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.26 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo III. Mecanismo de varredura.
 . turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l; . pH do sobrenadante: 7,30; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.27 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função do período de floculação em papel bilogarítmico. Modelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (04). Água Tipo III. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l; . pH do sobrenadante: 7,30.

Figura 5.28 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo III, onde T é o período de floculação. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l; . pH do sobrenadante: 7,30.

Figura 5.29 - Curva de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo III. Modelo proposto. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l; . pH do sobrenadante: 7,30.

Figura 5.30 - Curva de variação da turbidez residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo III. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l; . pH do sobrenadante: 7,30.

Figura 5.31 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo III. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l; . pH do sobrenadante: 7,30.

Figura 5.32 - Variação da porcentagem da cor aparente inicial que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. A gua Tipo III. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 5 FTU; . cor verdadeira inicial: 5 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 33,7 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 17,5 mg/l; . pH do sobrenadante: 7,30.

Figura 5.33 - Diagrama de coagulação da Água Tipo IV - Percentagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.
 . turbidez inicial: 50 FTU; . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l.

Figura 5.34 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo IV. Mecanismo de adsorção-neutrlização.

. turbidez inicial: 50 FTU; . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l
 . dosagem de sulfato de alumínio: 5 mg /l; . pH do sobrenadante: 5,20; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.35 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo IV. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 50 FTU; . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l
 . dosagem de sulfato de alumínio: 35 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,70; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.36 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função do período de floculação em papel bilogarítmico. Modelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (04). Água Tipo IV. . turbidez inicial: 50 FTU; . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização: 5 mg/l e 5,20 - mecanismo de varredura: 35 mg/l e 6,70.

Figura 5.37 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo IV, onde T é o período de floculação. Mecanismo de adsorção-neutralização.

. turbidez inicial: 50 FTU; . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 5 mg/l; . pH do sobrenadante: 5,20.

Figura 5.38 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo IV, onde T é o período de floculação. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 50 FTU; . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 35 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,70.

Figura 5.39 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo IV. Modelo proposto.

. turbidez inicial: 50 FTU; . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização: 5 mg/l e 5,20 - mecanismo de varredura: 35 mg/l e 6,70.

Figura 5.40 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo IV. Mecanismo de adsorção- neutralização.

. turbidez inicial: 50 FTU; . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 5 mg/l; . pH do sobrenadante: 5,20.

Figura 5.41 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo IV. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 50 FTU; . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 35 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,70.

Figura 5.42 - Variação da porcentagem da cor aparente inicial que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo IV. Mecanismo de adsorção-neutralização.

. turbidez inicial: 50 FTU; . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 5 mg/l; . pH do sobrenadante : 5,20.

Figura 5.43 - Variação da porcentagem de cor aparente inicial que se sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em fun-ção da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo IV. Mecanismo de varredura.
 . turbidez inicial: 50 FTU; . cor verdadeira inicial: 20 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 340 mg Pt-Co/l;
 . dosagem de sulfato de alumínio: 35 mg/l; . pH do so-
 brenadante: 6,70.

Figura 5.44 - Diagrama de coagulação da Água Tipo V - Percentagem da cor aparente remanescente em suspensão da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.
 . turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/L; . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/L.

Figura 5.45 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo V. Mecanismo de adsorção-neutralização.

. turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l; . pH do sobrenadante: 5,25; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.46 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo V. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 60 mg/l; . pH do sobrenadante: 7,20; . período de sedimentação: 5 min.

Figura 5.47 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função do período de floculação em papel bilogarítmico. Modelo de ANDREU-VILEEGAS & LETTERMAN (04). Água Tipo V. . turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 5 min. (adsorção-neutralização) - 10 min. (varredura); . dosagens de sulfato de alumínio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neutralização: 10 mg/l e 5,25 - mecanismo de varredura: 60 mg/l e 7,20.

Figura 5.48 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo V, onde T é o período de floculação. Mecanismo de adsorção-neutralização.

. turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente i inicial: 1064 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de a lumínio: 10 mg/l; . pH do sobrenadante: 5,25.

Figura 5.49 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo V, onde T é o período de floculação; Mecanismo de varredura.
 . turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/L; . cor aparente $\bar{i}$ inicial: 1064 mg Pt-Co/L; . período de sedimentação: 5 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 60 mg/L; . pH do sobrenadante: 7,20.

Figura 5.50 - Curvas de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo V. Modelo proposto.

. turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial : 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l
 . período de sedimentação: 5 min. (adsorção-neutralização) - 10 min. (varredura); . dosagens de sulfato de alúminio e pH do sobrenadante: mecanismo de adsorção-neu|| |
| --- |
| tralização: 10 mg/l e 5,25 - mecanismo de varredura: 60 mg/l e 7,20. |

Figura 5.51 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo V. Mecanismo de adsorção-neutralização.

. turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial : 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l; . pH do sobrenadante: 5,25.

Figura 5.52 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo V. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial : 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 5 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 60 mg/l; . pH do sobrenadante: 7,20.

