


**TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO, CONTENDO
ÁCIDO HÚMICO COMPLEXADO COM FERRO E MANGANÊS,
UTILIZANDO A FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO CONJUGADA
À OXIDAÇÃO QUÍMICA.**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP
EXEMPLAR REVISADO
Data de entrada no Serviço: 11 / 08 / 00
Ass.: 

Rodrigo Braga Moruzzi

DEDALUS - Acervo - EESC



31100016418

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Hidráulica e Saneamento.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marco Antonio Penalva Reali



**São Carlos
2000**

Class.	TESE ESK
Curr.	3790
Tombo	T0163/00

311 00014418

st 1098691

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

M892t

Moruzzi, Rodrigo Braga

Tratamento de água para abastecimento, contendo ácido húmico complexado com ferro e manganês, utilizando flotação por ar dissolvido conjugada à oxidação química / Rodrigo Braga Moruzzi. -- São Carlos, 2000.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2000.

Área: Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Penalva Reali.

1. Tratamento de água. 2. Flotação de água para abastecimento. 3. Remoção de ferro e manganês. 4. Oxidação química. 5. Remoção de cor. 6. Complexação de ferro. I. Título.

Na ânsia de um consumo desenfreado e de uma equivocada visão de desenvolvimento, o homem capitalista comete o maior de todos os erros da humanidade. Nega-se a existência de todos os seres que compõem o elo da vida, cujo ventre é a água.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Marco Antonio Penalva Reali, pela indispensável orientação no decorrer do trabalho.

A Eng^a Leila J. Patrizzi pelo companheirismo, apoio e disposição à realização de todos os inúmeros ensaios realizados.

Ao técnico Francisco Carlos Bergamini, pelas inúmeras montagens e mudanças realizadas no decorrer do trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Saneamento, Paulo, Cidinha e, especialmente ao Júlio por não medir esforços na colaboração e disposição no grande tempo despendido para a realização das determinações de metais.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado concedida.

À FINEP pelo suporte financeiro na aquisição de materiais de consumo.

À FAPESP pelo indispensável financiamento das obras de infra-estrutura realizadas no Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas (LATAR) onde desenvolveu-se a pesquisa.

Aos professores, pela ativa participação em minha formação.

Especialmente aos, professores:

Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel pelos inúmeros esclarecimentos e pela impecável atenção despendida;

Prof. Tit. Luiz Di Bernardo pelos indispensáveis auxílios prestados

Prof. Dr. Adalberto Perdigão Pacheco de Toledo pela enorme disposição e pelos inúmeros esclarecimentos sobre as fascinantes questões que envolvem as substâncias húmicas.

À todos os funcionários do Depto de Hidráulica e Saneamento, Pavi, Sá, Rose e especialmente ao Valdecir.

A todos os amigos e colegas que compartilharam das dificuldades e alegrias durante todo esse percurso, especialmente aos engenheiros Flávio, Hélio, Jeannete, Renata, Maira, Valmir e ao biólogo Cacá.

A Alessandra pelo carinho de todos os anos juntos e pela grande amizade, respeito e compreensão.

À minha mãe, Regina M. H. Braga, por todas as lições ao longo da vida e pela ternura e força que fazem parte de sua personalidade.

SUMÁRIO

LISTA DE QUADROS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xvi
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	7
3. REVISÃO DA LITERATURA	9
3.1 Introdução	9
3.2 Aplicação da Flotação no Tratamento de Água de Abastecimento	10
3.2.1 Influência da coagulação/floculação na flotação	15
3.3 Substâncias Húmicas	22
3.4 Ferro e Manganês em Águas de Abastecimento	32
3.4.1 Ocorrência	32
3.4.2 Complexação do ferro e manganês com a Matéria Orgânica	38
3.4.3 Problemática da presença de concentrações de ferro e manganês	44
3.4.4 Toxicidade	47
3.4.5 Formas Predominantes em Água	49
3.4.6 Oxidação e Remoção	51
3.4.7 Formação de trihalometanos	65
4. MATERIAIS E MÉTODOS	68
4.1 Considerações iniciais	68
4.2 Ensaio preliminares à oxidação química	71
4.2.1 Ensaio visando a complexação de parte das	

concentrações de ferro e manganês com o ácido húmico	71
4.3 Ensaios visando a investigação da eficiência da oxidação química com hipoclorito de sódio	73
4.4 Ensaios visando a remoção das concentrações de ferro e manganês utilizando a flotação por ar dissolvido conjugada à oxidação química	74
4.5 Instalações	81
4.5.1 Descrição da instalação	81
4.5.2 Outros equipamentos e materiais utilizados na pesquisa	84
4.5.3 Produtos químicos utilizados	85
4.6 Água de estudo	86
4.7 Ensaios	88
4.8 Procedimento e monitorização dos ensaios	89
4.8.1 Para os ensaios de jarteste	90
4.8.2 Para os ensaios de flotateste	91
4.8.2.1 <i>Procedimento para a câmara de saturação</i>	91
4.8.2.2 <i>Procedimento para a utilização do flotateste</i>	91
4.9 Ensaios visando a otimização da dosagem de coagulante e pH de coagulação	93
4.10 Curvas de flotação	94
4.11 Amostras submetidas a determinação da concentração residual de ferro e manganês	95
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	96
5.1 Considerações iniciais	96
5.2 Ensaios preliminares a oxidação química	98
5.2.1 Ensaios visando a preparação da água de estudo buscando a complexação de parte da concentração de ferro e manganês presentes com o ácido húmico	98

5.2.2 Determinação de metais no ácido húmico comercial da Aldrich	111
5.3 Ensaio de investigação da eficiência da oxidação visando a remoção de ferro e manganês em águas contendo ácido húmico	112
5.3.1 Considerações iniciais	112
5.3.2 Ensaio preliminares de oxidação (sem a utilização de agente redutor no momento da coleta das amostras)	114
5.3.3 Ensaio de oxidação utilizando agente redutor no momento da coleta das amostras	114
5.3.3.1 <i>Água contendo ferro, manganês e ácido húmico em concentrações de: 1,30; 0,25 e 5 mg/L, respectivamente (TipoA)</i>	116
5.3.3.2 <i>Água contendo ferro, manganês e substância húmica em concentrações de: 3,50; 0,25 e 5,00 mg/L, respectivamente (TipoB).</i>	121
5.4 Ensaio visando a remoção de ferro e manganês utilizando a FAD conjugada à oxidação química	131
5.4.1 Considerações iniciais	131
5.4.2 Ensaio visando a aplicação conjunta do oxidante e coagulante no momento da mistura rápida (ensaio Tipo1)	132
5.4.3 Ensaio visando a pré-oxidação do cloro seguido da coagulação-floculação-flotação (ensaio Tipo2)	148
5.4.4 Ensaio visando a aplicação do oxidante após a clarificação por flotação (ensaio Tipo3)	165
5.5 Ensaio visando a variação da dosagem de oxidante	179
5.6 Realização dos ensaios nas melhores condições obtidas nas etapas anteriores	187

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	200
6.1 Conclusões	200
6.2 Recomendações	202
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	204
ANEXOS	

LISTA DE QUADROS

QUADRO 3.1- Propriedades físicas e químicas dos ácidos húmicos e fúlvicos. Fonte: SNOEYINK (1980).....	29
QUADRO 5.1- Resumo dos resultados dos ensaios realizados com água bruta contendo diferentes concentrações de ferro e ácido húmico em diferentes valores de pH, condições dos ensaios, tempos de coleta das amostras, produtos químicos utilizados para conferir a concentração de ferro desejada e diferentes procedimentos de preparação da solução de ácido húmico.....	99
QUADRO 5.2- Resumo dos melhores resultados obtidos nos ensaios Tipo1 para a velocidade de flotação de 12 cm/min. Os resultados entre parênteses () referem-se a eficiência de remoção dos parâmetros considerados.....	146
QUADRO 5.3- Resumo dos melhores resultados obtidos nos ensaios Tipo2 para a velocidade de flotação de 12 cm/min. Os resultados entre parênteses () referem-se a eficiência de remoção dos parâmetros considerados.....	163
QUADRO 5.4- Resumo dos melhores resultados obtidos nos ensaios Tipo3 para a velocidade de flotação de 12 cm/min. Os resultados entre parênteses () referem-se a eficiência de remoção dos parâmetros considerados.....	177

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1- Ângulo de contato entre uma fase sólida e uma fase líquida imersas numa fase líquida. Fonte: SHERGOLG (1984) apud REALI (1991).....	18
FIGURA 3.2- Diagrama de solubilidade do ferro em função do logaritmo da concentração molar e pH. Fonte: SNOEYINK & JENKINS (1980) extraído de AMIRTHARAJAH & JOHNSON (1989).....	20
FIGURA 3.3- Classificação da matéria orgânica. Fonte: Santaella (1993).....	26
FIGURA 3.4- Algumas propostas de estrutura das substâncias húmicas. Fonte SANTAELLA (1987).....	27
FIGURA 3.5- Principais grupos funcionais das substâncias húmicas. Fonte: SNOEYINK (1980).....	28
FIGURA 3.6- Solubilidade das espécies de Fe(II), Mn(II) e Fe(II) para concentração total de carbonato de 10^{-3} M.....	50
FIGURA 4.1- Fluxograma geral ilustrativo das 2 etapas de estudo.....	70
FIGURA 4.2- Fluxograma ilustrativo da primeira etapa de estudo.....	74

FIGURA 4.3- Fluxogramas ilustrativos da segunda etapa de estudo.....	75
FIGURA 4.4- Fluxogramas ilustrativos da seqüência dos ensaios nas diferentes estratégias de aplicação do oxidante utilizados nos estudos de oxidação e flotação da água de estudo.....	78
FIGURA 4.5- Fluxogramas ilustrativos da variação da dosagem de oxidante.....	79
FIGURA 4.6- Fotografia do equipamento de floculação/flotação em escala de laboratório (flotateste).....	83
FIGURA 4.7- Esquema geral do flotateste. Fonte: REALI, 1994.....	83
FIGURA 4.8- Fotografia do equipamento utilizado para promover a primeira etapa de estudo, assim como a mistura rápida nos ensaios de floculação/flotação em escala de laboratório (jarteste).....	85
FIGURA 4.9- Fluxograma ilustrativo da seqüência da 1º etapa de estudo, referente aos ensaios de oxidação da água de estudo com hipoclorito de sódio, realizados em equipamento de “jarteste”.....	89

FIGURA 4.10- Fluxograma ilustrativo da seqüência da 2ª etapa de estudo, referente aos ensaios de oxidação com hipoclorito seguidos da coagulação-floculação-flotação em equipamento de flotatete.....	89
FIGURA 5.1- Variação da tensão superficial com a concentração de ácido húmico.Fonte: BECKETT (1990).....	101
FIGURA 5.2- Frações residuais remanescentes de turbidez (T/To) , cor aparente (C/Co) , ferro (Fe/Feo) e manganês (Mn/Mno) em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de 15 mg/L . Ensaio de aplicação de oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida (Tipo1).....	141
FIGURA 5.3- Frações residuais remanescentes de turbidez (T/To) , cor aparente (C/Co) , ferro (Fe/Feo) e manganês (Mn/Mno) em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de 25 mg/L . Ensaio de aplicação de oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida (Tipo1).....	142
FIGURA 5.4- Frações residuais remanescentes de turbidez (T/To) , cor aparente (C/Co) , ferro (Fe/Feo) e manganês (Mn/Mno) em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de 30 mg/L . Ensaio de aplicação de oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida (Tipo1).....	144

FIGURA 5.5- Frações residuais remanescentes de **turbidez (T/To)**, **cor aparente (C/Co)**, **ferro (Fe/Feo)** e **manganês (Mn/Mno)** em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de **35 mg/L**. Ensaios de aplicação de oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida (Tipo1)..... **145**

FIGURA 5.6- Frações residuais remanescentes de **turbidez (T/To)**, **cor aparente (C/Co)**, **ferro (Fe/Feo)** e **manganês (Mn/Mno)** em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de **15 mg/L**. Ensaios de pré-oxidação antecedendo a FAD (Tipo2)..... **156**

FIGURA 5.7- Curvas de flotação para turbidez referentes aos ensaios da segunda etapa na segunda fase de estudo com dosagem de cloreto férrico DCF = **15 mg/L**. Ensaios de pré-oxidação antecedendo a FAD (Tipo2)..... **158**

FIGURA 5.8- Curvas de flotação para cor aparente referentes aos ensaios da segunda etapa na segunda fase de estudo com dosagem de cloreto férrico = **15 mg/L**. Ensaios de pré-oxidação antecedendo a FAD (Tipo2)..... **159**

FIGURA 5.9- Frações residuais remanescentes de **turbidez (T/To)**, **cor aparente (C/Co)**, **ferro (Fe/Feo)** e **manganês (Mn/Mno)** em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de **30 mg/L**. Ensaios de pré-oxidação antecedendo a FAD (Tipo2)..... **160**

FIGURA 5.10- Curvas de flotação para turbidez referentes aos ensaios da segunda etapa na segunda fase de estudo com dosagem de cloreto férrico = 30 mg/L . Ensaios de pré-oxidação antecedendo a FAD (Tipo2).....	161
FIGURA 5.11- Curvas de flotação para cor aparente referentes aos ensaios da segunda etapa na segunda fase de estudo com dosagem de cloreto férrico = 30 mg/L Ensaios de pré-oxidação antecedendo a FAD (Tipo2).....	162
FIGURA 5.12- Frações residuais remanescentes de turbidez (T/To) , cor aparente (C/Co) , ferro (Fe/Feo) e manganês (Mn/Mno) em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de 15 mg/L . Ensaios de aplicação de oxidante após pré-clarificação por FAD (Tipo3).....	170
FIGURA 5.13- Curvas de flotação para turbidez referentes aos ensaios da segunda etapa na terceira fase de estudo com dosagem de cloreto férrico = 15 mg/L . Ensaios de aplicação de oxidante após pré-clarificação por FAD (Tipo3).....	172
FIGURA 5.14- Curvas de flotação para cor aparente residual referentes aos ensaios da segunda etapa na terceira fase de estudo com dosagem de cloreto férrico = 15 mg/L . Ensaios de aplicação de oxidante após pré-clarificação por FAD (Tipo3).....	173

FIGURA 5.15- Frações residuais remanescentes de turbidez (T/To) , cor aparente (C/Co) , ferro (Fe/Feo) e manganês (Mn/Mno) em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de 30 mg/L . Ensaios de aplicação de oxidante após pré-clarificação por FAD (Tipo3).....	174
FIGURA 5.16- Curvas de flotação para turbidez referentes aos ensaios da segunda etapa na terceira fase de estudo com dosagem de cloreto férrico = 30 mg/L . Ensaios de aplicação de oxidante após pré-clarificação por FAD (Tipo3).....	175
FIGURA 5.17- Curvas de flotação cor aparente residual referentes aos ensaios da segunda etapa na terceira fase de estudo com dosagem de cloreto férrico = 30 mg/L . Ensaios de aplicação de oxidante após pré-clarificação por FAD (Tipo3).....	176
FIGURA 5.18- Resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas para a água bruta.....	192
FIGURA 5.19- Resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas após a mistura rápida para o ensaio Tipo1.....	193
FIGURA 5.20- Resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas após a mistura rápida para o ensaio Tipo2.....	193

FIGURA 5.21- Resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas após a mistura rápida para o ensaio Tipo3..... 194

FIGURA 5.22- Resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas após a flotação por ar dissolvido para o ensaio Tipo1..... 195

FIGURA 5.23- Resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas após a flotação por ar dissolvido para o ensaio Tipo2..... 195

FIGURA 5.24- Resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas após a flotação por ar dissolvido para o ensaio Tipo3..... 196

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1- Características da água de estudo.....	88
TABELA 5.1- Resultados dos ensaios de complexação entre ácido húmico (Aldrich) e manganês. Concentração de ácido húmico de 5 mg/L; manganês 0,25 mg/L. Determinações realizadas nas amostras brutas e filtradas em membrana 0,45µm.	103
TABELA 5.2- Resultados dos ensaios de complexação entre ácido húmico (Aldrich), ferro e manganês, preparados a partir da diluição da solução concentrada modificada de ácido húmico e manganês. Concentração de ácido húmico de 5 mg/L; Fe~3,50 mg/L e Mn~0,25 mg/L. Determinações nas amostras brutas e filtradas em membrana 0,45µm.	105
TABELA 5.3- Resultados dos ensaios de complexação entre ácido húmico, ferro e manganês em solução não submetida à diálise. Concentração de ácido húmico de 5 mg/L; Fe~3,50 mg/L; Mn~0,25 mg/L. Determinações realizadas nas amostras brutas e filtradas em membranas 0,45µm.....	107
TABELA 5.4- Resultados dos ensaios de determinação de metais presentes no ácido húmico comercial da marca Aldrich.....	111
TABELA 5.5- Características das águas brutas estudadas para os ensaios de eficiência de oxidação.....	113

TABELA 5.6 - Condições fixadas durante os ensaios de estudo de eficiência de oxidação.....	114
TABELA 5.7 - Resultados dos ensaios de oxidação química seguidos de filtração em membrana 0,45 µm em pH=7,56 para água contendo 1,30 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).....	116
TABELA 5.8 - Resultados dos ensaios de oxidação química seguidos de filtração em membrana 0,45 µm em pH=8,10 para água contendo 1,30 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).....	118
TABELA 5.9 - Resultados dos ensaios de oxidação química seguidos de filtração em membrana 0,45 µm em pH=8,50 para água contendo 1,30 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).....	119
TABELA 5.10 - Resultados dos ensaios de oxidação química seguidos de filtração em membrana 0,45 µm em pH=7,48 para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).....	122
TABELA 5.11 - Resultados dos ensaios de oxidação química seguida da filtração em membrana 0,45µm em pH=8,13 para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).....	124

TABELA 5.12- Resultados dos ensaios de oxidação química seguida da filtração em membrana 0,45µm em pH=8,54 para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).....	126
TABELA 5.13- Características da água bruta utilizada para a realização dos ensaios que visaram a remoção do ferro e manganês utilizando a FAD conjugada à oxidação química.....	132
TABELA 5.14- Condições fixadas durante todos os ensaios de remoção de ferro e manganês utilizando a FAD conjugada à oxidação química.....	132
TABELA 5.15- Resultados referentes aos ensaios de FAD conjugada à oxidação (ensaios Tipo1) em pH corrigido de 7,56 para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).....	133
TABELA 5.16- Resultados referentes aos ensaios de FAD conjugada à oxidação (ensaios Tipo1) em pH corrigido de 8,10 para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).....	134
TABELA 5.17- Resultados referentes aos ensaios de FAD conjugada à oxidação (ensaios Tipo1) em pH corrigido de 8,56 para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).....	134

TABELA 5.18- Resultados referentes aos ensaios de FAD conjugada à oxidação (ensaio Tipo1) em diferentes valores de pH com DCF=15 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).....	136
TABELA 5.19- Resultados referentes aos ensaios de FAD conjugada à oxidação (ensaio Tipo1) em diferentes valores de pH com DCF=25 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).....	137
TABELA 5.20- Resultados referentes aos ensaios de FAD conjugada à oxidação (ensaio Tipo1) em diferentes valores de pH com DCF=30 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).....	138
TABELA 5.21- Resultados referentes aos ensaios de FAD conjugada à oxidação (ensaio Tipo1) em diferentes valores de pH com DCF=35 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).....	139
TABELA 5.22- Resultados referentes aos ensaios de FAD precedidas pela oxidação química (ensaio Tipo2) em diferentes valores de pH com DCF=0 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico.....	149
TABELA 5.23- Resultados referentes aos ensaios de FAD precedidas pela oxidação química (ensaio Tipo2) em diferentes valores de pH com DCF=15 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico.....	150

TABELA 5.24- Resultados referentes aos ensaios de FAD precedidas pela oxidação química (ensaio Tipo2) em diferentes valores de pH com DCF=20 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico.....	151
TABELA 5.25- Resultados referentes aos ensaios de FAD precedidas pela oxidação química (ensaio Tipo2) em diferentes valores de pH com DCF=25 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico.....	152
TABELA 5.26- Resultados referentes aos ensaios de FAD precedidas pela oxidação química (ensaio Tipo2) em diferentes valores de pH com DCF=30 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).....	153
TABELA 5.27- Resultados referentes aos ensaios de FAD precedidas pela oxidação química (ensaio Tipo2) em diferentes valores de pH com DCF=35 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico.....	154
TABELA 5.28- Resultados referentes aos ensaios de oxidação química após pré-clarificação por FAD (ensaio Tipo3) em diferentes valores de pH com DCF=15 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico.....	166
TABELA 5.29- Resultados referentes aos ensaios de oxidação química após pré-clarificação por FAD (ensaio Tipo3) em diferentes valores de pH com DCF=30 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico.....	167

TABELA 5.30- Resultados dos ensaios do estudo de variação da dosagem de oxidante, para DCF=30mg/l., com aplicação do oxidante no momento da M.R (ensaios Tipo1). Água de estudo: Turbidez ~15uT; concentração de ácido húmico = 5mg/L; concentração de ferro total ~3,50 mg/L; oncentração de manganês total 0,25mg/L.....

180

TABELA 5.31- Resultados dos ensaios do estudo de variação da dosagem de oxidante, para DCF=30mg/L, com aplicação do oxidante 5 minutos antes da M.R (ensaios Tipo2). Água de estudo: Turbidez ~15uT; concentração de ácido húmico = 5mg/L; concentração de ferro total ~3,50 mg/L; concentração de manganês total 0,25mg/L.....

181

TABELA 5.32- Resultados dos ensaios do estudo de variação da dosagem de oxidante, para DCF=30mg/L, com aplicação do oxidante após pré-clarificação por FAD(ensaios Tipo3). Água de estudo: Turbidez ~15uT; concentração de ácido húmico = 5mg/L; concentração de ferro total ~3,50 mg/L; concentração de manganês total ~0,25 mg/L.....

182

TABELA 5.33- Resultados dos ensaios de caracterização realizados com a água bruta.....

188

TABELA 5.34- Resultados das análises realizadas nas melhores condições (DCF=30 mg/L e dosagem de oxidante = 2,65 mg/L), para os ensaios Tipo 1, 2 e 3 referentes aos diferentes momentos de aplicação do oxidante. Amostras coletadas na velocidade de flotação de 12 cm/min.....

189

TABELA 5.35- Comparação entre os resultados dos ensaios de variação de dosagem de oxidante e os ensaios realizados nas melhores condições obtidas para o ensaio Tipo1.....	197
TABELA 5.36- Comparação entre os resultados dos ensaios de variação de dosagem de oxidante e os ensaios realizados nas melhores condições obtidas para o ensaio Tipo2.....	198
TABELA 5.37- Comparação entre os resultados dos ensaios de variação de dosagem de oxidante e os ensaios realizados nas melhores condições obtidas para o ensaio Tipo3.....	199

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$\mu\text{g/L}$	-	Microgramas por litro
μm	-	micrômetros
Ac. Hum.-		Ácido húmico
CAP	-	Carvão ativado em pó
Cl_2	-	Cloro
CO_2	-	Dióxido de carbono
COT	-	Carbono orgânico total
D	-	Digerida
DCF	-	Dosagem de cloreto férrico
DQO	-	Demanda química de oxigênio
FAD	-	Flotação por ar dissolvido
Femeta	-	Ferro metálico
g/L	-	Gramas por litro
Gagit	-	Gradiente médio de velocidade de agitação
Gf	-	Gradiente médio de velocidade de flotação(cm/min)
Gmr	-	Gradiente de velocidade média de mistura rápida(s^{-1})
mg/L	-	Miligramas por litro
Mn	-	Manganês
MOD	-	Matéria orgânica dissolvida
MR	-	Mistura rápida
Na	-	Sódio
nd	-	não detectada
ND	-	Não digerida
NPTOX-		organoclorados não voláteis
P.Q	-	Produto químico
Pb	-	Chumbo
pH	-	Potencial hidrogeniônico
seg	-	segundos
Tagit	-	Tempo de agitação
Tf	-	Tempo de floculação
THM	-	Trihalometanos
Tmr	-	Tempo de mistura rápida
TOX	-	organoclorados totais
uC	-	unidades de cor
uT	-	unidades de turbidez
UV	-	Radiação ultra-violeta
Vf	-	Velocidade de flotação (cm/min)

RESUMO

MORUZZI, R.B. (2000). *Tratamento de água de abastecimento, contendo ácido húmico complexada com ferro e manganês, utilizando a flotação por ar dissolvido conjugada à oxidação química*. São Carlos, 2000. 214p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Neste trabalho são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios obtidos, em escala de laboratório, com o tratamento de uma água para abastecimento preparada com ferro, manganês e ácido húmico, empregando-se a flotação por ar dissolvido conjugada à oxidação química com hipoclorito de sódio. A água de estudo foi preparada de modo que parte das concentrações de ferro presentes se apresentassem complexadas com o ácido húmico. Numa primeira etapa de ensaios foram investigadas as condições da oxidação química com hipoclorito de sódio seguida da filtração em membrana 0,45µm, para isso foram investigadas: a dosagem de oxidante, pH de oxidação e tempo de oxidação. As dosagens de oxidante foram variadas em (1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 6,0; 8,0; e 12,0) vezes a dosagem estequiométrica em diferentes tempos de oxidação (de 5, 10 e 15 minutos) e uma série de valores de pH (entre 7,5; 8,0 e 8,5). De posse dos resultados alcançados, uma segunda fase de ensaios foi realizada, onde foi fixada a dosagem de oxidante (correspondente à uma vez a dosagem estequiométrica) e, para ela, foram investigadas diversas dosagens do coagulante (cloreto férrico) em diferentes valores de pH e momentos de aplicação do oxidante. No último estágio de estudos, foram repetidos os melhores ensaios de coagulação-floculação-flotação, para os diferentes momentos de aplicação do oxidante, variando-se as dosagens de oxidante em diferentes valores em relação a dosagem estequiométrica (0,5; 1,0 e 1,5 vezes a dosagem estequiométrica) e realizando-se uma análise mais apurada das amostras submetidas ou não à filtração em filtro de papel 8µm. Considerando-se os melhores resultados obtidos, verificou-se que a flotação por ar dissolvido, sem a oxidação química com o cloro, apresentou bons resultados de remoção de ferro (na faixa de 88% de eficiência), porém a associação com a oxidação química (utilizando o hipoclorito de sódio) apresentou excelentes resultados tanto na remoção do ferro complexado, quanto na remoção do precipitado de manganês (eficiência de remoção maior que 98% para o ferro e na faixa de 80% para o manganês), sendo aconselhável a utilização conjugada dos dois processos. A aplicação do oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida, apresentou melhores resultados de remoção de cor aparente (eficiência >90%), turbidez (eficiência >90%) e concentrações de ferro (eficiência >90%) e manganês (eficiência >64%) após a FAD, embora na remoção dos metais foram apresentados resultados de concentrações residuais ligeiramente menores quando foi utilizada a pré-oxidação. Portanto, considerando-se a eficiência global do sistema, ou seja, a remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês, a aplicação conjunta de oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida, constituiu a melhor alternativa de tratamento.

Palavras-chave: tratamento de água, flotação de água para abastecimento, remoção de ferro e manganês, oxidação química, remoção de cor, complexação de ferro.

MORUZZI, R.B. (2000). Treatment for supply water, prepared with iron and manganese in a complexed form with humic acid. São Carlos, 2000. 214 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

In this work are presented and discussed the results obtained by rehearsals in laboratory scale of supply water containing iron, manganese and humic acid. A dissolved air flotation (DAF) conjugated to the chemical oxidation with sodium hypochlorite was evaluated. The water evaluated was prepared in such a way that presents part of iron concentration complexed with the humic acid. In a first stage of rehearsals, the conditions of the chemical oxidation were investigated with sodium hypochlorite followed by the filtration. A 0,45 μm membrane was employed and the following conditions were examined: oxidant dosage, oxidation pH and oxidation time. The oxidation dosage was varied in (1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 6,0; 8,0; and 12,0) times the stoichiometric dosage in different times of oxidation (5, 10 and 15 minutes) considering a range of pH values in (7,5; 8,0 and 8,5). With these results a second stage of rehearsals were conducted, and the oxidation dosage was established (corresponding to once the stoichiometric dosage). For the established oxidant dosage several coagulant dosages were investigated (ferric chloride in different pH values and moments of application of the oxidant. In the last stage of studies the best results of coagulation-flocculation-flotation were repeated for different moments of oxidant application. The oxidant dosages were varied in different values in relation to the stoichiometric dosage (0,5; 1,0 and 1,5 times of stoichiometric dosages). A refined analysis of the samples submitted or not to the filtration was performed with paper filter 8 μm . The best results obtained revealed that the DAF, without the chlorine chemical oxidation, presented good results in iron removal (around 88% of efficiency). However, the association with the chemical oxidation (employing sodium hypochlorite) presented excellent results so much in the complexed iron removal as in the manganese precipitated removal (removal efficiency > 98% for the iron and around 80% for the manganese), being advisable the employment of the two processes in a conjugated form. The oxidation application with the coagulant at the moment rapid mix presented the best results in apparent color removal (efficiency >90%), turbidity (efficiency >90%), iron concentration (efficiency >90%) and manganese concentration (efficiency >64%) after DAF, although the metal removal presented waste concentration lightly smaller than the pre-oxidation. Consequently, considering the global efficiency of the system- apparent color removal, turbidity, iron and manganese removal, the oxidant application with the coagulant at the rapid mix resulted in the best treatment alternative.

Key words: treatment of water, dissolved air flotation, iron and manganese removal, chemical oxidation, color removal, iron complexing

1 - INTRODUÇÃO

A crescente escassez de águas naturais de boa qualidade constitui um dos grandes problemas mundiais da atualidade. Tal quadro pode, em grande parte, ser atribuído a demanda crescente de água pelas populações conjugada a deterioração dos mananciais superficiais e subterrâneos ocasionada pelo lançamento inadequado de esgotos sanitários, industriais e resíduos sólidos no solo e em corpos hídricos (CAMPOS, REALI & DANIEL 1999).

A água pura é um líquido incolor, inodoro, insípido e transparente. Entretanto, por ser ótimo solvente, nunca é encontrada em estado de absoluta pureza. Dos 103 elementos químicos conhecidos, a maioria é encontrada de uma ou outra forma nas águas naturais. Da massa total de água existente no planeta, cerca de 95% constituem água salgada, 5% água doce, na maior parte sob a forma de gelo, e apenas 0,3% diretamente aproveitável, com predominância da água subterrânea. Vale mencionar que o gás carbônico existente na atmosfera e também no solo, como resultado da decomposição da matéria orgânica, dissolve-se na água, aumentando ainda mais a qualidade de solvente da mesma. A natureza e composição do solo, sobre o qual ou através do qual a água escoar, determinam as impurezas adicionais que ela apresenta (RICHTER & AZEVEDO NETTO, 1991).

Segundo WALDE (1985), o ferro é um dos elementos mais abundantes da litosfera, onde entra na proporção de 4,2% dos minerais. As jazidas de minério de ferro têm ampla distribuição na terra e podem ser encontradas em todas as épocas geológicas, sendo que o Brasil detém

cerca de 8% da reserva de minério mundial. Os depósitos de manganês são abundantes no globo terrestre. Suas características são de certa forma muito semelhantes às do ferro, por isso muitas vezes seus depósitos são encontrados intimamente ligados.

As águas contendo concentrações elevadas de ferro e manganês, além de causarem problemas relacionados à cor, sabor e manchas em aparelhos sanitários, provocam o crescimento de bactérias ferruginosas nas canalizações que conduzem água tratada, podendo provocar tanto a obstrução da canalização, quanto alterações na qualidade da água distribuída à população como consequência da decomposição destes organismos. Estes aspectos comprometem a confiabilidade da população em relação à qualidade da água que está sendo fornecida. Problemas de saúde relacionados a ingestão de altas concentrações de ferro e manganês também são citados, embora nenhuma evidência conclusiva pode ser apontada.

A coloração das águas naturais é consequência, principalmente, da decomposição de matéria orgânica existente nos próprios mananciais ou em suas margens e arredores.

As substâncias húmicas, principais responsáveis pela cor das águas naturais, associam-se muito facilmente com metais e óxidos formando complexos. Segundo Snoyeink (1980), a formação de complexos é muito importante na química das águas naturais e residuárias. Os complexos modificam as espécies metálicas em solução, geralmente reduzindo a concentração dos íons metálicos livres de tal forma que os efeitos e propriedades que envolvem a concentração do íon metálico são alterados.

A remoção do ferro e manganês é muito dificultada quando apresentam-se ligados a matéria orgânica, sendo necessário o uso de oxidantes fortes em dosagens muito maiores que as teóricas.

Segundo KNOCHE, BENSCHOTEN, KEARNEY, SOBORSKI & RECKHOW (1991), o ferro solúvel promove uma complexação eficiente com a matéria orgânica dissolvida, com isso os complexos orgânicos são muito

difíceis de serem removidos por oxidação e subsequente precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Uma eficiente remoção destes complexos orgânicos de $\text{Fe}(\text{II})$ devem envolver processos que podem remover a matéria orgânica.

Isto posto, as tecnologias de tratamento de água destinadas ao abastecimento devem garantir o fornecimento de água de acordo com os padrões de potabilidade vigentes em cada localidade, proporcionando segurança aos consumidores e o bom funcionamento das unidades de distribuição. Os padrões de potabilidade limitam as concentrações máximas de ferro e manganês em miligramas do metal por litro de água (mg/L). Esses limites máximos variam de acordo com a legislação ou decreto, sendo uns mais restritivos que outros. O decreto estadual nº12486 de 20/10/1978, assim como as legislações dos Estados Unidos da América e Canadá, limitam as concentrações de ferro e manganês em valores máximos de 0,30 mg/L e 0,05 mg/L, respectivamente. Porém, a legislação da Alemanha e a própria comunidade econômica européia adotam limites máximos de concentrações de ferro e manganês de 0,20 mg/L e 0,05mg/L , respectivamente. A portaria 36 do ministério da saúde de 19/01/90, limita as concentrações de ferro e manganês em valores máximos de 0,30 mg/L e 0,10 mg/L , respectivamente.

Estima-se que o Brasil detêm cerca de 10% a 15% de toda a água potabilizável do mundo, porém 80% da água disponível está concentrada na região norte do país. As regiões com maiores densidades populacionais possuem grande parte de seus mananciais poluídos devido ao despejo inadequado de todos os tipos de resíduos provenientes das atividades humanas. O estudo da viabilidade e aplicabilidade de novas técnicas de tratamento de água visam garantir futuramente o uso e manutenção de tecnologias consolidadas no país, evitando a dependência de tecnologias de tratamento desenvolvidas no exterior.

Entre as novas técnicas de tratamento de águas de abastecimento pode-se citar a flotação por ar dissolvido (FAD), que segundo REALI (1991), pode ser definida como um processo de separação de partículas sólidas ou

líquidas (óleo, por exemplo) de uma fase líquida através da utilização de bolhas de gás, normalmente o ar. Tais bolhas, aderindo à superfície das partículas, aumentam seu empuxo, provocando assim a ascensão das mesmas em direção à superfície da fase líquida, onde podem ser devidamente coletadas. Segundo o mesmo autor, a idéia da técnica de flotação por ar dissolvido surgiu na área de processamento de minérios e depois na indústria de papel e celulose com a finalidade de recuperação das fibras de madeira (por volta de 1920). Após a 2ª Guerra Mundial, a flotação passou a ser utilizada no tratamento de diversos tipos de águas residuárias. A partir da década de 60, esse processo passou a ser utilizado também na área de tratamento de águas de abastecimento. Nessa área, a FAD vem sendo estudada e aplicada como uma etapa de clarificação de determinados tipos de águas. Segundo LONGHURST & GRAHAM (1987), a primeira aplicação foi no início de 1960, em uma estação de água no Sul da África. No início dos anos 70, o Water Research Centre de Medmenham, Inglaterra, fez um detalhado estudo de viabilidade desse processo, onde seus resultados demonstraram sua eficiência para tratar águas com cor elevada.

EDZWALD et al (1992), comentam que a FAD tem sido utilizada por mais de 20 países na Europa, tornando-se um dos métodos de clarificação preferidos em muitos países como Inglaterra, Bélgica, Holanda e nos países Escandinavos.

Segundo ZABEL (1985), o processo de flotação aplicado à clarificação de águas para abastecimento apresenta algumas vantagens adicionais sobre a sedimentação, pois pode ser operado com altas taxas de aplicação superficial resultando em unidades menores que podem ser colocadas em operação mais rapidamente, além de produzir lodo com teor de sólidos elevado. REALI (1991) cita que outra possível vantagem do emprego da flotação para o tratamento de águas é que microbolhas de ar presentes no processo, além de contribuírem para a oxidação dos metais dissolvidos na água (ferro e manganês, por exemplo), provavelmente

promovem a remoção (por arraste) de parcela dos contaminantes voláteis porventura presentes na água.

No Brasil, a aplicação da FAD como etapa do tratamento de água para abastecimento começou a ser estudada a partir da década de 80 pelo Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, USP, sendo um dos primeiros trabalhos apresentados por REALI (1984), seguido de outros desenvolvidos tanto em escala de laboratório quanto em escala piloto como: REALI (1991), COELHO et al (1991), REALI & GIANOTTI (1993), REALI & CAMPOS (1995), LOBATO et al (1995), REALI & MARCHETTO (1996), REALI & DOMBROSKI (1996), DOMBROSKI et al (1996).

Ainda com relação a aplicação da FAD (em escala real) no tratamento de água no Brasil, é interessante mencionar a experiência da estação de tratamento de água de Meaípe-ES, na qual foram implantadas duas unidades de flotação, em 1994, para substituição da tecnologia existente, que consistia de filtração direta. Segundo LOBATO et al (1995), a flotação demonstrou ser alternativa extremamente vantajosa, em relação aos sistemas convencionais de tratamento de água.

Muitas estações de tratamento de água, tem seu desempenho seriamente afetado devido a águas captadas em diversas regiões, utilizando mananciais cujas águas apresentam cor elevada, excesso de alguns metais dissolvidos (como ferro e manganês). Para remoção desses íons metálicos normalmente se utiliza a oxidação química seguida de sedimentação e filtração ou filtração direta, dependendo da concentração dos metais presentes (CULP, 1974).

O presente trabalho têm como proposta o estudo da potencialidade do processo de flotação por ar dissolvido (FAD) conjugada a oxidação química como alternativa ao tratamento de água de abastecimento contendo cor aparente elevada, turbidez baixa, além de concentrações de ferro e manganês com parcela significativa de suas concentrações complexadas com a matéria orgânica presente (ácido húmico).

É importante salientar que o trabalho constitui parte importante de um projeto mais amplo denominado “ Aplicação da flotação por ar dissolvido no tratamento de águas de abastecimento contendo cor elevada e altas concentrações de ferro e manganês” em desenvolvimento pela doutoranda Eng^o Leila J. Patrizzi. Diversas etapas da fase experimental foram realizadas em conjunto com a referida doutoranda.

2 - OBJETIVOS

O presente trabalho teve o seguinte objetivo principal:

- Utilizando água preparada, com cor aparente moderadamente elevada, baixa turbidez e concentrações de ferro e manganês parcialmente complexadas com a matéria orgânica presente, verificar o desempenho da flotação por ar dissolvido conjugada à oxidação química na remoção de cor, turbidez, e das concentrações de ferro e manganês.

Para a consecução do objetivo principal, foi necessária a realização de diversas etapas de estudo, que caracterizaram os seguintes objetivos específicos:

- Estabelecimento de procedimentos adequados à obtenção de água de estudo de tal forma que parcela significativa das concentrações de ferro e manganês se apresentassem parcialmente complexadas com o ácido húmico comercial da marca Aldrich.
- Utilizando-se do equipamento de jarreste, investigar a eficiência da oxidação com cloro (hipoclorito de sódio) do ferro e manganês, na presença do ácido húmico e com parte de suas concentrações complexadas, por meio da variação da dosagem e tempo de oxidação, seguidas da filtração em membrana 0,45 μ m.

- Investigar as melhores condições de coagulação (empregando-se o cloreto férrico) e oxidação química com hipoclorito de sódio conjugada à flotação por ar dissolvido, visando a remoção de turbidez, cor aparente, ferro e manganês em equipamento de laboratório (Flotatest), utilizando diferentes estratégias de aplicação do oxidante: i) aplicação do oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida; ii) aplicação do oxidante 5 minutos antes da coagulação e iii) aplicação do oxidante após a pré-clarificação por flotação por ar dissolvido.

3 - REVISÃO DA LITERATURA

3.1 - Introdução

O presente capítulo inicia-se com a apresentação da aplicação da flotação por ar dissolvido no tratamento de água de abastecimento. Para isso, são expostos de forma breve e sucinta, a definição e as modalidades de geração de bolhas, assim como os principais mecanismos de agregação que envolvem o processo de flotação. São mencionados, também, alguns aspectos da influência da coagulação e da floculação nesta técnica abordando brevemente alguns conceitos da coagulação química.

Com relação as substâncias húmicas, são apresentados alguns aspectos de sua origem, formação, características e propriedades gerais.

Uma grande ênfase foi dada aos aspectos que envolvem o ferro e manganês em águas de abastecimento, suas ocorrências em águas, problemáticas, formas predominantes, toxicidade, dificuldade de sua remoção quando associados com a matéria orgânica, formando complexos, e a oxidação química visando a remoção das concentrações de ferro e manganês presentes.

São abordados, também, breves aspectos da formação de organoclorados, principalmente trihalometanos (THM), quando o cloro é utilizado como oxidante na presença de substâncias húmicas.

3.2 - Aplicação da Flotação por Ar Dissolvido no Tratamento de Água de Abastecimento

A flotação de dispersões aquosas apresenta como princípio a separação de fases por meio da utilização de agentes com baixa densidade, normalmente bolhas de gás, as quais aderem à superfície das partículas dispersas, aumentando o empuxo sobre as mesmas, o que promove a separação (REALI, 1991).