Figura 5.53 - Variação da porcentagem da cor aparente inicial que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo V. Mecanismo de adsorção-neutralização.
 . turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial: 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l; . pH do sobrenadante: 5,25.

Figura 5.54 - Variação da porcentagem da cor aparente inicial que sedimenta em velocidade menor que a estabelecida em função da concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio. Água Tipo V. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 200 FTU; . cor verdadeira inicial : 100 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 1064 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 60 mg/l; . pH do sobrenadante: 7,20.

Figura 5.55 - Diagrama de coagulação da Água Tipo VI . Percentagem da turbidez remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.
 . turbidez inicial: 160 FTU; . cor verdadeira inicial: 30 mg Pt-Co/l; . cor aparente i nicial: 1300 mg Pt-Co/l.

Figura 5.56 - Curvas de variação da turbidez residual em função do gradiante de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo VI. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 160 FTU; cor verdadeira inicial: 30 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 1300 mg Pt-Co/l; . do sagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l; . pH do sobrena - dante: 6,55; . período de sedimentação: 10 min.

63
49
56

Figura 5.57 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo VI, onde T é o período de floculação. mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 160 FTU; . cor verdadeira inicial: 30 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 1300 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,55.

Figura 5.58 - Curva de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo VI. Modelo proposto. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 160 FTU; . cor verdadeira inicial: 30 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 1300 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,55.

Figura 5.59 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo VI. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 160 FTU; . cor verdadeira inicial : 30 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 1300 mg Pt-Co/l ;
 . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,55.

Figura 5.60 - Diagrama de coagulação da Água Tipo VII. Percentagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.

. turbidez inicial: 8,9 FTU; cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l.

Figura 5.61 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo VII. Mecanismo de adsorção-neutralização.
 . turbidez inicial: 8,9 FTU; . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/L; . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/L; . dosagem de sulfato de alumínio: 6,0 mg/L; . pH do sobrenadante: 4,35; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.62 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo VII. Mecanismo de varredura.
 . turbidez inicial: 8,9 FTU; . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,75; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.63 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função do período de floculação em papel bilogarítmico. Modelo de ANDREU-VILLEGAS & LETTERMAN (04). Água Tiro VII. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 8,9 FTU; . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,75; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.64 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo VII, onde T é o período de floculação. Mecanismo de adsorção-neutralização.
 . turbidez inicial: 8,9 FTU; . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 6 mg/l; . pH do sobrenadante: 4,35; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.65 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo VII, onde T é o período de floculação. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 8,9 FTU; . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,75; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.66 - Curva de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo VII. Mecanismo de adsorção-neutralização. Modelo proposto.

. turbidez inicial: 8,9 FTU; . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 6 mg/l; . pH do sobrenadante: 4,35; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.67 - Curva de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo VII. Mecanismo de varredura. Modelo proposto.

. turbidez inicial: 8,9 FTU; . cor verdadeira inicial: 18,7 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,75; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.68 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo VII. Mecanismo de adsorção-neutralização.

. turbidez inicial: 8,9 FTU; . cor verdadeira inicial : 18,7 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l
 . dosagem de sulfato de alumínio: 6 mg/l; pH do sobrenadante: 4,35; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.69 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo VII. mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 8,9 FTU; . cor verdadeira inicial : 18,7 mg Pt-Co/l;
 . cor aparente inicial: 58,7 mg Pt-Co/l
 . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,75;
 . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.70 - Diagrama de coagulação da Água Tipo VIII. Percentagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.

. turbidez inicial: 6,2 FTU; . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.71 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo VIII. Mecanismo de adsorção-neutralização. . turbidez inicial: 6,2 FTU; . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l; . pH do sobrenadante: 4,50.

Figura 5.72 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo VIII. Mecanismo de varredura.
 . turbidez inicial: 6,2 FTU; . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,85.

Figura 5.73 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo VIII, onde T é o período de floculação. Mecanismo de adsorção-neutralização.
 . turbidez inicial: 6,2 FTU; . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alúminio: 10 mg/l; . pH do sobrenadante: 4,50.

Figura 5.74 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo VIII, onde T é o período de floculação. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 6,2 FTU; . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de a lúminio: 25 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,85.

Figura 5.75 - Curva de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo VIII. Mecanismo de adsorção-neutralização. Modelo proposto.

- . turbidez inicial: 6,2 FTU; . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l; . pH do sobrenadante : 4,50.

Figura 5.76 - Curva de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo VIII. Mecanismo de varredura. Modelo proposto.

. turbidez inicial: 6,2 FTU; . cor verdadeira inicial: 56,1 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,85.

Figura 5.77 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo VIII. Mecanismo de adsorção-neutralização.

. turbidez inicial: 6,2 FTU; . cor verdadeira inicial : 56,1 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l
 . dosagem de sulfato de alumínio: 10 mg/l; . pH do sobrenadante: 4,50; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.78 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo VIII. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 6,2 FTU; . cor verdadeira inicial : 56,1 mg Pt-Co/l;
 . cor aparente inicial: 83,1 mg Pt-Co/l
 . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,85;
 . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.79 - Diagrama de coagulação da Água Tipo IX. Percentagem da cor aparente remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.