Segundo com HYDE¹ et al, citado por REALI (1991), de acordo com a técnica empregada para a geração das bolhas de gás (normalmente o ar), as diversas modalidades de flotação podem ser classificadas em três grandes grupos :

- **Flotação por Ar Disperso:** Este tipo, geralmente envolve o uso de violenta agitação, usualmente através de rotores, para promover a dispersão , aeração e agitação do líquido a ser processado. O sistema é muito utilizado no setor de refinação de minérios, sendo que 95% dos metais do mundo são processados por flotação.
- **Flotação Eletrolítica:** Consiste na geração de microbolhas de oxigênio e hidrogênio no interior da suspensão a ser tratada, através da aplicação de uma corrente elétrica entre pares de eletrodos colocados no fundo do reator, ou seja, as bolhas de gases são provenientes da eletrólise da água.
- **Flotação por Ar Dissolvido (FAD):** Nessa modalidade de flotação, as bolhas de gás são obtidas através da liberação de parcela do gás previamente dissolvido na massa líquida, devido a

¹ HYDE, R. et al- Water Clarification by Flotation. Journal AWWA. p.369-374. July.1977.

um subsequente abaixamento da pressão a que está submetido este líquido. Não se usa agitação violenta. De acordo com a maneira que é promovida a diminuição da pressão, a flotação por ar dissolvido pode ser dividida em Flotação à Vácuo e FAD por Pressurização. Na **Flotação à Vácuo**, o fluxo líquido a ser tratado por flotação é submetido a um processo de simples aeração (com o líquido sujeito a pressão atmosférica) e, em seguida é encaminhado a uma câmara de vácuo, onde o ar é liberado devido a queda de pressão. Na **Flotação por Ar Dissolvido por Pressurização** o líquido é encaminhado a uma câmara de pressurização (submetida a uma pressão maior que a atmosférica), onde é promovida a dissolução do gás no líquido. Ao sair da câmara de pressurização, o líquido saturado é submetido a uma pressão próxima à atmosférica ocorrendo então a liberação das bolhas de gás. Esta técnica possui a vantagem em relação a flotação à vácuo, pois permite uma maior diferença de pressão, possibilitando que uma maior quantidade de gás seja liberada da solução.

Dentre as diversas modalidades de flotação, a mais amplamente utilizada na área de saneamento é a FAD. Nesta modalidade de flotação, microbolhas de ar (com diâmetro em torno de 50 μm) são introduzidas no sistema com a finalidade de aderirem-se às partículas ou flocos, resultando em um agregado com densidade suficientemente menor que a densidade do líquido para efeito de flotação.

Existem três variações da técnica de flotação por ar dissolvido por pressurização. São elas:

- Flotação por ar dissolvido com pressurização total do efluente: a totalidade da vazão afluenta é pressurizada. Esta técnica é utilizada quando

o afluente possui material em suspensão que possa ser submetido a à intensa agitação que ocorre na bomba de pressurização.

- Flotação por ar dissolvido com pressurização parcial do afluente: semelhante ao processo anterior, diferindo apenas no fato de que, nesta, somente parte da vazão afluente é pressurizada.

- Flotação por ar dissolvido com recirculação pressurizada: neste caso, pressuriza-se uma parcela do efluente já clarificado, recirculando e misturando a mesma com o afluente. Esta variação é aconselhável nos casos onde estão presentes no afluente partículas frágeis (flocos, por exemplo), as quais sejam suscetíveis de quebra de estrutura ao passarem pela bomba.

Deve-se salientar que a modalidade mais comumente empregada para a clarificação de águas para abastecimento é a última. Tal fato deve-se principalmente por se ter a presença de flocos frágeis formados pela prévia coagulação das partículas à serem submetidas a flotação. Tais flocos não resistiriam as forças de cisalhamento inerentes as outras modalidades.

De acordo com REALI (1984), a partir da última década, a idéia da aplicação do processo de FAD na clarificação de águas de abastecimento, em substituição a sedimentação, vem conquistando de forma crescente, o interesse dos pesquisadores desta área. O uso da FAD como etapa para clarificação precedendo o processo de filtração, em um sistema de tratamento de água de abastecimento, tem sido comprovado e recomendado especialmente para certos tipos de água, como por exemplo: águas com alto teor de algas e águas com alta cor e baixa turbidez. A presença de bolhas de ar na água flotada não influencia no resultado da filtração subsequente. Segundo REALI (1991), tais bolhas além de contribuírem para a oxidação dos metais dissolvidos na água (ferro e manganês, por exemplo), provavelmente permitem a remoção, por arraste, de parcela dos contaminantes voláteis, se presentes na água.

Segundo VOICE & WEBER² (1983) citado por REALI (1991), vários contaminantes prejudiciais a saúde, como DDT, Aldrim, Dieldrim, PCBs, PBBs, e numerosos solventes industriais geralmente possuem caráter hidrofóbico e, de acordo com REALI (1991), tal caráter permite prever que estes compostos tenderiam a se adsorver à superfície das microbolhas de ar presentes nos reatores de FAD.

EDZWALD (1991)^b, comenta que a FAD é uma alternativa ao processo de clarificação por sedimentação especialmente para remoção de partículas de pequena densidade como algas e flocos produzidos pelo tratamento de águas contendo substâncias húmicas.

O mesmo autor, em trabalho publicado em 1995, comenta que o fato da FAD, no tratamento de água, ser limitada à águas contendo cor elevada ou algas é uma concepção errada, pois integrando a FAD à estação de tratamento como um todo, esta tem amplas aplicações no tratamento de águas superficiais para abastecimento. Para o autor, o conceito de integração da FAD a uma estação de tratamento como um todo, implica que o pré-tratamento (adição de coagulante e floculação) afeta o desempenho da flotação e, conseqüentemente, o desempenho da flotação afeta o projeto e desempenho dos filtros.

REES et al (1979) desenvolveram estudos, utilizando cinco estações pilotos com vazão de 95 m³/h, para avaliar a eficiência da FAD no tratamento de cinco tipos de águas:

- água de rio com problemas de algas (acumulada por três dias)
- água de rio com turbidez
- água altamente colorida e com baixa turbidez
- água rica em nutrientes com problemas de algas (acumulada por longo prazo)
- água de um riacho com dureza relativamente alta

²VOICE & WEBER."Sorption of Hidrofobic compomds by sediments, soils and suspend solids I".Water Research, vol. 17, n. 10, p. 1433-1441.1983.

As estações foram operadas por um período de dois anos, com o objetivo de verificar os efeitos das mudanças sazonais da qualidade da água sobre o desempenho das flotações. Os autores concluíram entre outras coisas: a flotação foi particularmente efetiva para o tratamento de águas com alto teor de algas e águas altamente coloridas e com baixa turbidez; o tratamento por flotação da água de rio com alta turbidez produziu uma qualidade da água ligeiramente pior do que a produzida por sedimentação, entretanto a qualidade da água após a filtração foi a mesma.

No Brasil, REALI (1984) realizou a primeira aplicação da FAD como uma etapa no tratamento de água de abastecimento, através de pesquisa desenvolvida em escala piloto. A água bruta utilizada na pesquisa foi a água bruta afluyente à ETA São Carlos e o autor concluiu que, para determinados casos, a FAD pode se constituir em alternativa à sedimentação.

Seguindo ao trabalho de REALI (1984), muitos outros tem sido desenvolvidos, tanto em escala de laboratório quanto em escala piloto, visando a clarificação por FAD de vários tipos de água. Alguns desses trabalhos foram realizados por: COELHO et al (1991), REALI (1991), REALI & GIANOTTI (1993), REALI & CAMPOS (1995), LOBATO et al (1995), REALI & MARCHETTO (1996), REALI & DOMBROSKI (1996), DOMBROSKI et al (1996).

Em muitos países a FAD tem sido utilizada como parte do processo de tratamento de águas de abastecimento, como na Holanda que há mais de 20 anos utiliza a FAD para água com turbidez relativamente baixa e alto teor de algas e segundo VAN PUFFELEN et al (1995), a FAD provou ser muito efetiva em combinação com filtração rápida em areia.

Na Finlândia utiliza-se a FAD como processo de clarificação desde 1965. Segundo HEINANEN (1995), as águas brutas da Finlândia, são do tipo coloridas e o desempenho das estações de tratamento com FAD tem mostrado a capacidade do método no tratamento desses tipos de água.

Nos Estados Unidos, o uso da FAD é uma prática bem mais recente. Segundo NICKOLS et al (1995), a primeira estação de tratamento de água

com FAD é a estação da cidade de New Castle, New York, em operação desde 1993.

DOMBROSKI (1996) cita as possíveis vantagens da FAD:

- pode operar com altas taxas de aplicação superficial;
- resulta em unidades relativamente pequenas e com baixa profundidade;
- as dosagens de coagulante e auxiliar de floculação podem ser mais baixas do que para sedimentação;
- partida rápida, podendo alcançar qualidade constante da água em 45 minutos(para o referido estudo);
- concentração de sólidos, relativamente alta, no lodo produzido, podendo ser apropriado para desidratação sem espessamento intermediário;
- remoção de matéria orgânica volátil, sabor e odor por "stripping durante a flotação
- melhor remoção de partículas com pequena densidade e algas, as quais podem diminuir a duração das carreiras de filtração em estações convencionais ou de filtração direta;
- menor gasto de água para lavagem dos filtros, pelo aumento das carreiras de filtração, quando comparada com filtração direta descendente.

EDZWALD et al (1991)^a, cita como desvantagem custos mais altos com energia elétrica para recalque de água de recirculação, contudo, esses custos podem ser compensados pelos menores gastos com produtos químicos, tratamento e disposição de lodo.

Entretanto não se pode deixar de analisar o incremento de custo referente a necessidade de mão de obra especializada na operação da unidade de flotação, além dos custos de manutenção.

3.2.1 - Influência da coagulação / floculação na flotação

Quanto à influência da coagulação-floculação no processo de flotação, REALI (1991), estudando as condições ótimas de coagulação visando a flotação de água contendo cor elevada e baixa turbidez, demonstrou que para aquele tipo de água as condições ótimas de coagulação (pH e dosagem de coagulante) obtidas em ensaios de sedimentação (jar-Test) foram consideravelmente diferentes das condições obtidas em testes de flotação (flotateste). Assim, o autor concluiu que as condições ótimas de coagulação para a flotação devem ser determinadas em equipamentos do tipo flotateste.

Ainda segundo o mesmo autor, antes que as impurezas previamente desestabilizadas possam ser removidas por flotação, é necessário a formação de aglomerados maiores (flocos). Usualmente são empregados floculadores mecanizados subdivididos em dois compartimentos de iguais dimensões, com o tempo de detenção total igual a 20 minutos.

Segundo LONGHURST & GRAHAM (1987)³, citado por REALI (1991) sobre a influência da coagulação sobre a flotação estudando a eficiência e parâmetros de projeto das unidades de FAD aplicadas ao tratamento de águas em operação na Grã-Bretanha. Em relação a coagulação os autores comentam:

“O tratamento químico eficiente é fundamental para a obtenção de floculação adequada, sem a qual a flotação não pode ser realizada, sendo muito importante que se tenha uma dosagem acurada de coagulante em pH adequado, aliados a boas condições de mistura rápida. Dosagens de coagulante menores que a requerida prejudicam a formação de flocos adequados, enquanto que dosagens excessivas, por sua vez, são mais prejudiciais para unidades de flotação que para unidades de sedimentação, uma vez que os flocos densos e grandes resultantes possuem tendência a sedimentar ao invés de flotar. Nenhum agente químico especial é

³LONGHURST, S.J & GRAHAM, N.J.D. *Dissolved Air Flotation For Pobble Water Treatment: a Survey of Operational Units in Great Britain*. The Public Health Engineer. Vol.14, pp71-76. April.87

necessário para a flotação, sendo todos os coagulantes e condicionadores de pH adequados. Em geral são requeridas dosagens menores de coagulantes que aquelas exigidas para a sedimentação. A dosagem pode ser reduzida ainda mais se for empregado auxiliar de coagulação. Tem-se observado que águas altamente coloridas são naturalmente mais adequadas para a flotação”.

Ainda segundo os mesmos autores, no que se refere a floculação, verificaram que a faixa ideal de tamanho de flocos situou-se entre 0,5 e 1,0 mm, a previsão de alto grau de controle permite que o processo seja regulado para manter sempre as mesmas condições ótimas e a floculação severamente compartimentada conduziu a baixa qualidade da água tratada, enquanto que um pequeno número de compartimentos forneceu melhores resultados.

Para informações mais detalhadas sobre a influência da coagulação-floculação na FAD aconselha-se consulta em REALI (1991), DOMBROSKI (1996), EDZWALD & BUNKER (1995) e EDZWALD & MALLEY (1991) entre outros.

Alguns conceitos que envolvem o processo de flotação

EDZWALD (1995), cita como um possível mecanismo para formação de agregados de bolhas e partículas, a colisão da partícula e a adesão com as bolhas pré-formadas. Classicamente, o ângulo de contato entre a bolha aderida e a partícula, é usado para descrever a flotação das partículas.

Segundo SHERGOLD⁴ citado por REALI (1991), a aderência de uma bolha de gás a uma superfície sólida imersa em uma fase líquida ocorre quando há o estabelecimento de um ângulo diferente de zero na fronteira entre as três fases, conforme mostrado na FIGURA 3.1.

⁴ SHERGOLD, H. L. (1984). Flotation in Mineral Processing. In: NATO ADVANCED INSTITUTE ON THE SCIENTIFIC BATION. Cambridge, England. July 5-16. 1982.Proceedings. Ed. by K.J. IVES. The Hague. Martinus Niihoff. 1984, p.229-87.

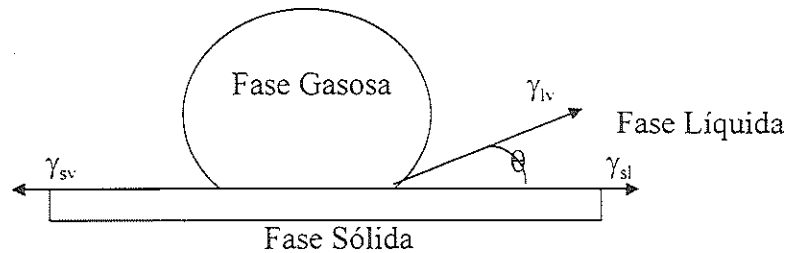


FIGURA 3.1- Ângulo de contato entre uma fase sólida e uma fase líquida imersas numa fase líquida. Fonte: SHERGOLG (1984) apud REALI (1991).

Segundo EDZWALD (1995), o ângulo de contato (θ) deve ser finito e grande o bastante de modo que a energia de aderência da água na partícula sólida seja menor que a energia da coesão da água. Um ângulo de contato grande indica hidrofobicidade e boa aderência. A hidrofobicidade é aumentada pela redução da carga negativa (desestabilização das partículas).

Os mecanismos que envolvem o processo de flotação por ar dissolvido tais como: formação de bolhas, interação entre bolha-partícula, aspectos da hidrofobicidade, tamanho das bolhas, aspectos da coagulação química aplicada a FAD, modelação do processo de clarificação e pressão de saturação são encontrados em trabalhos mais específicos tais como: REALI (1991), EDZWALD (1995), entre outros.

Tendo em vista que a hidrofobicidade das partículas são alteradas pela desestabilização realizada através dos processos coagulação-floculação das partículas a serem flotadas, julgou-se adequada uma breve exposição dos conceitos que envolvem este processo. Deve-se ressaltar que o presente trabalho não teve a intenção de apresentar uma revisão

aprofundada da literatura no que concerne aos fundamentos da coagulação química de águas naturais. Para os interessados em trabalhos específicos aconselha-se a consulta de trabalhos realizados por O'MELIA (1972), AMIRTHARAJAH & JOHNSON (1989), AMIRTHARAJAH & O'MELIA (1990), STUMM & MORGAN (1962), DI BERNARDO (1993), ZEBÚ (199?) entre outros.

Alguns conceitos de coagulação química

Segundo AMIRTHARAJAH & JOHNSON (1989), o processo de coagulação química visa romper a barreira de repulsão, causada pelas cargas negativas existentes entre as partículas em solução aquosa, proporcionando a agregação entre as mesmas.

De acordo com DI BERNARDO (1993), a coagulação química resulta de dois fenômenos: o primeiro, essencialmente químico, e o segundo fundamentalmente físico. O fenômeno químico consiste nas reações do coagulante com a água e na formação de espécies hidrolisadas com carga, e depende da concentração do metal e do pH final da mistura. O fenômeno físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja contato com as impurezas presentes na água. Ainda segundo o mesmo autor, a coagulação vai depender das características da água e das impurezas presentes, conhecidas através de parâmetros tais como pH, cor verdadeira, turbidez, alcalinidade, temperatura, força iônica, sólidos totais dissolvidos, tamanho e distribuição de tamanho das partículas, etc. Quando se faz necessário a coagulação química, o desempenho de qualquer tecnologia de tratamento subsequente depende, essencialmente, desta etapa.

AMIRTHARAJAH & JOHNSON (1989), afirmam que, na coagulação, quatro mecanismos distintos são reconhecidos: compressão da camada difusa; adsorção para produzir neutralização de cargas; envolvimento em um precipitado e adsorção e formação de pontes.

De acordo com o mesmo autor citando O' MELIA (1972)⁵, cátions metálicos como o Fe(III) e Al(III) são hidratados na água e apresentam-se como hidróxido-complexos.

Como os cátions metálicos têm características semelhantes às dos ácidos fracos, a formação de hidróxido-complexos metálicos pode ser considerada como a ionização destes cátions ácidos (DI BERNARDO, 1993).

A Figura 3.2 apresenta o diagrama do logaritmo da concentração molar do Fe(III)-pH para as espécies consideradas. De acordo com AMIRTHARAJAH & JOHNSON (1989), este é o diagrama operacional mais comumente encontrado quando são usados sais de Fe(III).

De acordo com DI BERNARDO (1993), para a construção do diagrama pC-pH, as reações de hidrólise serão alteradas, de modo que sejam expressas em termos das espécies solúveis de Fe(III) em função do pH, assumindo a atividade do precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_{3(p)}$ igual a unidade.

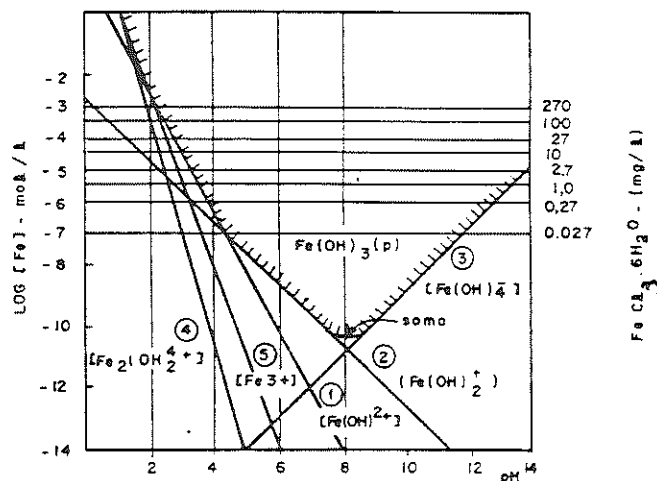


Figura 3.2 - Diagrama de solubilidade do ferro em função do logaritmo da concentração molar e pH. Fonte: SNOEYINK & JENKINS (1980) extraído de AMIRTHARAJAH & JOHNSON (1989).

⁵ O'MELIA, C.R. (1972). Coagulation and flocculation. In: WEBER JR., W.J., ed. *Physicochemical processes for water quality*. New York. Wiley Interscience, v.2, p.61-107.

Segundo AMIRTHARAJAH & JOHNSON (1989), o interior do diagrama indica a área em que teoricamente a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é esperada. Esta linha representa a soma das concentrações de todas as espécies presentes naquele determinado valor de pH, mas somente uma espécie é predominante. Através da Figura 3.2 pode-se ver facilmente que em valores de pH entre 4,5 e 8,0 existe a predominância das espécies de $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$.

Através do diagrama de solubilidade pc-pH, pode-se desenvolver o diagrama de coagulação. De acordo com DI BERNARDO (1993), as regiões de coagulação encontradas quando utiliza-se o cloreto férrico como coagulante são:

- região onde a coagulação é decorrente do mecanismo de varredura, com o pH compreendido entre 6 e 9 e a dosagem de cloreto férrico, na forma $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, entre 27 e 270 mg/L;
- região onde há predominância do mecanismo de coagulação por adsorção e neutralização de carga, com o pH por volta de 4,5-6,0, e dosagem de cloreto férrico variando entre 27 e 270 mg/L;
- região onde ocorre reestabilização de cargas, geralmente para valores de pH inferiores a 6, dependendo da dosagem de coagulante.

Em relação a coagulação com o sulfato de alumínio, a coagulação com o cloreto férrico é mais eficiente para valores de pH mais elevados. As diferentes regiões variam de acordo com a água de estudo.

EDZWALD (1987), comenta que a coagulação das substâncias húmicas através de coagulantes inorgânicos pode ser compreendida através de dois mecanismos de desestabilização - neutralização de carga ou precipitação. Desestabilização pode ser compreendida pela neutralização de carga resultante da interação entre cargas positivamente carregadas e grupos coloidais negativos das substâncias húmicas. As substâncias

húmicas podem formar compostos solúveis ou insolúveis com os íons metálicos. Quando as dosagens de coagulantes são incrementadas a precipitação das espécies pode ocorrer, no entanto a desestabilização por meio deste mecanismo pode incluir a incorporação do material húmico com os flocos formados.

3.3 - Substâncias Húmicas

Origem, Formação, Características e Propriedades gerais.

As substâncias húmicas são os constituintes orgânicos mais importantes dos encontrados em sedimentos e solos, estando amplamente distribuídas pela superfície terrestre (SCHINITZER & KHAN, 1978).

As águas naturais, provenientes de lagos, rios ou grandes reservatórios, podem apresentar coloração que varia do amarelo ao marrom escuro ou preto. A cor de tais águas é consequência, principalmente, da decomposição de matéria orgânica (tanto animal quanto vegetal) existente nos próprios mananciais ou em suas margens e arredores.

As substâncias húmicas, principais responsáveis pela cor das águas naturais, originam-se da decomposição da matéria orgânica, através de mecanismos ainda pouco conhecidos. Dependendo do tipo de água, o conteúdo de substâncias húmicas varia de 50 a 80% da concentração média do carbono orgânico dissolvido nos sistemas aquáticos (BRAUN, FRIMMEL E SCHULTEN, 1989)⁶ citados por SANTAELLA (1993).

De acordo com MYNENI, BROWN, MARTINEZ & MEYER-ILSE (1999), as substâncias húmicas são polieletrólitos naturais orgânicos formados pela decomposição bioquímica de plantas e animais. Sua estrutura macromolecular e química é determinada pelo processo biogeoquímico. Estudos realizados pelos autores através da análise em

⁶ BRAUN, G.A.; FRIMMEL, F.H.; SCHULTEN, H.R. - Structural investigations of aquatic humic substances by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Water Research*, v.23, n.12, 1045-1052, 1987.

espectromicroscopia de raio-x evidenciam que as substâncias húmicas apresentam uma estrutura macromolecular que é função da sua origem e minerais associados. As substâncias húmicas não são formadas simplesmente por colóides ácidos, soluções eletrólitas fortes e estruturas alongadas em soluções alcalinas. A estrutura macromolecular destas substâncias são comumente modificadas por contaminantes solúveis, pela biotransformação e pelo ciclo do carbono nos solos e sedimentos.

Citando STEVENSON (1994)⁷ e ORLOV (1995)⁸, MYNENI, BROWN, MARTINEZ & MEYER-ILSE (1999), afirmam que as substâncias húmicas existem primariamente como íons solúveis em baixas concentrações e formam colóides e precipitados em altas concentrações ou quando reagem com cátions e prótons. Essas mudanças podem afetar substancialmente a estrutura macromolecular das substâncias húmicas e, conseqüentemente, afetam a química de superfície dos colóides, a estabilidade dos organominerais agregados e a retenção de poluentes e carbono em solos e sedimentos.

Definição

Segundo BECKETT (1990), as substâncias húmicas (amareladas, vermelhas ou marron), podem ser extraídas dos solos e sedimentos por soluções alcalinas. Sua importância têm despertado interesse primeiramente por cientistas que estudam o comportamento das substâncias húmicas no solo, suas condições (estrutura), retenção de humidade e fertilidade, tendo a maioria dos trabalhos um desenvolvimento no sentido de caracterização da estrutura das substâncias húmicas. Recentemente cientistas que estudam a água reconheceram compostos similares presentes na maioria das águas naturais desenvolvendo um importante papel em muitos processos

⁷ STEVENSON, F.J. Humus Chemistry. Wiley, New York, 1994

⁸ ORLOV, D.S. Humic Substances of Soils and General Theory of Humification. Balkema,

aquáticos. Com o incremento da ênfase da química ambiental, mais pesquisas na última década vem focando a elucidação da estrutura das substâncias húmicas. O fato destas substâncias húmicas não serem compostos simples, mas certamente misturas complexas, é reflexo das vagas definições encontradas na literatura. As definições são mais uma informação operacional de como isolar estes compostos, não indicando precisamente o que elas são.

Segundo o mesmo autor, não somente a complexidade da estrutura das substâncias húmicas impede uma elucidação da sua estrutura, mas o fato de que as moléculas compreendem as diferentes fontes em que elas são coletadas no meio ambiente.

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

Não é sabido, por exemplo, se todas as moléculas de um mesmo ácido húmico são idênticas em composição, ou se as diferentes moléculas são constituídas por diferentes componentes, por serem produtos de decomposição de diferentes resíduos (ALEKSANDROVA, 1975).

SNOEYINK (1980), comenta que os ácidos húmicos são um grupo extremamente complexo de compostos e que, em virtude disso, nenhum modelo pode servir como representativo da estrutura deste grupo. No entanto, grupos funcionais fenólicos e carboxílicos são comuns em ácidos húmicos.

TOLEDO (1973), comenta que atualmente, têm-se adotado definições de matéria orgânica, humus, substâncias húmicas, ácido fúlvico, ácido húmico, humina e ácido himatomelânico:

- Matéria Orgânica: é um sistema complexo, dinâmico, caracterizado pela contínua incorporação de resíduos orgânicos e sua transformação pela ação de fatores biológicos, químicos e físicos;
- Humus: é a parte da matéria orgânica decomposta que não possui qualquer estrutura molecular reconhecível, sendo uma mistura heterogênea, polifuncional, e em diferentes graus de polidispersão;
- Substâncias Húmicas; são substâncias com elevada massa molecular e coloração escura, presentes no humus e cujas frações são definidas segundo suas características de solubilidade;
- Ácido Fúlvico: é a fração das substâncias húmicas solúveis em bases e ácidos minerais e insolúvel em solventes orgânicos;
- Ácido Húmico: é a fração das substâncias húmicas solúvel em bases e insolúvel em ácidos minerais e solventes orgânicos;
- Humina: é a fração da matéria orgânica insolúvel em bases;
- Ácido Himatomelânico: é a fração das substâncias húmicas solúvel em álcool.

A matéria orgânica classifica-se esquematicamente de acordo com a Figura 3.3.

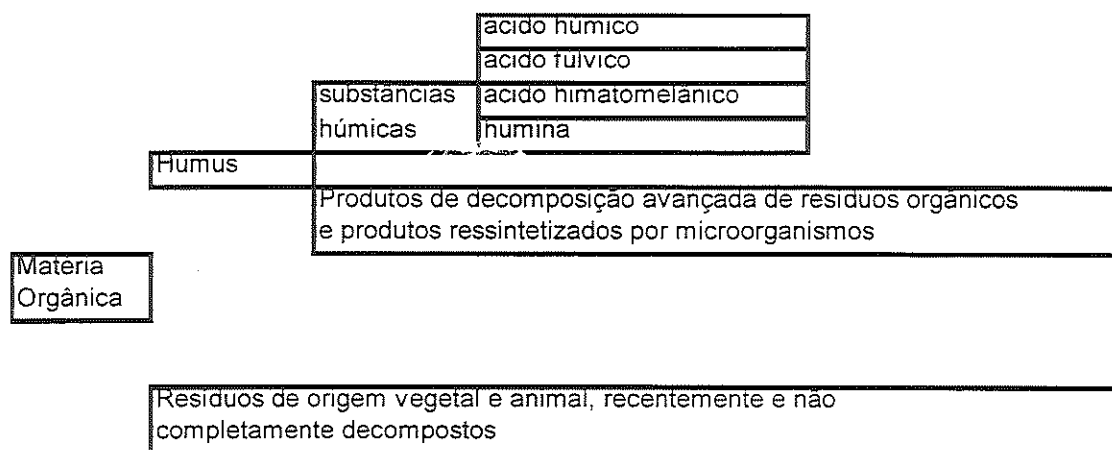


FIGURA 3.3- Classificação da matéria orgânica

Fonte: Santaella (1993)

A estrutura das substâncias húmicas

Segundo SANTAELLA (1993), citando STEELINK (1963)⁹ muito pouco sabe-se sobre a estrutura das substâncias húmicas, pois esta depende do tipo de sedimento e solo, do tipo de vegetação e vida animal existentes e das condições climáticas que se formam as substâncias húmicas, sendo portanto, impossível extraí-las de uma fonte convenientemente reproduzível e generalizar suas propriedades físicas, sua fórmula empírica e sua estrutura. Não existe um único ácido húmico ou ácido fúlvico e por isso, estes devem ser descritos em termos do seu ambiente e do procedimento de extração, pois existem indicações de que a estrutura das substâncias húmicas pode variar com o método de extração empregado.

Vários pesquisadores têm proposto diversas estruturas para o ácido húmico e algumas dessas propostas são mostradas a seguir na Figuras 3.4.

⁹ STEELINK, C. (1963). What is humic acid? *Journal of Chemical Education*, v.40, n.7, p.379-384.

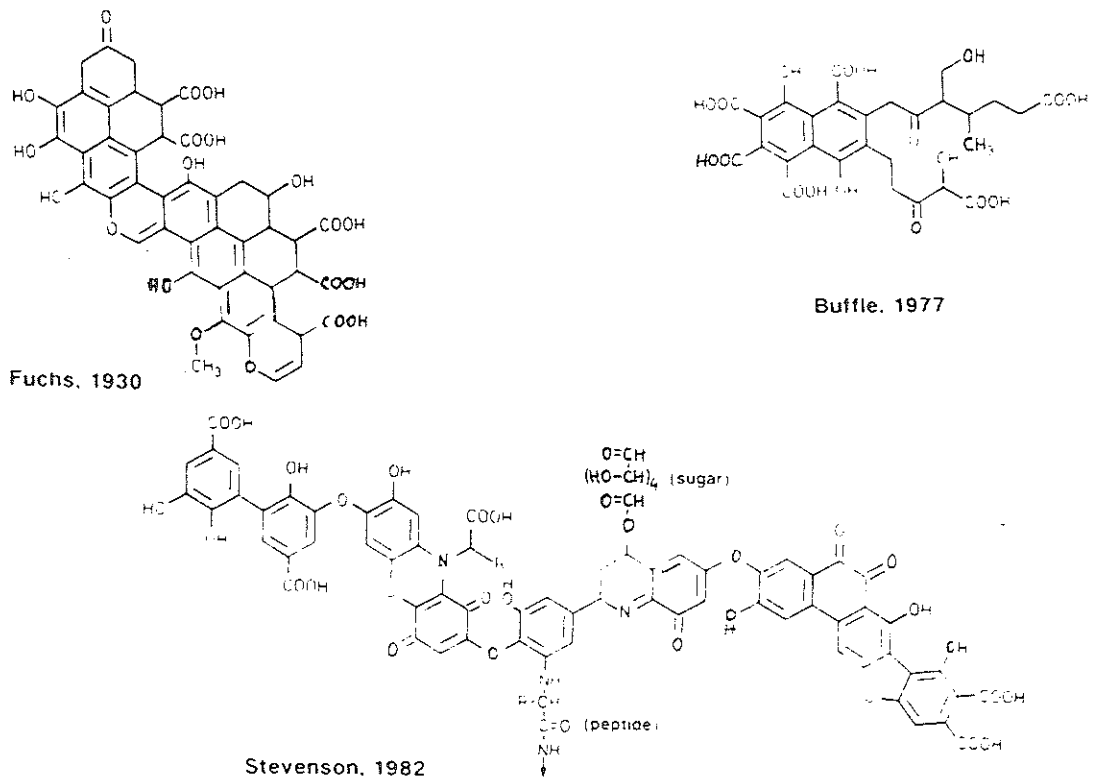


Figura 3.4- Algumas propostas de estrutura das substâncias húmicas. Fonte SANTAELLA (1987)

SNOEYINK (1980), sobre as substâncias húmicas o autor comenta, que estas, são um grupo extremamente complexo e diverso de materiais orgânicos cuja estrutura não é bem definida. Elas são uma mistura de produtos da decomposição e subprodutos da matéria orgânica natural produzida por plantas e animais. As substâncias húmicas têm suas características físicas e químicas pouco definidas e tem sido caracterizadas como amorfas, marrom ou preta, hidrofílica, ácida, polidispersa e de peso molecular variando de centenas a dezenas de milhares.

Conforme já exposto, as substâncias húmicas têm sido arbitrariamente divididas em três grupos diversos de compostos: ácidos fúlvicos são solúveis em ácidos (pH~1) e base; ácidos húmicos são solúveis em base, mas precipitam em ácido; humina é insolúvel em ácido e base. Porém, alguns pesquisadores definem as substâncias húmicas em dois grupos: ácidos húmicos e fúlvicos, assumindo que a humina têm as características dos ácidos húmicos mas que a sua solubilidade em base é impedida devida a sua associação com minerais de argila em águas naturais. Os ácidos fúlvicos apresentam-se como grupo predominante de

substâncias húmicas em águas naturais, possuem um peso molecular menor que os ácidos húmicos, contem grande quantidade de oxigênio, e este apresenta-se na grande maioria localizado nos grupos carboxílicos.

A estrutura química dos ácidos húmicos e fúlvicos não é muito bem conhecida, porém alguns grupos funcionais são conhecidos, conforme figura 3.5.

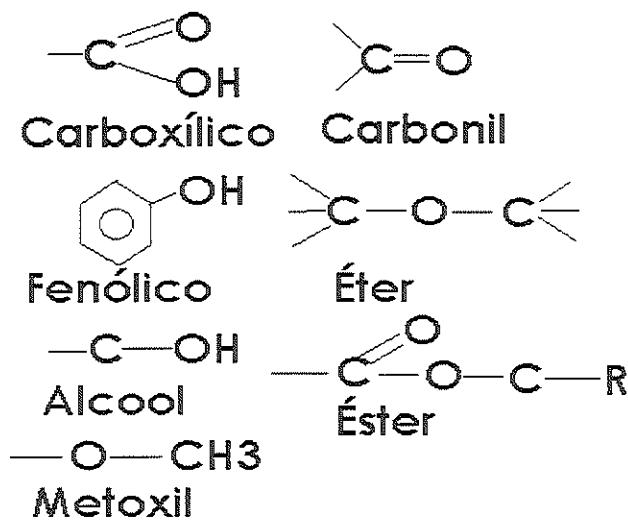


Figura 3.5: Principais grupos funcionais das substâncias húmicas

Fonte: SNOEYINK (1980)

Os grupos funcionais nitrogenados também são bastante comuns na estrutura das substâncias húmicas.

O Quadro 3.1 apresenta as propriedades físicas e químicas dos ácidos húmicos e fúlvicos.

Quadro 3.1 : Propriedades físicas e químicas dos ácidos húmicos e fúlvicos.

Fonte: SNOEYINK (1980)

Propriedade	ácidos húmicos	ácidos fúlvicos
Composição dos elementos (% em peso)		
C	50-60	40-50
H	4-6	4-6
O	30-35	44-50
N	2-4	<1-3
S	1-2	0-2
Solubilidade em ácido forte (pH 1)	não solúvel	solúvel
faixa de peso molecular	< 100 - alguns milhões	180 - 10000
distribuição dos grupos funcionais	Porcentagem de oxigênio no grupo funcional indicado	
carboxil	14-45	58-65
fenol	10-38	9-19
álcool	13-15	11-16
carbonil	4-23	4-11
metoxil	1-5	1-2

Segundo THURMAN (1985)¹⁰, citado por BECKETT (1990), os níveis da matéria orgânica dissolvida expressa em MOD, variam enormemente de acordo com a fonte de água, localidade geográfica e época do ano. Os rios e lagos podem conter de 1-60 mg/L de MOD, sendo mais típicos valores entre 2 e 10 mg/L. A combinação da produção de plantas primárias e a decomposição é usualmente o fator determinante nos níveis de MOD em águas naturais. Em águas do mar e de chuva os níveis de MOD são menores que 1 mg/L. Usualmente 40-90% do total de MOD presentes em águas naturais pode ser removido e isolado por adsorção em resinas.

Citados pelo mesmo autor, MALCOLM (1985)¹¹, comenta que as substâncias húmicas podem ser subdivididas em duas frações: ácidos húmicos, com precipitação em valores de pH menores que 2 e, ácidos fúlvicos, solúveis em pH baixo. Na maioria das águas não coloridas os

¹⁰ THURMAN E.M. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Nijhoff/Junk, Dordrecht, Netherlands, 1985.

¹¹ MALCOLM, R.L. Humic substances in river and streams, in: "Humic Substances in Soil, Sediment and Water", G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, and P. McCarthy, eds. Wiley-Interscience, New York, 1985 pp 181-210.

ácidos húmicos são a maior fração presente (45% do MOD presente). Em águas altamente coloridas a fração do ácido húmico pode representar grande proporção do MOD presente.

Características e propriedades gerais das substâncias húmicas

Segundo SANTAELLA (1993) as substâncias húmicas não possuem as propriedades e características normalmente associadas aos compostos orgânicos bem definidos, uma vez que não é possível extraí-las de uma fonte convenientemente reproduzível e determinar suas propriedades pelos métodos químicos.

As substâncias húmicas são macromoléculas hidrofílicas e polieletrólitos carregados negativamente, cujas massas moleculares variam de $3,32 \times 10^{-19}$ a $8,30 \times 10^{-16}$ mg. Formam um sistema coloidal de natureza predominantemente aromática com caráter fenólico, pertencendo ao grupo dos heteropolicondensados de alta resistência ao ataque microbiológico (PAULI, 1966¹² citado por SANTAELLA, 1993).

O número de grupos carboxílicos e fenólicos e a presença ou não de outros grupos funcionais, em quantidades variáveis, afeta a estabilidade das substâncias húmicas na água.

Quanto maior o pH do meio, maior será a estabilidade das partículas coloidais porque há um aumento na densidade de cargas dos grupos funcionais ionizados e, portanto, será mais difícil sua coagulação e precipitação (EDZWALD, HALF E BOAK, 1977).

As substâncias húmicas complexam-se muito facilmente com metais e óxidos e interagem com argilo-minerais, ácidos graxos e pesticidas, promovendo sua solubilização. Por estarem envolvidas com o metabolismo e respiração celular, alteram significativamente o ambiente. São substâncias sólidas com coloração que varia do amarelo ao marrom escuro ou preto,

¹² PAULI, F. (1966). Physico-chemical methods in modern humus research. *Jena Review*, v.11, n.1, p.3-6.

dependendo do seu grau de polimerização. Do ponto de vista tecnológico, águas ricas em substâncias húmicas trazem problemas para as estações de tratamento, uma vez que, ao serem tratadas com cloro produzem diversas substâncias, algumas das quais tóxicas, de gosto e odor desagradáveis, provenientes de reações com estruturas aromáticas (PLECHANOV, 1983¹³ citado em SANTAELLA, 1987), além das substâncias húmicas provocarem corrosão e crescimento microbiológico nos condutos de água (TOLEDO, 1973).

MALCOLM (1985)¹⁴, citado por BECKETT (1990), comenta que existem várias suposições sobre a exata estrutura molecular das substâncias húmicas. Uma delas é que as substâncias húmicas consistem de uma mistura complexa contendo um número infinito de diferentes estruturas eventuais, sugerindo que elucidar uma estrutura de substância húmica é uma tarefa inútil. Propriedades como solubilidade, acidez, capacidade de complexação com metais e atividade superficial são determinadas pelo oxigênio retido nos grupos funcionais. Os maiores grupos funcionais são: carboxílico, fenólico, hidroxílico, carbonil, éter e éster. O peso molecular das substâncias húmicas têm sido um assunto muito controvertido, tendo seus valores variando de 500-200000 Dalton. O exato mecanismo que envolve a formação das substâncias húmicas não é conhecido, e certamente, envolvem mecanismos de degradação biológica da matéria orgânica (lignina, celulose e polipeptídeos). Em adição a este fato a polimerização (reação com UV, por exemplo), condensação e reações de oxidação podem ocorrer modificando estes produtos da degradação. As substâncias húmicas aquáticas podem ser derivadas tanto do lixiviamento

¹³ PLECHANOV, N. (1983). Studies of molecular weight distributions of fulvic and humic acids by gel permeation chromatography. Examination of the solute molecular composition using IR, UV, fluorescence and weight measurement as detection techniques. *Organics Geochemistry*, v.5, n.3, p.143-149.

¹⁴ MALCOLM, R.L. Humic substances in river and streams, in: "Humic Substances in Soil, Sediment and Water". G.R. Aiken, D.M Mckinight, R.L. Wershaw, and P> McCarthy, eds., Wiley-nterscience, New York, 1985 pp 181-210.

de sedimentos terrestres e da matéria orgânica do solo como pela ação de bactérias no fitoplâncton.