. turbidez inicial: 30 FTU; . cor verdadeira inicial: 47,2 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 188,9 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.80 - Curvas de variação da cor aparente residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo IX. Mecanismo de varredura.
 . turbidez inicial: 30 FTU; . cor verdadeira inicial: 47,2 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 188,9 mg Pt-Co/l; . período de sedimentação: 10 min.; . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,40.

Figura 5.81 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo IX, onde T é o período de floculação. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 30 FTU; . cor verdadeira inicial: 47,2 mg Pt-Co/L; . cor aparente inicial: 188,9 mg Pt-Co/L; . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/L; . pH do sobrenadante: 6,40; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.82 - Curva de variação do gradiente de velocidade ($G^* - G'$) em função do período de floculação. Água Tipo IX. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 30 FTU; . cor verdadeira inicial : 47,2 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 188,9 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,40; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.83 - Curva de variação da cor aparente residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo IX. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 30 FTU; . cor verdadeira inicial : 47,2 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: 188,9 mg Pt-Co/l; . dosagem de sulfato de alumínio: 25 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,40; . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.84 - Diagrama de coagulação da Água Tipo X. Percentagem da turbidez remanescente em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH do sobrenadante.

. turbidez inicial: 300 FTU; . cor verdadeira inicial: 105,9 mg Pt-Co/L; . cor aparente inicial: valor não determinado (transmitância igual a zero); . período de sedimentação: 10 min.

Figura 5.85 - Curvas de variação da turbidez residual em função do gradiente de velocidade para vários períodos de floculação. Água Tipo X. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial : 300 FTU; . cor verdadeira inicial : 105,9 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: valor não determinado (transmitância igual a zero); . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l; pH do sobrenadante: 6,80; . período de sedimentação: 5 min.

Figura 5.86 - Curva de variação do gradiente de velocidade ótimo (G^*) em função de $(1/T)^n$ para a Água Tipo X, onde T é o período de floculação. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 300 FTU; . cor verdadeira inicial: 105,9 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: valor não determinado (transmitância igual a zero); . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l; . pH do sobrenadante: 6,80; . período de sedimentação: 5 min.

Figura 5.87 - Curva de variação do gradiente de velocidade $(G^* - G')$ em função do período de floculação. Água Tipo X. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 300 FTU; . cor verdadeira inicial: 105,9 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: valor não determinado (transmitância igual a zero); . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l; . pH do sobrenadante : 6,80; . período de sedimentação: 5 min.

Figura 5.88 - Curva de variação da turbidez residual mínima em função do período de floculação. Água Tipo X. Mecanismo de varredura.

. turbidez inicial: 300 FTU; . cor verdadeira inicial : 105,9 mg Pt-Co/l; . cor aparente inicial: valor não de terminado (transmitância igual a zero); . dosagem de sulfato de alumínio: 50 mg/l; . pH do sobrenadante : 6,80; . período de sedimentação: 5 min.

6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base no trabalho realizado, conclui-se que:

a) A construção de diagramas de coagulação segundo a metodologia proposta, constitui-se em ferramenta de grande utilidade para o projeto e operação de sistemas de tratamento de águas, evidenciando as faixas ótimas de dosagens de coagulante e pHs de coagulação que podem ser empregados de forma a minimizar os custos de operação e maximizar as eficiências do tratamento;

b) É possível a obtenção de bons resultados de coagulação para posterior floculação e sedimentação ou filtração direta em duas regiões, caracterizadas por faixas de pH de coagulação e dosagens de sulfato de alumínio bastante distintas;

c) Na região cujo mecanismo de coagulação é chamado de adsorção-neutralização, proporcionado por espécies solúveis mononucleares ou polinucleares adsorvíveis de alumínio, carregadas positivamente (AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, etc), o consumo de sulfato de alumínio é minimizado e proporcional a concentração dos colóides presentes (turbidez e/ou substâncias húmicas);

d) A dosagem ótima de sulfato de alumínio é decrescente com o aumento dos valores do pH de coagulação variando entre 4,0 e 5,0 para a coagulação no mecanismo de adsorção-neutralização e águas com turbidez e/ou substâncias húmicas.