MYNENI, BROWN, MARTINEZ & MEYER-ILSE (1999), realizaram um estudo em estruturas de substâncias húmicas extraídas da água do rio Suwannee, na Georgia e amostras de solo de Mollic Epipedon, Illinois. Através de fotografias tiradas por meio da espectromicroscopia de raio-x os autores verificaram grandes alterações no tamanho e geometria da estrutura das moléculas de substância húmica extraídas de solos e rios, quando os valores de pH, as concentrações de carbono e de cátions complexantes eram variados. A estrutura variava desde formas planas dispersas até agregados globulares compactos. Os tamanhos médios das estruturas variaram desde menores que 0,1µm até 8 µm em diferentes condições de pH e concentrações.

De acordo com os mesmos autores, mudanças na estrutura macromolecular das substâncias húmicas podem modificar a área superficial e alterar o grupo químico funcional com a protonação e complexação de cátions, assim como alterar a intensidade de adsorção e a biotransformação de contaminantes como pesticidas e solventes, além de afetar os processos bioquímicos.

3.4 - Ferro e Manganês em Águas de Abastecimento

3.4.1 - Ocorrência

Segundo WHITE (1972), o ferro e manganês são relativamente abundantes na crosta terrestre. A litosfera contém aproximadamente 5 por cento de ferro e 0,1 por cento de manganês. O ferro está presente no solo e em minerais, principalmente como óxido férrico insolúvel, já o manganês, como dióxido mangânico. O ferro e manganês ocorrem, também, na forma de carbonatos insolúveis como siderita (FeCO_3) e rodocrosita

(MnCO_3). Desde que as águas subterrâneas contenham apreciáveis quantidades de dióxido de carbono dissolvido (30-50mg/l) os carbonatos podem ser dissolvidos para formas solúveis, como o bicarbonato ferroso ou manganoso ou ainda na forma de sulfato.

RICHTER & AZEVEDO NETTO (1991), sobre a presença de ferro, afirmam que ao caminho percorrido pelas águas na natureza condiciona as impurezas que elas adquirem. Assim como se apresentam águas de grande pureza que se acumulam nos glaciais, ocorrem águas com elevado teor de cálcio, águas ferruginosas etc. No Brasil, são comuns as águas com teor de ferro, particularmente aquelas captadas em terrenos antigos e aluviões. Às vezes, além de compostos de ferro, ocorrem também impurezas de manganês. Ainda segundo os mesmos autores, teores elevados de ferro são encontrados, com maior freqüência nos seguintes casos:

- águas superficiais, com matéria orgânica, nas quais o ferro se apresenta ligado ou combinado com a matéria orgânica e, freqüentemente, em estado coloidal;
- águas subterrâneas (poços, fontes e galerias de infiltração), agressivas (pH baixo, ricas em gás carbônico e sem oxigênio dissolvido), sob a forma de bicarbonato ferroso dissolvido;
- águas poluídas por certos resíduos industriais ou algumas atividades de mineração.

Segundo FILHO(1964), a respeito da ocorrência destes metais, afirma que, de modo geral o ferro ocorre muito mais que o manganês, embora freqüentemente ocorram em conjunto. Esses minerais são associados com o xisto e o arenito e com depósitos aluviais em áreas pantanosas. Os poços perfurados em xisto ou arenito, ou os poços rasos em material aluvional, tendem, conseqüentemente, a produzir água contendo ferro e manganês.

As águas de superfície, armazenadas em represas que inundam tais formações, são também propensas a acumular ferro e manganês, porque a decomposição da matéria orgânica acumulada na parte mais profunda dos açudes resulta na eliminação do oxigênio dissolvido e na produção de

dióxido de carbono, de modo que os compostos de ferro e manganês existentes no solo e nas rochas inundadas, são convertidos em compostos solúveis. Quando correntes verticais fazem as camadas mais profundas de água atingir a superfície dos açudes, o ferro e manganês são oxidados e precipitados, e a seguir sedimentam para as partes mais profundas das represas, onde ocorre a dissolução na ausência de oxigênio. Assim, as águas próximas a superfície das represas são provavelmente mais livres de ferro e manganês.

O ferro e o manganês, quando encontrados em águas naturais de baixo pH e na ausência de oxigênio, estão sob as formas quimicamente reduzidas, solúveis, as quais são invisíveis. Quando o material é oxidado pela aeração ou pela aplicação de cloro, os minerais são precipitados e o ferro confere a água uma aparência de vermelho a preto, e o manganês, de púrpura a preto.

Segundo GALVIN (1996), citando WHO (1993)¹⁵, o ferro na água é originado da dissolução de rochas e minerais, produção de aço e outras atividades industriais. O ferro na superfície encontra-se normalmente como ferro trivalente variando entre 0,1 até 0,3 mg/L, espera-se que esta forma precipite como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em pH em torno de 7,5. Os sais de ferro divalente são mais solúveis. Em águas superficiais ricas em CO_2 e pobremente oxigenada são freqüentes altas concentrações de ferro total. Em águas de lagos, rica em matéria orgânica, o ferro geralmente forma complexos muito estáveis causando sérios problemas ao tratamento destas águas. O ferro é encontrado em águas naturais em níveis que variam de 0,5 a 50 mg/L. Em lagos e reservatórios, a dinâmica do ferro envolve desde pequenas concentrações de ferro total na superfície da coluna d'água durante o período de mistura termal (águas bem oxigenadas) até altos níveis de ferro (especialmente ferro divalente) em águas profundas pobremente oxigenadas (período de estratificação termal) produzido através da redução

¹⁵ WHO (World Health Organization), 1993. Guidelines for Drinking Water Quality (2nd edn.), Vol.I Geneve(Switzerland).

biológica ou eletroquímica do Fe^{+3} precipitado presente em sedimentos de lagos.

Segundo STUMM & MORGAN (1981), as águas naturais adquirem suas características químicas pela dissolução e por reações químicas com sólidos, líquidos e gases que entram em contato com a água nas diversas fases do ciclo hidrológico. Toda a matéria da superfície terrestre e das mais profundas camadas da litosfera participam de uma lenta e complicada migração. Processos de desgaste, transporte e deposição são agentes desta migração proporcionando tanto a dissolução de minerais na água, quanto a formação de solos e rochas.

Os minerais contidos nas rochas responsáveis pela dissolução do ferro na água são principalmente, os óxidos de ferro (hematita) e os carbonatos (siderita), porém outros minerais como a faiolita (Fe_2SiO_4), pirita (FeS_2), pirofita (FeS), Geotita ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidocrosita ($\gamma\text{-FeOOH}$), limonita ($\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) e magnetita (Fe_3O_4) podem estar presentes. Já no caso do manganês minerais como a rodocrosita (MnCO_3) e sulfeto mangânico (MnS) após dissolvidos, são os responsáveis pela contaminação da água com manganês.

Segundo O' CONNOR (1971), a presença de ferro e manganês em águas subterrâneas é geralmente atribuída à dissolução de rochas e minerais, principalmente óxidos, sulfetos, carbonatos e silicatos contendo estes metais.

O ferro ocorre em silicatos de rochas ígneas. Ele aparece na forma de vários óxidos, como a magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), e limonita ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). O sulfeto e minerais de carbonato são fontes importantes de ferro. Entre eles incluem-se a pirita (FeS_2) e a siderita (FeCO_3).

O manganês encontra-se em abundância em rochas metamórficas e sedimentares. Somente pequena parcela em rochas ígneas. Óxidos mangânicos como a manganita (MnOOH), pirolusita (MnO_2) e

hausmamita(Mn_3O_4) podem se acumular no solo como a maioria dos constituintes solúveis das rochas. A rodocrosita ($MnCO_3$) é particularmente importante no equilíbrio do manganês nas águas naturais.

O fato do manganês ser menos abundante que o ferro como mineral explica o fato de que o ferro é mais frequente que o manganês em águas subterrâneas. Os hidróxidos e carbonatos do manganês(II), por outro lado, são mais solúveis que os de ferro(II).

A dissolução dos minerais de ferro e manganês é, na sua maior parte, atribuída à ação do dióxido de carbono nas águas subterrâneas. A maioria do dióxido de carbono (CO_2) é gerada pela decomposição bacteriana da matéria orgânica lixiviada do solo. A dissolução destes minerais acontece em condições anaeróbias e na presença de agentes redutores (substâncias orgânicas e sulfito de hidrogênio) capazes de reduzir os óxidos de ferro e manganês para o estado ferroso(Fe(II)) e manganoso(Mn(II)).

As concentrações de ferro e manganês em águas naturais são limitadas pela solubilidade dos seus carbonatos: siderita e rodocrosita. Águas com altos valores de alcalinidade contêm menores concentrações de ferro e manganês em solução do que águas com baixa alcalinidade.

Segundo MICHALAKOS, NIEVA, VAYENAS E LIBERATOS (1997), o ferro nas águas superficiais é geralmente presente na forma Fe(III). Ele está presente no estado dissolvido em camadas profundas de alguns reservatórios com pouco oxigênio dissolvido ou em águas subterrâneas, na forma de Fe(II), $Fe(OH)^+$ ou na forma de quelatos. As formas dissolvidas do ferro podem ser precipitadas pelo incremento do potencial de oxidação, do pH ou de ambos.

De acordo com GALVIN (1996), citando Pourbaix (1966)¹⁶, as formas divalentes de ferro apresentam-se complexadas com amina, compostos de hidroxilas orgânicas, hipofosfatos etc. Algumas formas de ferro divalente são pouco solúveis como carbonatos, fosfatos e sulfitos.

¹⁶ POURBAIX, M (1966) Atlas of Electrochemica Equilibria. Pergamon Press Ed. Oxford (England).

Segundo GALVIN (1996), citando Degrémont (1979), Wetzel (1981), Marín Galvin (1995)¹⁷ a presença do metal em águas de abastecimento, podem tanto resultar do uso de coagulantes de ferro, corrosão do sistema e conseqüente aparecimento de cor, turbidez, gosto e odor. Nestes últimos, certamente a bactéria férrica esta envolvida.

Segundo AZIZ & SMITH (1992), o manganês pode estar presente na água em concentrações de até 10 mg/L, no entanto são raros os casos em que estas concentrações excedem 1mg/L. O manganês é dissolvido de rochas e redepositado como óxido, hidróxido ou carbonato. De acordo com os autores 40% da água de abastecimento dos EUA apresentam níveis maiores que os recomendados de ferro e/ou manganês. Devido ao grande número de valências existentes (1 à 7), a química de oxidação do manganês é mais complexa que a do ferro. A aeração para remoção de manganês é um processo ineficiente e lento em valores de pH em torno do neutro. Comumente são requeridos oxidantes fortes como o permanganato de potássio (KMnO₄) em valores de pH maiores que 7,5, cloro (Cl₂) em valores de pH maiores que 8,5-9,0 e dióxido de cloro (ClO₂) em valores de pH maiores que 7,0.

Segundo GALVIN (1996), o manganês é altamente difundido na natureza. Pirolusita (dióxido de manganês) e sulfeto são minerais amplamente encontrados. Eles podem ser facilmente dissolvidos por soluções oxidantes neutras ou ácidas acarretando na formação do íon manganoso. Um oxidante leve pode oxidar a solução manganosa até a formação de óxidos sólidos, já um oxidante enérgico pode oxidar estas soluções até o estado hexavalente ou heptavalente. O manganês encontra-se na água na forma dissolvida, coloidal e formas complexadas em que é conhecida a rápida formação do complexo matéria orgânica - Mn que são

¹⁷ DEGRÉMONT (1979) Manual técnico del Agua. Bilbao (Spain). WETZEL. R.G (1981) Limnologia (Spain edn.) Omega S.A Ed. Barcelona (Spain). MARÍN GALVIN. R (1995). Análisis de Águas y

muito estáveis e causam grandes problemas nos processos de produção de água potável.

A formação dos complexos inorgânicos e orgânicos é muito semelhante ao ferro, assim como a dinâmica em lagos e reservatórios que variam de acordo com o período do ano, tendo maiores concentrações em grandes profundidades em períodos de estratificação termal. Geralmente, a concentração de manganês em águas naturais variam desde concentrações muito baixas $\mu\text{g/L}$ até $0,5 \text{ mg/L}$ (em alguns casos $> 1 \text{ mg/L}$).

3.4.2 - Complexação do ferro e manganês com a matéria orgânica

Segundo SNOEYINK & JENKINS (1980), a formação de complexos envolvendo ligantes orgânicos é importante em duas áreas gerais da química da água. Primeiro, na análise dos vários constituintes da água, compostos orgânicos são usados como agentes complexantes, por exemplo na determinação de dureza, como indicadores em testes de DQO ou na determinação do níquel por análise colorimétrica. Segundo, uma grande variedade de compostos orgânicos em águas naturais e residuárias podem agir como complexadores de íons metálicos. A natureza e extensão da complexação de íons metálicos em águas naturais não é bem definida, provavelmente pelo pouco conhecimento da natureza destes compostos orgânicos.

Ainda segundo os mesmos autores, conforme exposto anteriormente sobre as características das substâncias húmicas, estas pertencem a um grupo extremamente complexo e diverso de matérias orgânicas cuja estrutura não é muito bem definida. Quanto à interação entre substâncias húmicas e metal fica difícil definir a natureza dos produtos de uma reação química quando a natureza de um dos reagentes não é conhecida. Além

disso as substâncias húmicas apresentam variações de uma água para a outra.

Segundo O' CONNOR (1971), a formação de complexos orgânicos e quelatos aumentam a solubilidade do ferro e manganês. Frequentemente, quando dificuldades na oxidação são encontradas, complexos orgânicos de ferro e manganês são citados. O ferro complexado com matéria orgânica na forma Fe(III) é mais estável que o íon ferroso Fe(II) (também complexado), que por sua vez tem estabilidade muito maior que o manganês Mn(II) complexado. Enquanto o Fe(II) pode formar complexos com álcools, ésteres, diketonas e aldeídos, o Fe(III) pode formar complexos (coloridos), tanto com estes como com éteres e fenóis. A cor encontrada em águas naturais podem frequentemente serem causadas por fortes dispersões coloidais de ferro. No caso do manganês, a ligação entre Mn(IV) e $(OH)^-$ é mais forte do que entre Fe(III) e $(OH)^-$, por isso é raro a formação de complexos orgânicos ou inorgânicos com o Mn(IV) em águas naturais.

De acordo com TOLEDO (1973), citando D' YANONOVA(1962)¹⁸, ficou claro que o ferro presente em quelatos perde suas propriedades catiônicas não formando mais fosfatos insolúveis e não precipitando na forma de hidróxidos, permanecendo em solução.

Segundo SNOEYINK & JENKINS (1980), compostos coordenados ou complexos consistem em um ou mais átomos centrais ou íons centrais, geralmente metais, com um número de moléculas ou íons denominados ligantes rodeando-os e ligando-se a eles. Os complexos podem ser não-iônicos, catiônicos ou aniônicos, dependendo das cargas dos íons centrais e ligantes. Usualmente os íons centrais e ligantes podem estar presentes individualmente ou complexados.

De acordo com os mesmos autores, o número total possível de ligações ao átomo ou íon central é referido como sendo o número de

¹⁸ D'YANONOVA, K.V. (1962). Iron humus complexes and their role in plant nutrition. Soviet Soil Sci., 7: 692-698.

coordenação. Os ligantes são atrelados às espécies centrais por ligações coordenadas covalentes não livres em que os elétrons participantes são derivados dos ligantes. Com isso, pode-se admitir que as espécies centrais são como aceptores de elétrons e os ligantes como doadores de elétrons. Desde que os íons metálicos têm uma afinidade por estarem recebendo (aceptando) elétrons, eles formarão compostos coordenados, com uma maior tendência quanto maior for a afinidade por aceitar elétrons. Os ligantes que “atacam” o íon central somente em um ponto são chamados de ligantes monodentatos, já os ligantes que “atacam” em mais pontos são chamados de multidentatos ou agentes quelatos. Complexos contendo um íon central são chamados de mononucleares, quando possuem mais de um íon central eles são chamados de polinucleares. O tamanho dos complexos formados variam consideravelmente dependendo do número de pontos de ligação e do número de íons centrais.

A estabilidade de um complexo não depende da sua constante de reação, mas sim da constante de estabilidade. A estabilidade do complexo é proporcional à carga do íon metálico. O fenômeno de incremento da estabilidade do complexo com o aumento do número de ligações ao íon metálico central é denominado como “efeito quelato”.

Ao introduzir um ligante que forma complexos com dois íons metálicos, o ligante irá formar complexos preferencialmente, com o íon metálico que produzir o complexo com maior estabilidade.

De acordo com os mesmos autores, as substâncias húmicas têm incontestavelmente a habilidade de combinar consideráveis quantidades de íons metálicos. Muitos metais podem ter suas concentrações solúveis elevadas em até 10000 vezes quando associados a matéria orgânica de solos alagados. Isto têm sido observado em muitas águas naturais, o ferro trivalente é associado a cor causada por orgânicos. SCHNITZER (1971)¹⁹, citado por SNOEYINK (1980) estima que uma solução contendo 10 mg/L de

¹⁹SCHNITZER, M. Metal-Organic Matter Interactions in Soils and Waters, in Organic Compounds in Aquatic Environments, S.D. Faust and J.V Hunter, eds. Dekker, New York, 1971, p.297.

ácido fúlvico pode manter em solução 8,4 mgFe(III)/L e 4,0 mg Al(III)/L. A concentração de Fe(III) é maior que 2 vezes a concentração esperada em solução na água. Por esta razão, a questão a ser discutida não é a incontestável habilidade das substâncias húmicas de combinar com metais, e sim, a natureza desta associação. Quanto à esta questão, dois modelos são considerados:

- a formação de complexos ou quelatos entre os grupos funcionais das substâncias húmicas e o metal;
- a associação entre as substâncias húmicas e a partícula coloidal do hidróxido metálico (possivelmente através da adsorção da superfície da partícula), onde as partículas coloidais são peptizadas, ou estabilizadas, em suspensão prevenindo sua coagulação ou sedimentação.

A formação de uma ou outra destas associações entre substância húmica e metal pode depender do estado inicial da matéria húmica e metal, suas solubilidades, concentrações relativas e valores de pH. Altas concentrações de metais (excedendo os limites de solubilidade dos hidróxidos metálicos) pode favorecer a peptização das partículas sobre complexos solúveis.

Uma grande variedade de compostos orgânicos em águas naturais e residuárias pode agir como agentes complexantes de íons metálicos. A natureza e extensão da complexação do íon metálico por orgânicos não é muito bem definida, provavelmente porque a natureza destes compostos não é definida, e porque existe uma grande complexidade nos estágios de complexação destes metais e sistemas multiligantes. (SNOEYINK & JENKINS, 1980)

De acordo com os mesmos autores, através do "bloqueio" dos vários grupos funcionais das substâncias húmicas e da exposição de metais em solução, é possível obter uma idéia de qual grupo funcional é mais

importante na complexação do metal. Citados pelos autores, SCHNITZER & KHAN (1972)²⁰, reportam que em valores de pH de 3,5, 75% do Fe^{+3} presente, 66% do Al^{+3} e 50% do Cu^{+2} reagem fortemente com grupos carboxílicos e grupos fenólicos. Destes 8% do Fe^{+3} , 20% do Al^{+3} e 32% Cu^{+2} reagem mais fracamente com o grupo carboxílico isoladamente. Os experimentos indicam que os grupos de álcoois não formam complexos com metais.

GHOSH & SCHNITZER (1980)²¹, appud BECKETT (1990), realizaram um estudo sobre a atividade superficial das substâncias húmicas utilizando método viscosimétrico. Os autores observaram que, nas condições que prevalecem na água e solo, as substâncias húmicas apresentam-se como colóides lineares. No entanto, elas podem apresentar-se como esferocolóides rígidos em altas concentrações de solução ou em valores baixos de pH.

Segundo BECKETT (1990), o primeiro resultado significativo dos experimentos de mobilidade das partículas é que, a não ser em isoladas exceções, as cargas das substâncias húmicas são sempre negativas.

TIPPING (1981)²², citado por BECKETT (1990), comenta que no caso de cargas positivas de Al e Fe (óxidos) a atração não envolve a adsorção das moléculas carregadas negativamente pelos simples mecanismos de atração eletrostática, mas sim pela formação de ligações covalentes entre as superfícies dos grupos OH e grupos funcionais carboxílicos. Segundo o mesmo autor a presença de cátions divalentes de Ca^{+2} e Mg^{+2} , incrementam a adsorção com óxidos de ferro.

²⁰ SCHNITZER M., KHAN, S.U. Humic Substances in Environment. Dekker, New York. 1972.

²¹ GHOSH, K. SCHNITZER, M. Macromolecular structures of humic substances. Soil Science. 1980, 129: 226-276.

²² TIPPING, E. Adsorption by goethite(α - FeOOH) of humic substances from tree different lakes. Chem. Geol. 1981. Vol.33, pp.81-89.

Uma interessante descoberta feita por SHOLKOVITZ et al. (1978)²³, citado por BECKETT (1990), reside no fato que, dos cátions divalentes predominantes na água do mar, o Ca produz grande parte da coagulação em relação ao Mg. Isto demonstra que além dos efeitos eletrostáticos, interações químicas específicas entre o metal e a superfície do colóide são envolvidos nos mecanismos de coagulação. Além disso, BOYLE et al. (1977)²⁴ notaram que a eficiência da coagulação dos íons metais divalentes obedeciam a mesma ordem de habilidade de formar complexos coordenados. Isto, possivelmente, reflete do fato que os mecanismos de coagulação podem envolver a formação de metais complexados com os grupos funcionais contidos nas moléculas orgânicas adsorvidas nas superfícies das partículas.

NICHOLSON (1987)²⁵, appud BECKETT (1990), conduziu trabalhos que indicam que o ferro coloidal em uma água altamente colorida contendo 25 mg/L de MOD têm a coagulação por sais dificultada em relação ao ferro coloidal em águas contendo 8 mg/L de MOD.

BECKETT (1990), comenta que os tamanhos dos complexos metálicos com as substâncias húmicas variam com o metal e com o grupo funcional envolvido.

²³ SHOLKOVITZ, E.R. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1978. Vol.41, pp-77-86.

²⁴ BOYLE, E.A. et al. (1977). The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41:1313-1324.

²⁵ NICHOLSON, G.J. (1987). Studies on sedimentation field-flow fractionation and coagulation of fluvial colloid matter. M. App. Sci. Thesis. Chisholm Institute of technology, Melbourne.

3.4.3 - Problemática da presença de concentrações de ferro e manganês

A presença de ferro e manganês na água de abastecimento pode acarretar em diversos problemas.

Segundo RICHTER & AZEVEDO NETTO (1991), os teores excessivos de ferro nas águas apresentam vários inconvenientes:

- mancham tecidos, roupas, utensílios sanitários etc;
- causam sabor desagradável, “metálico”;
- prejudicam a preparação de café e chá;
- interferem em processos industriais (fabricação de papel, tecidos, tinturarias e cervejarias) etc;
- podem causar depósitos e incrustações;
- podem possibilitar o aparecimento de bactérias ferruginosas nocivas.

FILHO(1964), discute o problema da poluição nas canalizações decorrente do crescimento de bactérias ferruginosas(Crenothrix). Segundo o autor a poluição das canalizações que conduzem águas portadoras de ferro e manganês é agora conhecida como sendo resultado de uma série de reações bioquímicas, as quais podem ser vistas como uma contrapartida dos processos geológicos naturais, que resultam na formação de grandes depósitos pantanosos de ferro e manganês. Alguns fatores que devem ser considerados, ao se tentar explicar os fenômenos observados, tal como ocorrem nas canalizações de água, podem ser resumidos:

- A Crenothrix e os organismos colaboradores florescem em águas que possuem traços de ferro ou manganês ou de ambos. Desenvolvem-se como uma massa uniforme ou como lodo aderido à parede do tubo ou de outras superfícies submersas;

- As bactérias ao desenvolverem-se produzem condições alcalinas que são favoráveis à precipitação local ou intracelular dos íons metálicos;
- É ainda discutível se estas bactérias dependem da oxidação dos metais como uma condição para a sua subsistência. Presumivelmente os metais atuam como simples fatores de desenvolvimento, isto é, como vitaminas;
- Durante o processo de decadência orgânica, as reações químicas são reversíveis e a produção local de ácido e o reduzido potencial de oxidação provocam dissolução dos metais. O processo de decomposição é acompanhado pela produção de gosto e odor;
- As variações locais no pH e no potencial de oxidação, produzida pela resistência a difusão causada pelas paredes das células e outros obstáculos, são a causa de circuitos de erosão, cujos subprodutos fornecem material nutriente adicional e aumentam a taxa de deposição;
- A precipitação do ferro e manganês é catalizada pelos depósitos existentes dos óxidos dos mesmos.

O resultado final destes processos complexos é que o ferro e o manganês se acumulam nos sistemas de distribuição. A ausência de oxigênio, principalmente nas pontas das redes, favorecerá a redução dos sulfatos em sulfetos, os quais se combinam com o ferro e formam compostos odorosos. A matéria orgânica sob a forma de tanino combinar-se-á com o ferro para formar um depósito negro, em aparência semelhante a tinta. Assim, o problema é remover o ferro e manganês, antes da sua entrada nos sistemas de distribuição, de modo a privar estes organismos do alimento necessário.

Segundo CARLSON, KNOCKE, GERTIG (1997) uma variedade de efeitos negativos, incluindo coloração, sabor e problemas em canalizações, podem ser atribuídos a presença de ferro e manganês em sistemas de abastecimento de água. A presença de ferro e manganês apesar de, aparentemente, não causar inconvenientes relacionados a saúde nas

concentrações habitualmente encontradas podem comprometer a confiabilidade pública.

De acordo com WONG (1984), além dos problemas já citados referentes à presença de ferro e manganês, estes causam problemas em unidades de abrandamento por se depositarem nas colunas trocadoras.

O Committee report: Research Needs for the Treatment of Iron and Manganese (1987) relata que problemas de ferro e manganês afetam sistemas de água muito mais que qualquer outra questão relacionada a qualidade da água. O comitê acredita que há muito que aprender sobre a química, tratamento e controle de ferro e manganês e que há espaço considerável para incremento da eficiência do tratamento associado a redução de custos. As necessidades de pesquisa para tratamento de ferro e manganês são as seguintes:

- Trabalhos quantitativos em cinética de oxidação de ferro e manganês e mecanismos incluindo retenção/oxidação em filtros, oxidação por meio de oxidantes fortes e, efeitos catalíticos e retardantes de sólidos inorgânicos e espécies orgânicas dissolvidas;
- Determinação de fatores que influenciam a redução de ferro e hidróxidos de manganês na ausência de oxidantes fortes e na presença de orgânicos;
- Caracterização de ferro e manganês precipitado, incluindo propriedades como: identidade mineral, tamanho e área de superfície das partículas, carga da superfície e controle das propriedades de precipitação para obtenção de uma remoção ótima;
- Determinação, caracterização e controle da capacidade de adsorção de vários precipitados de ferro e manganês para outros contaminantes presentes na água, facilitando assim a

remoção de ferro e manganês nas estações;

- Avaliação do papel de materiais orgânicos naturais e sua influência na complexação e redução/oxidação química de ferro e manganês e seu papel na estabilização do crescimento das partículas nos precipitados de ferro e manganês;

- Determinação do papel dos microrganismos nas transformações de ferro e manganês e desenvolvimento de métodos para controlar o crescimento microbiano;

- Avaliação da aplicabilidade de vários métodos de controle de fontes para manutenção de baixos níveis de ferro e manganês em águas subterrâneas e águas superficiais e posterior entendimento dos parâmetros que governam a entrada e as alterações na concentração de ferro e manganês nas fontes de água.

Segundo CLEASBY (1975), existem algumas regiões nos EUA, onde o conteúdo de ferro e manganês em águas de abastecimento é extremamente alto. Através de procedimentos propriamente aplicados é possível a precipitação e filtração desses metais. O autor discute as diferenças na filtração que, muitas vezes são enfrentadas de acordo com o precipitado formado (carbonato ou hidróxido), quando oxidantes químicos são utilizados.

3.4.4 - Toxicidade

De acordo com CULP (1974), o ferro na água não tem comumente caráter tóxico, porém concentrações acima de 0,3 mg/l são sujeitas a objeções. Segundo o autor, têm sido reportado problemas neurológicos relacionados a inalação da poeira de manganês, embora nada tivesse sido

reportado em relação a sua ingestão.

Segundo ROZEMA (1998), há metais essenciais que, quando em excesso, podem ser tóxicos. Esses são o cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio, selênio e zinco. Cada um desses minerais essenciais possui três níveis de atividade biológica:

- Níveis traço: exigido para um ótimo crescimento e desenvolvimento;
- Níveis homeostáticos: níveis de armazenagem; e
- Níveis tóxicos.

Tais metais são normalmente acumulados em níveis tóxicos por meio de exposição ocupacional ou acidental, além dos acúmulos ambientais.

GALVIN (1996), comenta que a presença de metais em águas naturais podem implicar em dois tipos de circunstâncias:

- efeitos positivos: quando o metal presente é essencial à saúde humana (Mo, Zn);
- efeitos negativos: quando o metal é tóxico, com efeitos indesejáveis para o homem e para o meio ambiente.

A concentração dos metais em água são função particular do comportamento químico e eletroquímico assim como outras condições do ambiente hidrológico. Os níveis de metais podem variar desde ng/L (10^{-9} g/L) ou μ g/L (10^{-6} g/L) conhecidos como níveis traço (berílio, cádmio, mercúrio) até mg/L (10^{-3} g/L) ou em alguns casos g/L (Ca, Mg, Na). Os efeitos dos diferentes metais variam desde benéficos (Ca, Zn) até problemáticos ou toxicamente perigosos em certos casos. Alguns metais são essenciais, enquanto outros podem causar efeitos adversos em consumidores, equipamentos e sistemas de água, dependendo de suas concentrações e comportamento fisiológico.

De acordo com o mesmo autor, do ponto de vista fisiológico, o ferro tem um papel de muita projeção: ele está presente em proteínas

(hemoglobina), citocromos e diversas enzimas redox. A ingestão de altos níveis de ferro causa a ruptura de diversos tecidos humanos. Já o manganês é essencial presente como elemento traço envolvendo a síntese de proteínas, dinâmica do colesterol e produção de hemoglobina. O manganês é conhecido como um catalisador enzimático. A deficiência de manganês no corpo está associada a moléstias cardíacas, anemias e a má formação de ossos em crianças. Por outro lado, a habitual ingestão de águas ricas em Mn (14mg/L) podem causar problemas cerebrais.

3.4.5 - Formas Predominantes em Água

De acordo com CLEASBY (1983), o ferro e manganês apresentam-se dissolvidos sob diferentes formas e dependem basicamente do pH. Alguns hidróxidos complexos de Fe(II) podem estar presentes na forma de Fe^{2+} , $FeOH^+$, $Fe(OH)_2^-$; o Mn(II) pode apresentar-se como Mn^{2+} , $MnOH^+$, $Mn(OH)_2^-$; assim como o Fe(III), que pode estar presente na forma solúvel como Fe^{3+} , $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3^-$. Segundo o mesmo autor outros complexos são possíveis tais como:

- complexos inorgânicos com bicarbonato, sulfato ou fosfato;
- complexos orgânicos de Fe(II), associados a ácidos húmicos e fúlvicos ou de Fe(III) formando complexos estáveis como os quelatos, freqüentemente coloridos. Além disso compostos orgânicos podem reduzir Fe(III) para Fe(II), resultando num retardamento da oxidação ou formando complexos orgânicos de Fe(II).

Quanto aos precipitados, ainda segundo Cleasby(1983), mais de uma forma é possível:

- Fe(II) pode formar $Fe(OH)_2$ ou $FeCO_3$ (depende da alcalinidade de carbonato presente);
- Mn(II) pode formar $Mn(OH)_2$ ou $MnCO_3$;
- Fe(III) pode formar $Fe(OH)_3$;
- Mn(IV) formar MnO_2 .

De acordo com O'CONNOR (1971), o ferro e manganês pode ser precipitados como carbonatos em águas contendo alcalinidade, pela adição de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou soda cáustica (NaOH). A Figura 3.6 demonstra a solubilidade das espécies de Fe(II), Mn(II) e Fe(III) com concentração total de carbonato de 10^{-3}M .

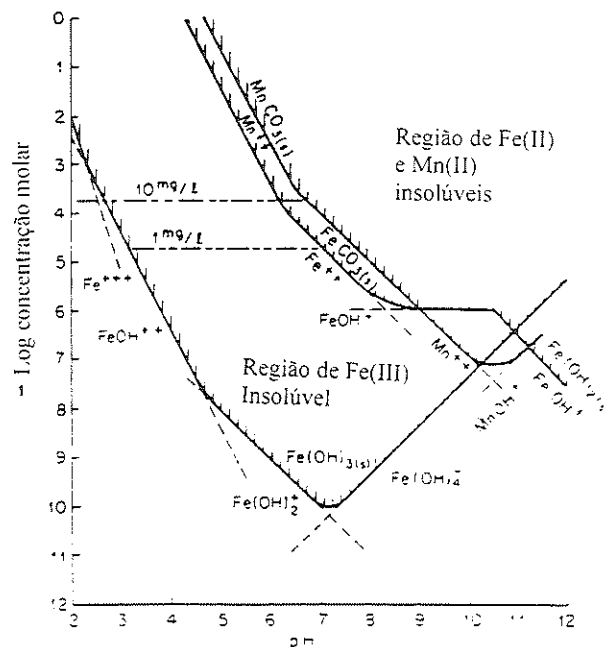


Figura 3.6 - Solubilidade das espécies de Fe(II), Mn(II) e Fe(III) para concentração total de carbonato de 10^{-3}M . Fonte O'CONNOR (1971)

Através da análise da Figura 3.6 pode-se notar que, dentro destas condições, pode-se esperar que o Fe(II) e Mn(II) precipita quase totalmente como carbonato em valores de pH acima de 8,5. A precipitação do Fe(II) e Mn(II) como hidróxidos requerem um incremento do pH para valores acima de 11. As formas de hidróxido férrico e dióxido mangânico são muito menos solúveis que os hidróxidos e carbonatos de Fe(II) e Mn(II).

3.4.6 - Oxidação e Remoção

Segundo DI BERNARDO (1993), são muitos os processos de remoção de ferro e manganês, embora a oxidação em pH apropriado com aeração ou uso de oxidantes químicos, sejam os mais utilizados em Saneamento Ambiental.

Segundo o mesmo autor, os métodos usualmente empregados para controle ou remoção de ferro e manganês da água de abastecimento são:

- Formação de precipitado e filtração
 - aeração, sedimentação e filtração (com ou sem adição de cloro e alcalinizante para ajuste de pH);
 - oxidação com permanganato de potássio, cloro, dióxido de cloro ou ozônio, seguida da filtração (com ou sem adição de alcalinizante);
- Troca iônica
- Estabilização com polifosfatos

A troca iônica é recomendável somente quando a concentração de ferro e manganês é muito baixa (geralmente menor que 0,5 mg/l). O uso de oxidantes causa a formação do precipitado de ferro para valores de pH maiores que 6,5, mas, no caso do manganês, geralmente é necessário um

valor de pH maior que 8 para que haja formação do precipitado de manganês.

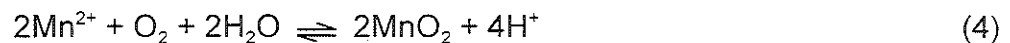
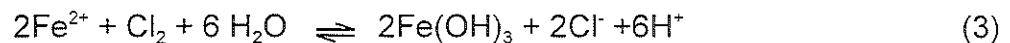
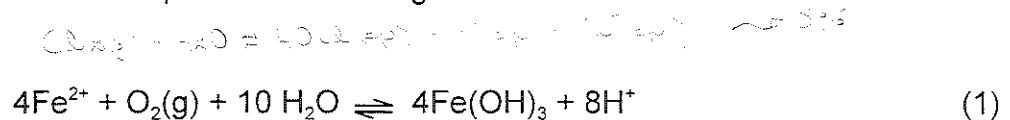
A aeração da água que contém ferro ou manganês traz muitos benefícios, pois além da oxidação destes metais, a aeração auxilia a remoção de substâncias voláteis presentes na água.

Ainda segundo o mesmo autor, a oxidação do ferro pode ser representada como uma reação de primeira ordem em relação ao ferro e oxigênio e de segunda ordem com respeito ao íon hidroxila. Do ponto de vista prático, a oxidação do ferro pode ser considerada como uma pseudo-reação de primeira ordem. A taxa de oxidação de ferro solúvel com o uso de oxigênio molecular aumenta com o aumento do pH, mantendo-se constante outros fatores. A presença de matéria orgânica diminui a taxa de oxidação, devido, provavelmente, à formação de vários complexos de ferro solúvel. A conversão de ferro e manganês solúvel nos precipitados tem influência direta do pH. Geralmente resultados satisfatórios são obtidos para valores de pH próximos a 7 no caso de ferro, porém para o manganês, o pH tem que ser maior ou igual a 9. Quando a concentração de ferro for superior a 10 mg/l, pode ser benéfica a sedimentação, após a oxidação, porém, a remoção não é muito elevada devido a baixa velocidade atribuída aos flocos, havendo a necessidade de filtração.

Vários tipos de aeradores tais como cascata, bandejas, bocais aspersores, ar difuso e agitadores mecânicos podem ser utilizados para promover a oxidação do ferro, além de H_2S , de substâncias orgânicas voláteis e de outras causadoras de gosto e odor. A transferência de substâncias da água para o ar ou do ar para a água, ocorre na região de interface ar-água e depende diretamente da pressão parcial do gás e temperatura do meio.

Segundo BENEFIELD & MORGAN (1990), o ferro e o manganês podem ser removidos da água de diferentes maneiras. São raros os casos em que a remoção de ferro e manganês é realizada no tratamento de ciclo

completo (coagulação-floculação-sedimentação-filtração). A maneira mais utilizada envolve a oxidação das formas mais solúveis de ferro(II) e manganês(II) e subsequente remoção dos precipitados formados por filtração. O oxigênio molecular, cloro e o permanganato de potássio são usados com sucesso como agentes oxidantes. As equações que governam o processo são apresentadas a seguir:



CLEASBY (1983), comenta que para a oxidação de 1 mg de Fe^{++} são necessários 0,64 mg de Cl_2 e, para a oxidação de 1 mg de Mn^{++} são necessários 1,29 mg do mesmo oxidante.

De acordo com WONG (1984), para remover o ferro e manganês nas formas solúveis é necessário um processo que envolva a oxidação destas formas para que a remoção das formas suspensas sejam mais efetivas. Ainda segundo o mesmo autor, a remoção do manganês é mais problemática que a do ferro devido a sua lenta oxidação.

Muitos são os métodos para a remoção de ferro e manganês. Os processos mais comuns utilizados em tratamento de águas de abastecimento em escala industrial são:

- aeração-filtração;
- cloração-filtração e,
- oxidação com permanganato de potássio seguida da filtração em rocha calcárea.

De acordo com o mesmo autor, outros processos como troca iônica, oxidação com dióxido de cloro seguida da filtração, ajuste do pH, e uso da micro ou manofiltração têm sido aplicados, porém com menor frequência, devido ao alto custo e problemas operacionais.

O processo de aeração-filtração é geralmente recomendado para águas com altas concentrações de ferro ($>5\text{mg/L}$) para amenizar os custos com produtos químicos. O processo de cloração-filtração é recomendado para remoção de pequenas concentrações de ferro ($<2\text{mg/L}$). A oxidação com permanganato de potássio seguida da filtração em leito de pedra calcária é recomendada para a remoção de pequenas a moderadas concentrações de ferro e manganês.

O processo de aeração-filtração inclui um equipamento de aeração, tanque de retenção e filtros. O oxigênio da atmosfera reage com o ferro e manganês contido na água para produzir sais insolúveis de óxidos de ferro (fêrricos) e manganês (mangânicos). A velocidade de reação depende do valor do pH, sendo mais rápido em valores elevados de pH. Um tempo de detenção de diversas horas pode ser necessário após a aeração, dependendo das características da água. Algumas vezes são necessários tanques de sedimentação para retenção dos precipitados de ferro e manganês, quando as concentrações dos metais presentes são altas. Filtros de pressão com meio constituído, preferencialmente, de antracito e areia são utilizados para a remoção de ferro e manganês. A maior desvantagem do processo de aeração-filtração é o alto custo inicial e, se a concentração de manganês exceder 1 mg/L , tempos adicionais de retenção deverão ser considerados podendo ser requerido um tratamento complementar com oxidantes químicos para diminuir a concentração de manganês para os níveis desejados.

O processo de cloração-filtração é simples e normalmente requer pequenas unidades de cloração e filtros. Algumas vezes um pequeno tanque de retenção e um sistema para ajuste do pH com soda cáustica

(NaOH) ou hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) são requeridos. Tanto o cloro gasoso como o hipoclorito podem ser usados como agentes oxidantes. A quantidade teórica de cloro requerida para oxidar uma água contendo concentrações de ferro solúvel de 1mg/L e de manganês de 1mg/L é, de respectivamente, 0,62 mg/L e 1,30 mg/L. Os filtros utilizados neste processo são similares aos utilizados no processo de aeração-filtração.

O processo de oxidação com permanganato de potássio seguido da filtração em rocha calcária é similar ao processo de cloração-filtração, diferenciando-se no oxidante utilizado e leito filtrante. Uma solução de 1 a 4% de permanganato de potássio é necessária antecedendo o filtro para reduzir a quantidade de ferro e manganês solúveis no interior do meio filtrante. A rocha calcária é um mineral capaz de trocar elétrons com os metais solúveis alterando-os para seus estados insolúveis, tendo portanto, a habilidade de oxidar e filtrar. No entanto, sua capacidade de oxidação é limitada sendo necessário eventualmente, regenerar o leito com permanganato de potássio após sua lavagem. A maioria dos filtros são equipados para realizar lavagem com ar e água.