Isto comprova a maior eficácia das espécies hidrolisadas de alumínio em comparação com o íon Al^{3+} ;

e) Para o mecanismo de adsorção-neutralização e águas conten

do turbidez e/ou substâncias húmicas, quanto maior for a concentração das partículas coloidais, maior é a amplitude de dosagens de sulfato de alumínio que podem ser empregadas e maiores as eficiências de remoção dos flocos formados por sedimentação para um dado valor de pH;

f) O uso do mecanismo de adsorção-neutralização para a coagulação de partículas causadoras de turbidez (caulinita) é otimizado quando anula-se a carga coloidal original das partículas. Apesar da não determinação da m.e. das substâncias húmicas, tal conclusão pode ser estendida às águas contendo cor verdadeira, devido às características muito similares dos diagramas de coagulação obtidos;

g) As partículas coloidais causadoras de turbidez ou cor verdadeira podem ser restabilizadas por reversão de suas cargas superficiais, provocada por um excesso de dosagem de sulfato de alumínio quando emprega-se o mecanismo de adsorção-neutralização;

h) No outro mecanismo de coagulação, conhecido como varredura e provocado pela espécie insolúvel amorfa $Al(OH)_3(s)$, caracteriza-se uma região do diagrama de coagulação onde são necessárias dosagens de sulfato de alumínio mais elevadas, porém, proporcionando a criação de flocos com melhores características de sedimentabilidade quando comparado com o mecanismo de adsorção-neutralização;

i) A região característica do mecanismo de varredura manifesta-se em amplas faixas de valores de pH e dosagens de sulfato de alumínio. O aumento da dosagem de coagulante implica num alargamento da faixa ótima de valores de pH de coagulação e, ao contrário do observado no mecanismo de adsorção-neutralização, não ocorre a possibilidade de restabilização das partículas coloidais causadoras de cor verdadeira e/ou turbidez por uma super-dose de coagulante mantendo-se fixo o valor do pH de coagulação;

j) Os extremos laterais da região do mecanismo de varredura para os diagramas de coagulação executados, são, pela esquerda, uma região onde ocorre a restabilização das partículas coloidais devido à ação das espécies adsorvíveis de alumínio, e pela direita, uma região de

inalteração da estabilidade dos colóides, devido a predominância da espécie $\text{Al}(\text{OH})_4^-$;

K) A otimização de dosagens de sulfato de alumínio e valores de pH de coagulação no mecanismo de varredura não é obrigatoriamente acompanhada da anulação da m.e. das partículas presentes, podendo haverem partículas com cargas superficiais diversificadas, e inclusive com cargas contrárias;

L) A coagulação de águas contendo turbidez e/ou substâncias húmicas pelo mecanismo de varredura apresenta uma relação não estequiométrica entre a concentração de partículas coloidais e a dosagem de coagulante. Detectou-se que o aumento da concentração de substâncias húmicas não obrigatoriamente é acompanhado do aumento da dosagem ótima de sulfato de alumínio, desde que exista uma concentração mínima de partículas causadoras de turbidez (superiores a 5 FTU). Águas contendo substâncias húmicas, cujos valores de cor verdadeira sejam superiores a 20 mg Pt-Co/l, podem ser tratadas com maior facilidade e até em dosagens ótimas de sulfato de alumínio inferiores, caso eleve-se o teor de partículas causadoras de turbidez na água bruta;

m) O pH ótimo de coagulação de águas contendo altos teores de substâncias húmicas e baixos teores de turbidez manifesta-se em valores menores que para as águas com altos teores de turbidez e baixos teores de substâncias húmicas, para ambos os mecanismos de coagulação;

n) O pH de ambos os mecanismos de coagulação de águas contendo substâncias húmicas e partículas causadoras de turbidez, manifesta-se em valores superiores que os obtidos para águas contendo somente um ou outro tipo de partículas coloidais;

o) As operações de filtração direta devem ser executadas com o emprego do mecanismo de adsorção-neutralização, na região denominada por "corona" (02), caracterizada entre valores de pH variando entre 5,5 e 7,0;

p) A variação do gradiente de velocidade para a mistura rápida entre valores de 500 e 1200 s^{-1} teve pouca influência sobre os resultados, porém, o período de agitação não deve se estender por valores superiores a 10 segundos, principalmente quando a operação de coagulação dá-se pelo mecanismo de varredura;

q) Existe um gradiente de velocidade mínimo (G'), que quando aplicado à água em processo de floculação, implica numa melhoria contínua de qualidade do sobrenadante com o aumento indefinido do período de floculação. Isto foi verificado para todos os tipos de águas investigados, quando coaguladas nos mecanismos de adsorção-neutralização ou varredura;

r) O modelo proposto pela equação $(G^* - G')^n \cdot T = K$ apresenta um melhor ajuste matemático aos dados experimentais de floculação que o modelo até então utilizado $(G^*)^n \cdot T = K$, proposto por ANDREU - VILLEGAS & LETTERMAN (04);

s) A operação de coagulação no mecanismo de varredura requer um período de floculação significativamente inferior que o necessário para a obtenção de uma mesma eficiência de remoção de turbidez e/ou cor aparente por sedimentação quando emprega-se o mecanismo de adsorção-neutralização;

t) Para cada período de floculação (T) existe um único gradiente de velocidade ótimo (G^*), que maximiza a remoção de turbidez e/ou cor aparente por sedimentação e quando T tende para o infinito, G^* tende para G' ;

u) Na faixa de valores investigados, a concentração da solução de estoque de sulfato de alumínio não exerceu influência significativa sobre as características de sedimentabilidade dos flocos para todos os tipos de água e mecanismos de coagulação utilizados neste estudo;