Se a concentração de ferro e manganês solúveis não foram totalmente oxidadas pelo permanganato de potássio o leito oxida e filtra estes metais. Se um excesso de permanganato de potássio é adicionado, este age como regenerador do leito. Estequiometricamente, 0,92 mg/L de KMnO_4 é requerido para oxidar 1 mg/L de ferro e 1,92 mg/L de KMnO_4 é requerido para oxidar 1 mg/L de manganês. Na prática, no entanto são requeridas dosagens menores que as teóricas. Em valores de pH entre 7,5 e 9,0 as reações são rápidas e completas. Este processo é recomendado para remoção de ambos os metais (ferro e manganês) para concentrações de ferro maiores que 5mg/L.

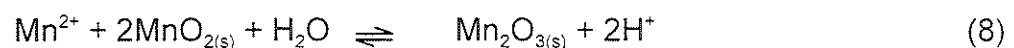
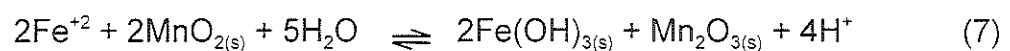
As maiores desvantagens deste processo são o alto custo operacional associado aos produtos químicos requeridos e a deterioração do leito filtrante quando o pH esta na faixa de valor em torno de 7. Em

alguns casos o cloro é utilizado em associação com o permanganato de potássio para reduzir os custos com produtos químicos.

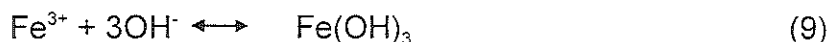
Segundo CARLSON, KNOCKE & GERTIG (1997), as espécies solúveis de ferro e manganês requerem a adição de um oxidante químico afim de promover a conversão para as formas insolúveis. No entanto, as espécies coloidais de ferro e manganês não são efetivamente tratadas pela adição de um oxidante químico. Sendo assim, para promover a remoção das espécies coloidais, deve-se otimizar os processos de separação sólido-líquido. A compreensão do ponto em que ocorre a oxidação e redução das espécies solúveis do ferro ou manganês é apresentada como o fator crítico para a otimização da remoção.

Segundo BENEFIELD & MORGAN (1990), ambos íons de ferro e manganês são efetivamente removidos via precipitação através do aumento do pH, mas esse processo é geralmente caro quando aplicado isoladamente. A forma mais apropriada para a aplicação do oxidante é antes da adição de qualquer produto químico (a menos que o controle de pH seja requerido). As doses requeridas para a oxidação com cloro, permanganato de potássio e oxigênio podem ser obtidas estequiometricamente.

Ainda segundo os mesmos autores, na prática a quantidade de permanganato requerido pode ser menor do que a obtida estequiometricamente. Isto pode ser resultado da influência catalítica do dióxido mangânico na oxidação de ambos os íons (ferro(II) e manganês(II)). Este mecanismo pode ser representado pelas equações:



As equações (1), (2) e (3) indicam que normalmente a remoção do Fe(II) depende da precipitação do Fe(III) como hidróxido[Fe(OH)_{3(s)}]:



Com base na equação (9) analisando-a isoladamente, a solubilidade do hidróxido férrico decresce com o aumento do pH. Isto no entanto, não é o caso. Normalmente a solubilidade do hidróxido férrico decresce com o aumento do pH, somente para valores de pH acima de 10. Para valores menores o hidróxido começa a se dissociar na forma do ânion solúvel $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Todavia, na faixa de pH usual para tratamento de águas para abastecimento a solubilidade do hidróxido é relativamente baixa.

Já no caso do manganês a remoção do Mn(II) depende da precipitação do Mn(IV), na forma de dióxido mangânico como apresentado nas equações (4), (5) e (6). O dióxido mangânico apresenta-se insolúvel na faixa de pH interessante para o tratamento de águas de abastecimento.

A oxidação de manganês (Mn^{+2} para Mn^{+4}) pelo oxigênio dissolvido é mais lenta que a oxidação do Fe^{+2} e é extremamente lenta em um pH menor que 9,5. Portanto não se pode depender da simples aeração e detenção para precipitação de MnO_2 e sua remoção.

A solubilidade de MnCO_3 é maior que a FeCO_3 . Na tentativa de remoção de manganês na forma de MnCO_3 , níveis aceitavelmente baixos não podem ser atingidos até que o pH seja $> 9,0$.

A oxidação química de Mn^{+2} é geralmente requerida para obter-se precipitação de MnO_2 em períodos de tempo razoáveis com valores de pH comuns a águas de abastecimento. O'Connor (1971) estabelece que permanganato de potássio provoca oxidação de Mn^{+2} para MnO_2 rapidamente (aproximadamente 5 minutos) dentro de uma ampla variação de pH e que um pH ligeiramente alcalino de 7,5 a 8,0 é preferível para evitar a formação MnO_2 coloidal. Além disso, ele também estabeleceu que se outros redutores como Fe^{+2} não são oxidados primeiramente, então eles consumirão o permanganato.

KNOCHE, BENSCHOTEN, KEARNEY, SOBORSKI & RECKHOW (1991), comentam que, antes de 1975 o controle do ferro e manganês envolvia a aplicação do cloro isolado ou combinado com o permanganato de potássio em valores de pH alcalinos para promover a oxidação dos íons metálicos. Dosagens de cloro livre de 5mg/L têm sido reportadas. Na última década muitas destas práticas têm sido reestruturadas em virtude da ênfase na remoção de orgânicos e controle dos subprodutos da cloração. A aplicação de oxidantes alternativos, mais recentemente, e de seus altos custos em relação ao cloro, tem forçado muitos projetistas a reduzir a dosagem dos oxidantes. Em águas contendo matéria orgânica, a competição entre estas e as formas reduzidas dos metais tem resultado em ineficientes oxidações do ferro Fe(II) e manganês Mn(II). Em virtude disso, os valores de pH utilizados durante o tratamento têm sido reduzidos para a faixa de 5,5 à 6,5 com o objetivo de maximizar a remoção dos compostos orgânicos. Com isso, a aplicação dos oxidantes estão sendo realizadas em valores de pH abaixo dos recomendados.

Os referidos autores realizaram um trabalho de investigação da cinética da oxidação do Mn(II) e Fe(II) por permanganato de potássio (KmnO_4) e dióxido de cloro (ClO_2). Foram analisados parâmetros como temperatura, concentração inicial do metal, pH e concentração de substâncias húmicas. Segundo os autores, a oxidação tanto do Fe(II) quanto do Mn(II) é muito rápida quando estes não se encontram complexados com matéria orgânica dissolvida. No caso do Fe, a oxidação com dióxido de cloro ocorre em cerca de 5 segundos (para remoção > 90%) mesmo em pH em torno de 5,5. Na oxidação com permanganato de potássio este tempo era menor que 1 segundo. No entanto, quando o Fe(II) encontrava-se complexado com matéria orgânica dissolvida a redução da concentração não alcançava 10%, mesmo com tempo de reação maior que 1 hora e dosagens de oxidante dez vezes maiores que a estequiometria. Os estudos

mostraram que o Mn(II) não é realmente complexado com ácido húmico, a não ser que haja grande quantidade de matéria orgânica dissolvida, mesmo assim uma remoção considerável era alcançada com tempos em torno de 20 segundos. No caso do Fe(II), este promove uma complexação eficiente com a matéria orgânica dissolvida, com isso os complexos orgânicos de Fe(II) são muito difíceis de serem removidos por oxidação e subsequente precipitação do Fe(OH)₃. Uma eficiente remoção destes complexos orgânicos de Fe(II) devem envolver processos que podem remover a matéria orgânica, como coagulação ou adsorção em carvão ativado.

CARLSON, KNOCKE E GERTIG (1997), realizaram um trabalho de fracionamento do ferro e manganês através de uma série de filtrações. Segundo os autores o Fe e Mn apresentam-se em três predominantes formas físico-químicas, isto é frações:

- particulada - grande sólido oxidado,
- coloidal - pequeno sólido oxidado e,
- dissolvido - reduzido, insolúvel.

Óxidos de metal particulado podem ser facilmente removidos por coagulação, sedimentação e filtração, já os coloidais passam mais comumente pelos filtros. Estratégias para remover o Fe e Mn dissolvidos tipicamente envolvem dois passos. O primeiro é a oxidação das espécies solúveis para um estado de oxidação insolúvel usando um oxidante como o permanganato de potássio, ozônio, dióxido de cloro, cloro ou oxigênio. Os óxidos de metais insolúveis são então removidos usando técnicas de separação sólido-líquido.

Os processos de remoção de ferro e manganês comumente utilizados baseiam-se na concentração total dos metais, sem considerar as formas (frações) presentes. Os estudos apontam como a fracionamento pode ajudar na compreensão das origens e remoção de ferro e manganês.

Segundo WONG (1984), estudos obtidos em escala piloto indicam que o ferro e manganês presentes podem ser efetivamente removidos por cloração-filtração em valores de pH de 8,5 ou maiores. Filtros de leito constituído de antracito e areia são comumente utilizados. Estes filtros possuem custo menos elevado que os constituído por pedra calcária e podem ser aplicadas maiores taxas de filtração. Uma superdosagem de cloro pode ser realizada com menos prejuízo que o permanganato de potássio, por sua ampla utilização como desinfetante. Tem sido reportado estudos utilizando de meio filtrante constituído unicamente de antracito, onde podem ser verificadas maiores intervalos entre limpezas.

ZIRSCHKY & CARLSON (1984), realizaram estudo de remoção de ferro de águas de abastecimento utilizando o método de infiltração no solo, justificando como principais vantagens os baixos custos de energia, facilidade de operação e baixa produção de lodo. Os autores comentam que os principais objetivos da infiltração são a aeração seguida da oxidação do ferro divalente para o estado trivalente e, sua conseqüente sedimentação-filtração do precipitado. Em sistemas mecânicos a aeração é promovida por meio de aeradores enquanto que na infiltração a incorporação de oxigênio dissolvido é realizada por processos naturais de transferências de gases. Isto é possível devido ao efeito do aumento da área superficial de contato para que a transferência dos gases seja realizada. Eles discutem que a oxidação do ferro depende da concentração inicial do ferro solúvel, concentração de oxigênio dissolvido e concentração de íons hidroxila (OH^-). Segundo os mesmos autores a retenção do precipitado ocorre em uma camada de 30 a 40 cm da superfície, em um ano de operação. Os maiores problemas deste sistema são a ressuspensão do ferro precipitado devido a passagem de animais e a formação de trihalometanos (THM), durante a cloração, devido a incorporação de matéria orgânica dissolvida.

KNOCHE, BENSCHOTEN, KEARNEY, SOBORSKI & RECKHOW (1991), realizaram pesquisa para verificar a cinética do manganês (Mn(II)) e do ferro (Fe(II)) na oxidação por permanganato de potássio (KMnO₄) e dióxido de cloro (ClO₂), considerando os efeitos da redução da concentração dos íons metálicos, pH, temperatura e presença de matéria orgânica dissolvida (MOD) na cinética da oxidação. Baseados nos resultados experimentais os autores concluem que:

- a oxidação da forma reduzida Mn(II) é rápida exceto para baixos valores de pH e temperatura;
- a oxidação do Mn(II) é boa na presença de ácidos húmicos e fúlvicos, porém estes ácidos inibem fortemente a oxidação do Fe(II);
- a baixa remoção do Mn esta associada a ineficiente captura do coloidal (MnOx_(s));
- a concentração do manganês é um importante parâmetro que influencia na velocidade de reação (reação autocatalítica);
- a seqüência na qual os oxidantes são adicionados podem ser importantes para o projeto e operação;
- dosagens de 150 a 200% maiores que a estequiometria foram utilizadas para a oxidação dos íons metálicos;
- na ausência de matéria orgânica a oxidação do ferro (Fe(II)) é muito rápida;
- na presença de matéria orgânica (ácido húmico e fúlvico) os íons reduzidos formam complexos e o tempo de reação deve ser maior que 1 hora.

WONG (1984), realizou estudo em escala piloto de filtração para remoção de ferro e manganês de águas de abastecimento. Dois tipos de filtros foram utilizados: leito constituído somente de antracito e leito constituído de antracito e areia. Foram realizadas comparações entre o uso de soda cáustica (NaOH) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) para ajustar os valores de pH antes da cloração. Os níveis de ferro e manganês variaram

de 1 a 5 mg/L, os valores de pH foram ajustados para valores acima de 8,5, as dosagens de cloro foram equivalentes a 2,5 vezes a estequiometria em tempos de reação de 20 minutos.

A performance dos filtros constituídos de duplo leito filtrante foram excelentes para a remoção de ferro, atingindo 90% de remoção na maioria das vezes e produzindo concentrações de ferro muito menores que o limite recomendado (0,30 mg/L). O filtro constituído somente de antracito não apresentou bons resultados para as primeiras horas de filtração.

Para a remoção de manganês foi utilizado o filtro de duplo leito filtrante variando-se NaOH ou $(Ca(OH)_2)$ para ajustar os valores de pH. Observou-se que o manganês não é removido adequadamente quando o NaOH é utilizado para corrigir os valores de pH, mas os resultados foram excelentes utilizando $(Ca(OH)_2)$.

AZIZ & SMITH (1996)²⁶, citados por LYBERATOS, VAYENAS, KOSMIDIS & GOUZINIS (1998), sobre ensaios de filtração para a remoção de manganês afirmam que há um incremento considerável na remoção de manganês quando a profundidade do leito de filtração era aumentada. Por outro lado, a porcentagem de remoção de manganês aumenta de maneira insignificante quando o tamanho médio das partículas do leito filtrante era diminuída.

GOUZINIS et al. (1998), realizaram um estudo visando remoção de ferro, manganês e amônia presentes simultaneamente em um filtro biológico e as influências na performance e eficiência dos filtros. Os autores concluíram que a oxidação química durante a operação do filtro pode não ser adequada e que altos valores de eficiência de remoção de manganês só foram alcançadas com altos tempos de retenção. Para baixas concentrações de amônia (<2mg/L) não existe sérias interações entre a

²⁶AZIZ, H. & SMITH, P. Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique. Wat. Res. 30, 489-492.

amônia e o manganês, porém para altas concentrações de amônia, esta interfere substancialmente na eficiência de remoção de manganês. Verificou-se também, que o ferro afeta a remoção de amônia negativamente, enquanto a amônia não altera a eficiência de remoção do ferro. Além disso, observou-se que o ferro afeta, também, a remoção do manganês.

BRESAOLA (1993), realizou estudo verificando a influência da pré-ozonização na coagulação-floculação da água de abastecimento precedendo a sedimentação, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante. Quanto à remoção de ferro, o autor verificou que teores maiores da concentração do metal foram determinadas na água pré-ozonizada em relação à água bruta. A oxidação promoveu a solubilização do metal, mesmo para valores de pH maiores que 8, indicando que o ferro solúvel provem da oxidação de substâncias complexadas. Utilizando o método da fenantrolina para determinar os residuais de ferro presente, o autor verificou que, para as águas decantadas, natural e ozonizadas, foram obtidos valores residuais abaixo do mínimo.

Ainda segundo o mesmo autor, com relação ao manganês foram obtidos os valores mínimos nas águas brutas, porém em valores de pH menores que 6, as concentrações remanescentes eram maiores, não sendo desestabilizadas independente do valor do pH de coagulação e da concentração de coagulante. Quanto ao método de determinação das concentrações residuais de ferro e manganês, não utilizou-se do processo de digestão química antes da determinação pelo método da fenantrolina.

SAMPAIO (1995), realizou estudo de remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento de águas de abastecimento com permanganato de potássio. Ao teor natural de ferro total da água bruta (4,70 mg/L), foram adicionados concentrações de sais de Fe^{++} na forma de sulfato ferroso, de 0,80 à 4,02 mg/L progressivamente. O autor verificou que após a adição de

sulfato de alumínio na dosagem de 28 mg/L, a remoção do ferro apresentou eficiência 96,5% para o reator que continha concentração de ferro da ordem de 9,32 mg/L. Quanto ao manganês verificou-se que, no mesmo reator, a remoção deste metal em concentração de 1,50 mg/L não ultrapassou 27% de eficiência. Quando o permanganato de potássio era acrescentado como agente de pré-tratamento de água a eficiência de remoção de manganês chegou a resultados da ordem de 98%, porém houve um prejuízo considerável na remoção de cor e turbidez da água. Verifica-se novamente, que na determinação das concentrações residuais dos metais pelo método da fenantrolina as amostras não foram submetidas ao processo de digestão química.

STAHL (1996), realizou estudo verificando a influência do uso de carvão ativado em pó (CAP) no pré-tratamento de águas de abastecimento. Quanto à remoção de ferro e manganês, a água bruta continha altas concentrações variando de 4,70 à 8,72 mg/L de ferro e 1,50 mg/L de manganês. A remoção do ferro atingiu eficiência de 96% e, para o manganês a eficiência ficou em torno de 30%. As dosagens estudadas de CAP variaram de 50 à 250 mg/L em tempos de detenção de 30, 60 e 90 minutos. A utilização do CAP estudada no trabalho mostrou ser mais eficiente quanto maior for a dosagem aplicada. O método da fenantrolina foi utilizado para determinação das concentrações residuais de ferro, sem a realização da digestão química.

Com relação à aplicabilidade do processo de flotação por ar dissolvido FERGUSON, LOGSDON E CURLEY (1995), realizaram um estudo de caso de águas de dois reservatórios comparando o processo de FAD seguida de filtração descendente com a filtração direta descendente. Vários parâmetros foram analisados: remoção de turbidez, algas, Fe e Mn, desinfecção e outros. Quanto a remoção de ferro e manganês concluiu-se que o processo de FAD apresentou remoção similar com a filtração direta

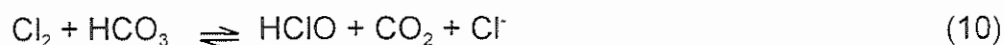
descendente, porém a flotação por ar dissolvido antecedendo a unidade de filtração acarretou em substancial aumento da carreira de filtração dos filtros.

3.4.7 - Formação de trihalometanos

Apesar dos aspectos positivos do uso do cloro como oxidante tais como: facilidade de aplicação (não é produzido in-locu), custo, a aplicação do cloro em águas contendo substâncias húmicas leva à formação de compostos organoclorados prejudiciais à saúde humana, destacando-se os trihalometanos.

Segundo GLAZE (1987), a química do cloro em soluções aquosas incluem a formação das espécies do ácido hipocloroso (HOCl) e do íon hipoclorito (OCl^-), sendo que as formas predominantes variam com o valor do pH. Quando o cloro é aplicado na água como desinfetante, ele age como um agente oxidante da matéria orgânica.

JOHNSON & JENSEN (1986) afirmam que o cloro pode existir em diversas formas na água. Nos processos de tratamento de água geralmente é adicionado o cloro gasoso, no entanto o cloro molecular é rápida e completamente convertido em ácido hipocloroso (HOCl). Essas espécies estão em equilíbrio com o íon hipocloroso (OCl^-). As equações 10 e 11 apresentam o equilíbrio que governa o processo de formação do ácido hipocloroso e do íon hipoclorito.



Segundo os mesmos autores, os precursores da formação de trihalometanos (THM) e de outros compostos organoclorados não voláteis (NPTOX) são:

- produtos da decomposição de plantas (ácidos húmicos e fúlvicos);

- pigmentos (clorofila);
- biomassa de algas;
- amino ácidos;
- proteínas e;
- efluentes industriais (fenóis).

DI BERNARDO (1993), comenta sobre a possibilidade de formação de trihalometanos (THM), compostos organo-clorados que podem causar riscos à saúde pública, verificada quando o cloro livre esta presente e a água contém os chamados precursores, normalmente as substâncias húmicas. Segundo o mesmo autor, além de THM podem ser formados outros subprodutos como consequência da cloração, tais como haloacetnitrilas, halocetonas, haloácidos, aldeídos de baixa massa molecular etc.

De acordo com JOHNSON & JENSEN (1986), o nível máximo de trihalometanos (THM) recomendado pela USEPA (US Environmental Protection Agency) é de 0,1 mg/L. Os trihalometanos incluem compostos de clorofórmio (CHCl_3); bromoformio (CHBr_3); os dois intermediários bromocloroformio: bromodiclorometano (CHBrCl_2) e o dibromoclorometano (CHBr_2Cl); e dicloroiodometano (CHICl_2).

Segundo os mesmos autores, as reações de oxidação e substituição são importantes mecanismos de interação entre desinfetantes e a matéria orgânica natural. Os processos de oxidação são responsáveis pela remoção de compostos orgânicos e precursores de THM e compostos halogenados totais (TOX). Já as reações de substituição, são fontes importantes de incorporação do cloro com a matéria orgânica. Os trihalometanos são facilmente quantificados por procedimentos de cromatografia de gás, no entanto, não são simples os métodos de quantificação das espécies de organoclorados não voláteis (NPTOX) formadas pela cloração. Segundo os autores a relação NPTOX/THM pode chegar a 11,2 vezes, dependendo da

concentração e características dos precursores, do valor do pH, da dosagem aplicada de cloro, da temperatura e do tempo de exposição.