RECOMENDAÇÕES:

a) Recomenda-se o emprego da metodologia utilizada na investigação experimental realizada, para a determinação de parâmetros ótimos

de coagulação e floculação de águas para abastecimento público;

b) Recomenda-se a realização de estudos mais abrangentes para a determinação das condições ótimas de coagulação e floculação de águas tratadas por meio da filtração direta;

c) Recomenda-se a utilização dos parâmetros aqui obtidos para águas com características similares às investigadas quando da impossibilidade do levantamento experimental de seus parâmetros específicos;

d) Recomenda-se o estudo da influência do uso de polieletrólitos e polímeros naturais como auxiliares de coagulação sobre os diagramas de coagulação e parâmetros ótimos de floculação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (01) ALAERTS, G. & VAN HAUTE, A. "Stability of Colloid Types and Optimal Dosing in Water Flocculation". In: PAWLOWSKI, L., Physicochemical Methods For Water and Wastewater Treatment . Ed. Elsevier, 1982 p. 12 - 29.
- (02) AMIRTHARAJAH, A. "The Use of Chemicals For Coagulation", Trabalho não publicado, fornecido pessoalmente ao Prof. Dr. LUIZ DI BERNARDO em 1988.
- (03) AMIRTHARAJAH, A. & MILLS, K. M. "Rapid-Mix Design For Mechanisms of Alum Coagulation". J. AWWA, Denver, Colorado, 74 (4): 210 -216, Apr. 1982.
- (04) ANDREW - VILLEGAS, R. & LETTRMAN, R. D. "Optmizing Flocculator Power Input". J. Environmental Eng. Div. ASCE, 102: 251 - 263, Apr. 1976:
- (05) APHA, AWWA, WPCF - "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater". 16. ed. Washington, 1985, 1268 p.
- (06) ARAUJO, R. A. "Emprego da Coagulação - Flocculação na Remoção de Substâncias Húmicas (Cor) de Águas para Abastecimento". São Carlos, 1985 272 p. Dissert. (mestr. hidr. san.)- Escola de Eng. de S. Carlos - Universidade de São Paulo.
- (07) ARGAMAN, Y. A. "Pilot-Plant Studies of Flocculation". J. AWWA, Denver, Colorado, 63 : 775 - 777, 1971.
- (08) ARGAMAN, Y. A. & KAUFMAN, W. J. "Turbulence and Flocculation". Journal of Sanitary Engineering Division, ASCE, SA2, vol. 92, 233-241, Apr. 1970.
- (09) BARCOCK, D. B. & SINGER, P. C. "Chlorination and Coagulation of Humic and Fulvic Acids". J. AWWA, Denver, Colorado, 71 (3): 149-152, Mar., 1979.
- (10) BENEFIEL, L. D. et alii "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment". PRENTICE - HALL, INC., New Jersey, 1982.

- (11) BLACK, A. P., "Electrokinetic Characteristics of Hydrous Oxides of Aluminum and Iron" In: *Principles and Applications of Water Chemistry*, John Wiley & Sons Inc. 1967.
- (12) BLACK, A. P., "Basic Mechanisms of Coagulation" *J. AWWA*, Denver, Colorado, p. 492 - 504, Apr. 1960.
- (13) BLACK, A. P. & CHEN, C. "Electrokinetic Behavior of Aluminum Species in Dilute Dispersed Kaolinite Systems", *J. AWWA*, : 1173-1183, Sep., 1967.
- (14) BLACK, A. P. & CHEN, C. "electrophoretic Studies of Coagulation and Flocculation of River Suspensions With Aluminum Sulfate", *J. AWWA*, 354-362, Mar., 1965.
- (15) BLACK, A. P. & CHRISTMAN, R. F. "Chemical Characteristics of Fulvic Acids" *J. AWWA*. 55 (7): 897-912, Jul., 1963.
- (16) BLACK, A. P. & CHRISTMAN, R. F. "Characteristics of Colored Surface Waters". *J. AWWA*, Denver, Colorado, 55 (6) : 753-770, Jun., 1963.
- (17) BLACK, A. P. & HANNAH, S. A. "Electrophoretic Studies of Turbidity Removal by Coagulation with Aluminum Sulfate". *J. AWWA*, Denver, Colorado, 53 (4): 439-451, Apr., 1961.
- (18) BLACK, A. P. & WILLEMS, D. G. "Electrophoretic Studies of Coagulation for Removal of Organic Color" *J. AWWA*, 53 (5): 589-604, May, 1961.
- (19) BLACK, A. P. et alii - "Stoichiometry of the Coagulation of Color Causing Compounds With Ferric Sulfate". *J. AWWA*, 55 (7), 897 - 912 jul. 1963.
- (20) CAMP, Thomas R. & STEIN, P.C. - "Velocity Gradients and Internal Work in Fluid Motion", *Journal of the Boston Society of Civil Engineers*, vol. 30, nº4, pp. 219 - 237. Oct. , 1943.
- (21) CAMPOS, José Roberto - "Emprego de Amido de Batata como Auxiliar de Floculação de Águas para Abastecimento". São Carlos, 1980. 179 p. Tese (Dout. hidr. san.) - Escola de Eng. de São Carlos - Univ. São Paulo.
- (22) CARRION, José M. Peréz VARGAS, Lidia Canepa de - "Procesos Unitarios - Laboratorio/Floculación". In: OPS/EHP/CEPIS, *Programa Regional OPS/EHP/CEPIS de mejoramiento de calidad de aguas para consumo humano*. 1981.
- (23) CEPIS " Evaluacion de Plantas de Tratamiento de Agua", Tomo I, Lima, Dic. 1984.

- (24) CEPIS. Teoria, Diseño y Control de los Procesos de Clarificación del Agua. Lima, Peru. 1973. 558p.
- (25) CHRISTMAN, R. F. & GHASSEMI, M. - "Chemical Nature of Organic Coloe in Mater". J.AWWA, Denver, Colorado, 58 (6): 723 - 741, June, 1966.
- (26) COMMITTEE REPORT - "Organics Removal by Coagulation: A review and re search needs". J.AWWA, Denver, Colorado, 71 (10): 588-603, Oct. 1979.
- (27) DEMPSEY, Brian A. et alii - "Polyaluminum Chloride and Alum Coagulation of Clay - Fluvic Acid Suspensions". J.AWWA, Denver, Colorado. 77 (3): 74 - 80, Mar., 1985.
- (28) DHARMARAJAH, A. H. - "Direct Filtration of Humic substan ces With Alum and Polmer". Ames, 1979. 144p. Thesis (Master) - Iowa University.
- (29) DI BERNARDO, L. - "Tratamento de Águas de Abastecimento de Cor eleva da". Revista DAE, São Paulo, nº 133, 61 -65, jun, 1983.
- (30) EDWARDS, Gerald A. & AMIRTHARAJAH, A. - "Removing Color Caused by Humic Acids". J.AWWA, Denver, Colorado, 77 (3): 50 - 57, Mar., 1985.
- (31) EDZWALD, J.K. et alii - "Polymer Coagulation of Humic Acid Waters". J. Environmental Engineering Division, 103 (EE6): 989 -1000, Dec 1977.
- (32) FIESSINGER, François. - "Coagulation and Flocculation " Part I Coagu lation. Société Lyonnaise des Eaux et de L'Eclairage, Paris, 1978.
- (33) GREGORY, J. "Flocculation by Inorganic Salts In: The Scientific Basis of Flocculation Sijthoff and Noordhoff, The Netherlands" 1978.
- (34) GREGORY, J. "Effects of Polymers on Colloid Stability In: The Scienti fic Basis of Flocculation Sijthoff and Noordhoff, The Netherlands", 1978.
- (35) GRIFFITH, J. David & WILLIAMS, Robert G. - "Applicatin of jar- test Analysis at Phoenix, Ariz". J.AWWA, Denver, Colorado, 64 (12): 825 - 830, Dec., 1972.
- X (36) GUIMARÃES, A. F. "Estudo da Coagulação - Floculação de Água com Turbí dez ou Cor Elevada" Diss. de Mestr. da EESC, em 1987 - Universidade de São Paulo.
- (37) GUPTA, V. S. et alii "Zeta Potencial Control for Alum Coagulation" J AWWA, Denver, Colorado, 67 (1): 21 - 23, Jan., 1975.
- (38) HALL, E. S. & PACKHAM, R. F. "Coagulation of Organic Color with Hydro lyzing Coagulants" J. AWWA, Denver, Colorado, 57 (9): 1149 - 1165, sep tember, 1965.

- (39) HARRIS, Howard S. et alii - "Orthokinetic Flocculation in Water Purification". Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE, SA 6, vol. 92, 95 - 111, Dec., 1966.
- (40) HUDSON, H.E. Jr. - "Physical Aspects of Flocculation". J.AWWA, Denver, Colorado, 57 (7): 885 - 892, Jul. 1965.
- (41) HUDSON, H. E. Jr. - "Evaluation of Plant Operating and Jar - Test Data". J.AWWA, Denver, Colorado, 65 (5): 368 - 375, May., 1973.
- (42) HUDSON, H.E.Jr. - "Water Clarification Processes Practical Design and Evaluation". Litton Company International Publishing, Inc., 1981.
- (43) HUDSON, H. E. Jr. "Water Clarification Processes - Practical Design and Evaluation". - cap. 3 e 4 by Litton Company International Publishing, Inc., 1981
- (44) HUDSON, H. E. Jr. & Singley, J.E. - "Upgrading Existing Water Treatment Plants - Jar - Testing and Utilization of Jar - Test Data AWWA Annual Conference, Boston, Ma (USA), June 1974.
- (45) JEFFCOAT, W. Blake & SINGLEY, J. Edwaed - "The Effect of Alum Concentration and Chemical - Addition Times on Coagulation". J.AWWA, Denver, Colorado, 67 (4): 177 - 181, Apr., 1975.
- (46) JIRGENSONS, B. & STRAUMANIS, M. E. - "A Short Textbook of Colloid Chemistry. 2.ed. New York, The Macmillan Company, 1962, 500 p.
- (47) KAWAMURA, Susumu - "Coagulation Considerations". J.AWWA, Denver, Colorado, 65 (6): 417 - 423, Jun., 1973.
- (48) KIM, W, et alii - "Cation-Exchange Capacity and pH en the Coagulation Process". J.AWWA, Mar., 1965.
- (49) LAI, Ruey J. et alii - "Velocity Gradient Calibration of jar -test Equipment". J.AWWA, Denver, Colorado, 67 (10): 553 - 557. Oct., 1975.
- (50) LANGELEIR, W. F. & LUDWIG, H. F. - "Mechanism of Flocculation in the Clarification of Turbid Waters". J.AWWA, 163 - 181, feb. 1949.
- (51) LANER, V. K. - "Coagulation Versus the Flocculation of Colloidal Dispersions of by High Polymers In: Principles and Applications of Water Chemistry John Wiley &ns, Inc. 1967.
- (52) LYKLEMA, J. - "Surface Chemistry of Colloidas in Connection with Stability In: The Scientific Basis of Flocculation Sijthoff and Noordhoff, the Netherlands" .
- (53) MANGRAVITE, Francis J. et alii - "Removal Humic Acid by Coagulation and Microflotation". J.AWWA, Denver, Colorado, 67 (02): 88 - 94, Feb., 1975.

- 242
- (54) MARION, S. P. & THOMAS, A. W. "Effect of Diverse Anions on the pH of Maximum Precipitation of Aluminum Hydroxide". J. Coll-Sci, 1946.
 - (55) MATIJEVIC, Egon. - "Colloid Stability and Complex Chemistry". Journal of Colloid and Interface Science. vol 43, n° 2, p. 217 - 245 - May 1973.
 - (56) MATIJEVIC, E., ABRAMSON, M. B., OTTRWILL, R. H., SCHULZ, K. F. & KERKER, M. - "Adsorption of Thorium Ions on Silver Iodide Sols". J. of Physical Chemistry, New York, 65 (10): 1724 - 1729, Oct., 1961.
 - (57) MATIJEVIC, E., ABRAMSON, M. B. SCHULZ, K. F. & KERKER, M. "Detection of Metal Ion Hydrolysis by coagulation". J. Physical Chemistry, New York, 64: 1157 - 1161, sep., 1960.
 - (58) MATIJEVIC, E., COUCH, J.P. & KERKER, M. - "Detection of Metal Ion Hydrolysis by Coagulation. IV. Zinc". J. Of Physical Chemistry, New York, 66: 111 - 114, Jan., 1962.
 - (59) MATIJEVIC, E. & JANAUER, Gilbert E. - "Coagulation and Reversal of Charge of Lyophobic Colloids by Hydrolyzed Metal Ions. II. Ferric Nitrate". J. Of Colloid and Interface Science, New York, 21 : 197 - 223, 1966.
 - (60) MATIJEVIC, E., JANAUER, G.E., & KERKER, M. - "Reversal of Charge of Lyophobic Colloids by Hydrolyzed Metal Ions I. Aluminum Nitrate". J. of Colloid Science, New York, 19: 333 - 346, 1964.
 - (61) MATIJEVIC, E., MATHAI, K.G. & KERKER, M. - "Detection of Metal Ion Hydrolysis by Coagulation. V. Zirconium". J. of Physical Chemistry, New York, 66: 1799 - 1803. Oct., 1962.
 - (62) MATIJEVIC, E., MATHAI, K. G., OTTEWILL, R. H. & KERKER, M. - Detection of Metal Ion Hydrolysis by Coagulation. III. Aluminum". J. of Physical Chemistry, New York, 65: 826 - 830, May, 1961.
 - (63) MATIJEVIC, E. & STRYKER, L. J. - "Coagulation and Reversal of Charge of Lyophobic Colloids by Hydrolyzed Metal Ions. III. Aluminum Sulfate". J. of Colloid and Interface Science, New York, 22: 68 - 77 1966.
 - (64) MATIJEVIC, E. & TEZAK, B. - "Coagulation Effects of Aluminum Nitrate and Aluminum Sulfate on Aqueous Sols of Silver Halides in statu Nascendi. Detection of Polynuclear Complex Aluminum Ions by Means of Coagulation Measurements". J. Physical Chemistry, New York. 57: 951 - 954, Dec. 1953.
 - (65) MIDWOOD, R. B. & FELBECK - "Analysis of Yellow Organic Matter from Freshwater". J. AWWA, Denver, Colorado, 60 (3): 357, Mar., 1968.

- (66) MOFFETT, J. Willian - "The Chemistry of High-Rate Water Treatment" . J.AWWA, 1255 - 1271, Nov. 1968.
- (67) MOORE, G. N. - "Interaction of Fulvic Acids and Koalinite during Coagulation, Presented at the 97 th annual conference the, American Water Works Association Anaheim, California, May 8 - 13, 1977.
- (68) NARKIS, N. & REBHUN, M. - "Stoichiometric Relationship Between Humic and Fulvic Acids and Flocculants." J.AWWA, 325 - 328 , June, 1977.
- (69) NARKS, N. & REBHUN, M. - "The Mechanism of Flocculation Process in The presence of Humic substances". J.AWWA, Denver, Colorado, 67 (2): 101 -108, Feb. 1975.
- (70) OLPHEN, V. H. "Clay Colloid Chemistry", Wiley-Interscience Publishers JOHN WILEY & SONS, 2nd edition, N. York, 1977.
- (71) O'MELIA, C. R. - "Coagulation In: Water Treatment Plant Design" Cap. 4 Ann Arbor Science Publishers, Inc. Edited by Robert L. Sanks, USA, 1979.
- (72) O'MELIA, C. R. - A paper presented at the workshop on - "Aquatic Surface Chemistry", Ermatinger, Switzerland, Jan. 22 -25, 1986; and submitted for publication in Aquatic Surface Chemistry, edited by Werner Stumm, Wiley - Interscience, New York, 1987.
- (73) PACKHAM, R. F. - "The Coagulation Process I. Effect of pH and the Nature of the Turbidity". J.Appl. Chem., 12: 556 - 564, Dec. 1962.
- (74) PACKHAM, R. F. - "The Coagulation Process II. Effect of pH on the Precipitation of aluminium Hydroxide". J.Appl. Chem., 12: 564 - 568 Dec., 1962.
- (75) PACKHAM, R. F., - "Some Studies of the Coagulation of Dispersed Clays With Hydrolyzing Salts". J.Coll.Sci., 20, 81 - 92 , 1965.
- (76) PILIPOVICH, J. B. et alii - "Electrophoretic Studies of Water Coagulation" J.AWWA, 1467 - 1482, Nov. 1958.
- (77) RIDDICK, T. M. - "Zeta Potencial and Its Application to Difficult Waters". J.AWWA, 53 (8): 1007 - 1030, 1961.
- (78) ROOK, J. J. - "Haloforms in Drinking Water" . J.AWWA, Denver, Colorado. 68 (3): 168, Mar., 1976.
- (79) SANKS, Robert L. - "Water Treatment Plant Desing". Michigan, Ann Arbor Science Publishers, Inc., c. 1979. 845p.
- (80) STENQUIST. R. J. & KAUFMAN, W. J. - "Initial Mixing in Coagulation Processes". Environmental Protection Angency, EPA , Ohio, nov. 1972.

- (81) STEVENS, A. A. et al "Chlorination of Organics in Drinking Water" J. AWWA, Denver, Colorado, 68 (11): 615, nov., 1976.
- (82) STUMM, W. "Metal Ions in Aqueous Solution" In: Principles and Applications of Water Chemistry, John Wiley & Sons, Inc. Edited by Samuel D. Faust and Joseph V. Hunter, USA, 1967.
- (83) STUMM, W. & MORGAN, J. J. "Chemical Aspects of Coagulation". J. AWWA, Denver, Colorado, 54 (8): 971 - 992, aug., 1962.
- (84) STUMM, W. & O'MELIA, C. R. "Stoichiometry of Coagulation" J. AWWA, Denver, Colorado, 60 (5): 514 - 539, May., 1968.
- (85) SULLIVAN Jr., J. H. & SINGLEY, J. E. "Reactions of Metal Ions in Dilute Aqueous Solution: Hydrolysis of Aluminum" J. AWWA, 1280-1287, nov., 1968.
- (86) TOLEDO, A. P. P. de "Comunicação Pessoal".
- (87) TOLEDO, A. P. P. de "Contribuição ao Estudo Físico-Químico de Ácido Húmico Extraído de Sedimento" São Paulo, 1973, 122p. Dissert. de Mestr. Universidade de São Paulo.
- (88) VIK, E. et alii "Removing Aquatic Humus From Norwegian Lakes" J. AWWA, Denver, Colorado, 77 (3) : 58 - 66, Mar., 1985.
- (89) WAYMAN, C. H. "Adsorption on Clay Mineral Surfaces" In: Principles and Applications of Water Chemistry, John Wiley & Sons, Inc. Edited by Samuel D. Faust and Joseph V. Hunter, USA, 1967.
- (90) WEBER, W. J. Jr. & JODELLAH, A. M. "Removing Humic Substances by Chemical Treatment and Adsorption" J. AWWA, Denver, Colorado, 77(4) : 132 - 137, Apr., 1985.
- (91) WILLIAMS, R. L. "Microelectrophoretic Studies of Coagulation With Aluminum Sulfate" J. AWWA, Denver, Colorado, 57 (6): 801 - 810, Jun., 1965.
- (92) RICHTER, C. A. "Sistemas Simplificados de Floculação" Publicação da SA NEPAR.