JOHNSON & JENSEN(1986) afirmam ainda que, a maioria dos compostos orgânicos mutagênicos presentes podem ser não voláteis (NPTOX) e relativamente estáveis.

4 - MATERIAIS E METODOS

4.1 - Considerações Iniciais

Este trabalho teve como propósito o estudo da remoção de ferro e manganês para águas de abastecimento utilizando a técnica de oxidação química com hipoclorito de sódio conjugada à flotação por ar dissolvido.

A água de estudo foi preparada de modo a apresentar cor aparente moderadamente elevada (em torno de 120 uC), baixa turbidez (em torno de 15uT), ferro e manganês (manganoso). Na preparação da água de estudo procedeu-se de maneira que parte das concentrações do ferro e manganês presentes se apresentassem complexadas com a matéria orgânica (ácido húmico), devido ao grande incremento na solubilidade destes metais quando associados à matéria orgânica dissolvida. Todas as determinações de ferro e manganês foram realizadas em alíquotas das amostras submetidas a digestão química e não submetidas a digestão química afim de verificar a diferença na determinação em ambos tratamentos das amostras. As determinações das concentrações residuais de ferro e manganês foram realizadas através de espectrofotômetro de absorção atômica seguindo procedimento descrito no Standard Methods 20ª edição seção 3111. O processo de digestão química das amostras seguiu o procedimento normalizado no Standard Methods 20ª edição seção 3030F.

Foi utilizado o ácido húmico comercial da marca Aldrich, com o objetivo de conferir a cor desejada e propiciar a complexação de parte das concentrações de ferro e manganês presentes na água de estudo.

O oxidante utilizado na pesquisa foi o cloro devido a sua ampla utilização em estações de tratamento e baixo custo. Para tal, foi empregada uma solução de hipoclorito de sódio. Em razão a sua grande instabilidade em solução o teor de cloro ativo presente na solução de hipoclorito de sódio foi verificado semanalmente por titulação de acordo com o método iodométrico normalizado no Standard Methods 20ª edição seção 4500-CI B.

Como coagulante primário foi utilizado o cloreto férrico.

Todos os ensaios foram efetuados empregando-se equipamentos em escala de laboratório com alimentação por batelada (tipo batch), como o jarreste para a realização dos ensaios de estudo da eficiência da oxidação e para a realização da mistura rápida nos ensaios que envolveram os processos de coagulação-floculação-flotação e o flotateste para os ensaios que visaram o estudo da aplicação da FAD.

O trabalho em questão foi dividido em duas grandes etapas. Na primeira etapa, os ensaios visaram o estudo da eficiência da oxidação química seguida da filtração em membrana 0,45 μ m, na remoção de ferro, manganês e cor da água de estudo. Para isto, foram variados parâmetros como: dosagem de oxidante e tempo de oxidação.

Assim, de posse dos resultados obtidos com a primeira etapa desta pesquisa, pôde-se avaliar os parâmetros que seriam fixados na segunda etapa, na qual foram estudadas as condições adequadas da coagulação química e floculação visando a flotação. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma ilustrativo geral das 2 etapas de estudo realizadas.

Para a consecução das duas grandes etapas de estudo foi necessária a realização de alguns ensaios preliminares, os quais consistiram na preparação da água de estudo contendo cor aparente elevada (~120), turbidez moderada (15uT), ferro e manganês com parte da concentração complexada com o ácido húmico comercial da marca Aldrich.

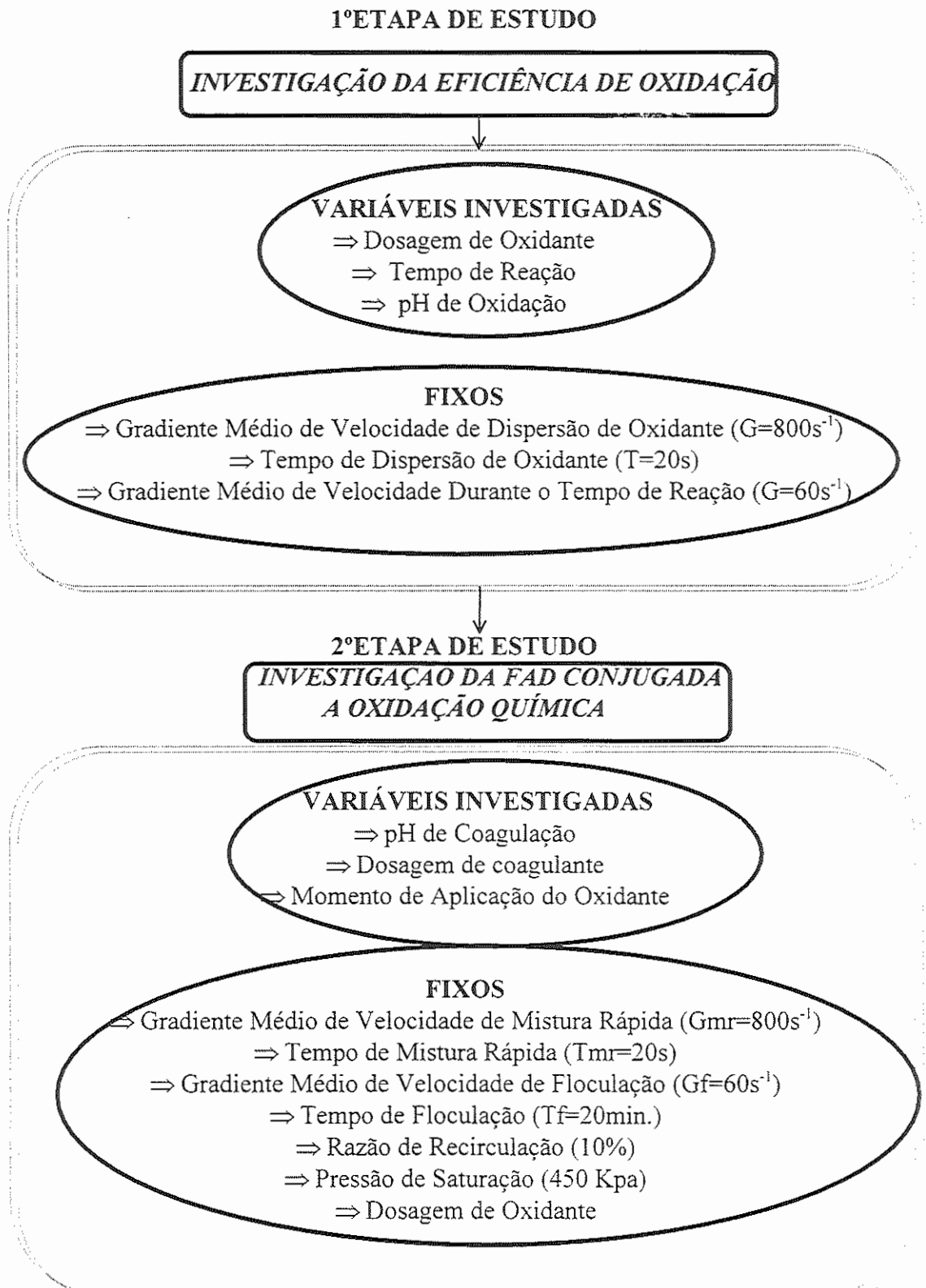


FIGURA 4.1- FLUXOGRAMA GERAL ILUSTRATIVO DAS 2 ETAPAS DE ESTUDO

4.2 - Ensaio preliminares à oxidação

4.2.1 - Ensaio visando a complexação de parte das concentrações de ferro e manganês com o ácido húmico

Esta etapa despendeu um grande tempo e diversas tentativas foram realizadas visando a obtenção da complexação de parte da concentração do ferro e manganês presentes na água de estudo, com o ácido húmico em solução.

Os resultados resumidos dos ensaios realizados para a obtenção da formação de complexos entre ácido húmico e ferro são apresentados no Quadro 5.1, do capítulo seguinte, referente a apresentação dos resultados e discussão.

Depois de vários ensaios, conseguiu-se a complexação do ferro com a ácido húmico procedendo-se da seguinte forma:

- Preparou-se uma solução de ácido húmico 1% (10g/L);
- Deixou-se em repouso por 24 horas;
- Acresceu-se uma solução de 0,1 N de ácido clorídrico numa razão, volume de solução de ácido húmico por volume de solução de ácido clorídrico, 1:1;
 - Deixou-se em repouso por mais 12 horas;
 - Procedeu-se a diálise de pequenos volumes da solução mãe envolta em papel celofane, mergulhando as porções em grande quantidade de água destilada. A água destilada era trocada constantemente afim de aumentar a velocidade do processo. A necessidade de aplicação do processo de diálise foi posteriormente verificada e os resultados estão apresentados no Capítulo 5 ítem 5.2.1 (Tabela 5.3);
 - O procedimento de diálise durou 24 horas;

- Após este período, acresceu-se cloreto férrico de modo a conferir uma concentração de ferro na solução mãe de 320 mg/L, deixando em repouso por mais 24 horas antes de efetuar a determinação das concentrações de ferro.

O Standard Methods 20^o edição apresenta somente a determinação das concentrações ferro através da obtenção da concentração presente na forma dissolvida (filtrada em membrana 0,45 μ m) e na forma particulada do metal (retida na membrana 0,45 μ m). Esta determinação é genérica para o presente trabalho, pois as formas complexadas de ferro podem estar presentes como dispersões coloidais e a estrutura do complexo formado pode variar demasiadamente com o valor do pH ou o tipo de ligação entre metal e ácido húmico.

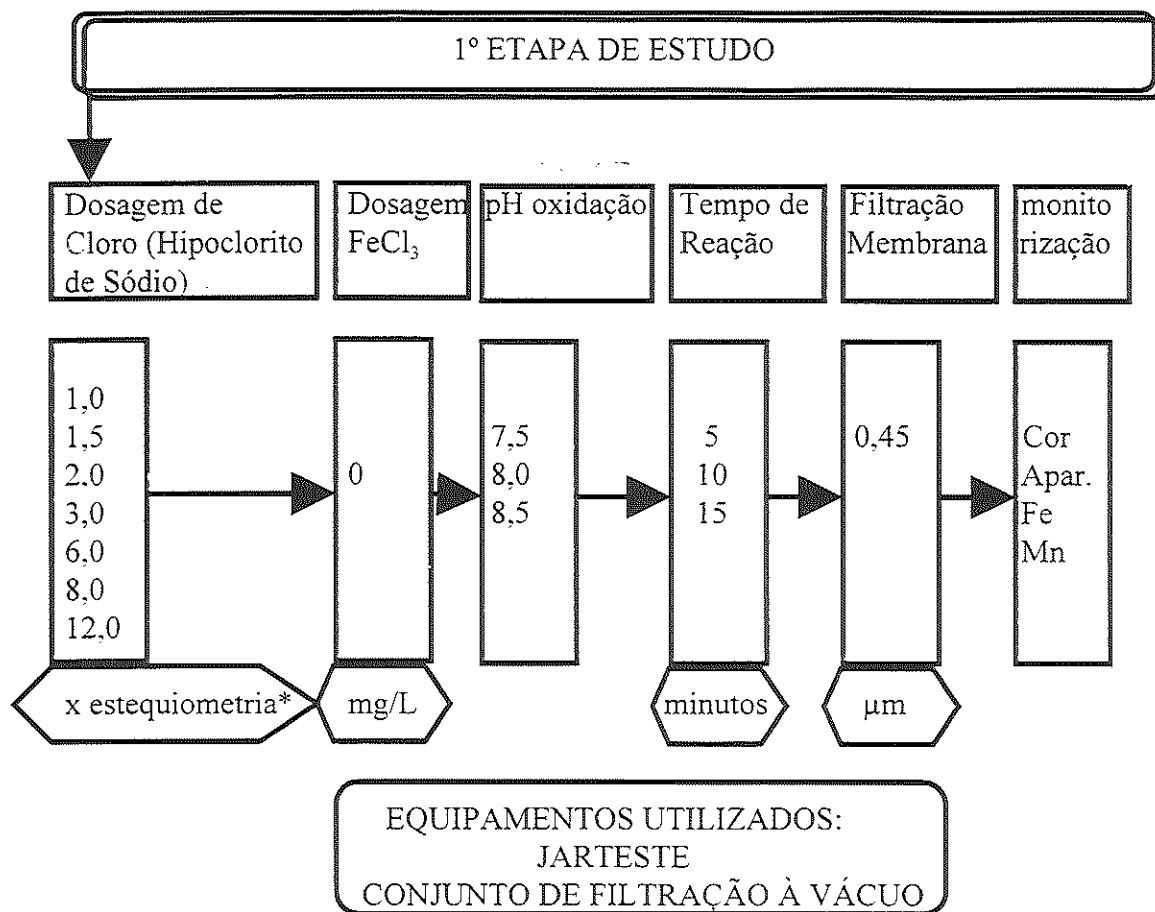
A falta de um procedimento normalizado para a obtenção das concentrações complexadas de ferro e manganês induziu a realização de um procedimento comparativo entre a água preparada e uma água bruta natural existente onde são conhecidos os problemas da presença de ferro complexados com as substâncias húmicas presentes. Este método de análise baseou-se em ensaios realizados na água bruta proveniente do município de Araraquara-SP onde é de conhecimento a presença de concentrações elevadas de ferro e manganês, os quais possuem parte de suas concentrações complexadas com a substância húmica presente. Os resultados com os ensaios da água bruta afluente à Estação de Tratamento de Água (ETA) Fonte Luminosa, proveniente do município de Araraquara-SP e uma água preparada em laboratório são apresentados no Anexo1.

Sendo assim, entendeu-se que a complexação foi atingida quando existia uma grande diferença na determinação, por espectrofotômetro de absorção atômica, da concentração de ferro residual das alíquotas das amostras submetidas a digestão química (D) e não submetidas a digestão (ND).

Após a obtenção do resultado positivo de complexação, procederam-se mais alguns ensaios com a intenção de verificar se o processo de diálise influenciava na complexação. Para isso procedeu-se a preparação de uma nova solução mãe seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém foram divididas algumas alíquotas onde, parte se efetuaram a diálise e parte não. Os resultados destes ensaios são apresentados no Capítulo 5, destinado a análise e discussão dos resultados, no item 5.2.1.

4.3 - Ensaio visando a investigação da eficiência da oxidação química com hipoclorito de sódio

Após a preparação da água de estudo e a definição das concentrações de ferro e manganês (item 4.6) iniciaram-se os estudos de investigação da eficiência da oxidação na remoção do ferro e manganês complexados. Em se tratando de dois processos distintos (oxidação química e coagulação-floculação-flotação), optou-se primeiramente pelo estudo da oxidação química com o cloro para avaliar seu comportamento na água de estudo. Para isso, procedeu-se uma primeira etapa de estudo em que a oxidação era realizada em dosagens e tempos distintos seguidas da filtração em membrana de porosidade $0,45\mu\text{m}$. Com isso pôde-se avaliar as parcelas das concentrações de ferro e manganês presentes nas formas dissolvidas e nas formas precipitadas na água de estudo. Na figura 4.2, apresenta-se um fluxograma ilustrativo da primeira etapa de estudo.

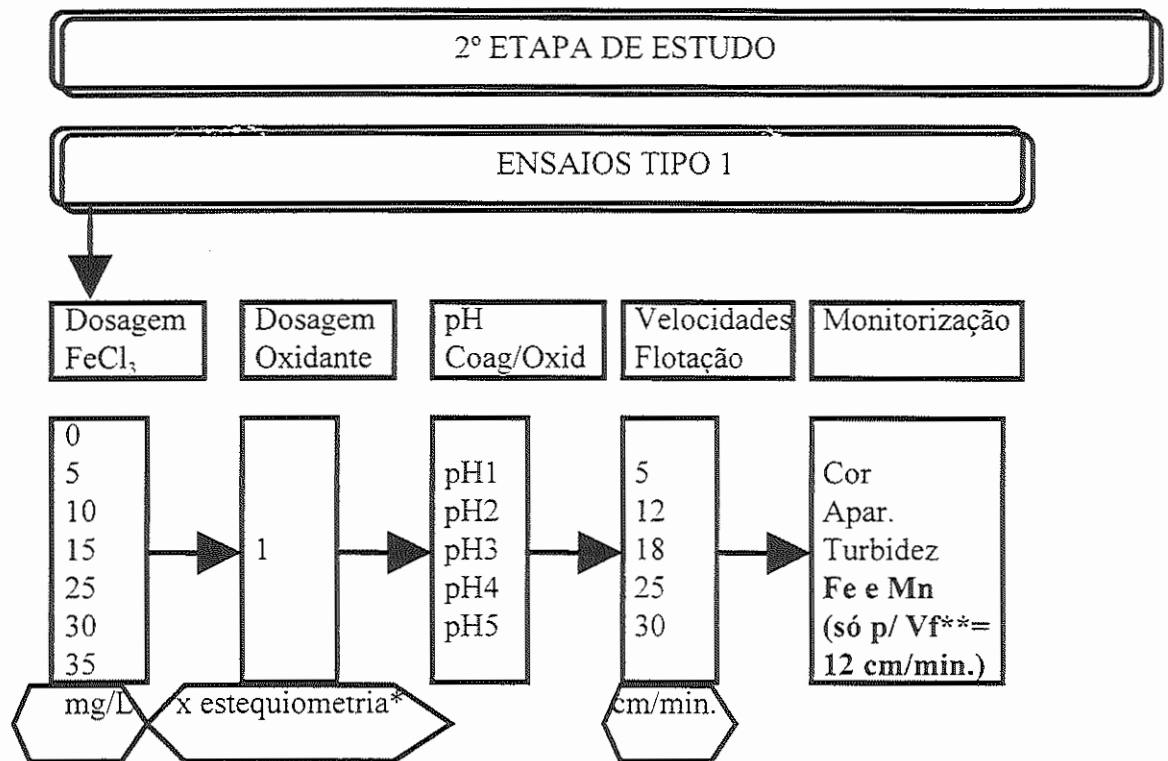


* corresponde a dosagem teórica necessária para oxidar as formas reduzidas dos metais.

FIGURA 4.2- FLUXOGRAMA ILUSTRATIVO DA PRIMEIRA ETAPA DE ESTUDO

4.4 - Ensaio visando a remoção de ferro e manganês utilizando a flotação por ar dissolvido conjugada à oxidação química

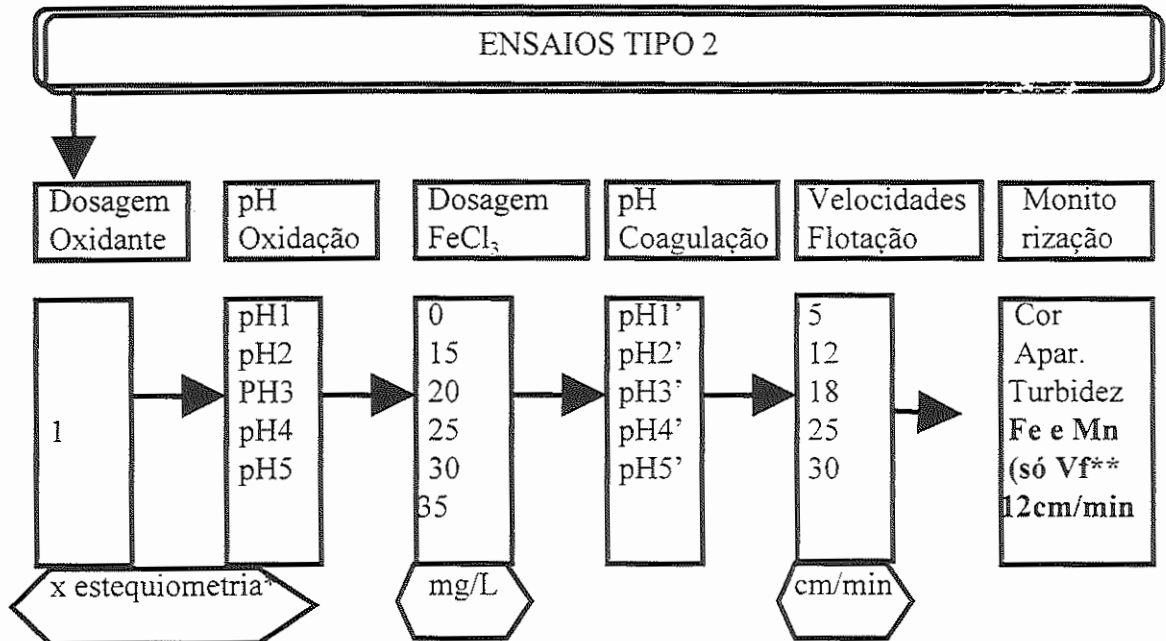
Após o estudo da eficiência da oxidação, adotou-se uma dosagem de oxidante e procedeu-se a realização da investigação acerca das condições adequadas da coagulação química e floculação visando a flotação. Apresenta-se na figura 4.3 (a, b e c) um fluxograma ilustrativo dos ensaios realizados na segunda etapa de estudo.



* corresponde a dosagem teórica necessária para oxidar as formas reduzidas dos metais.

**Vf = velocidade de flotação (cm/min.)

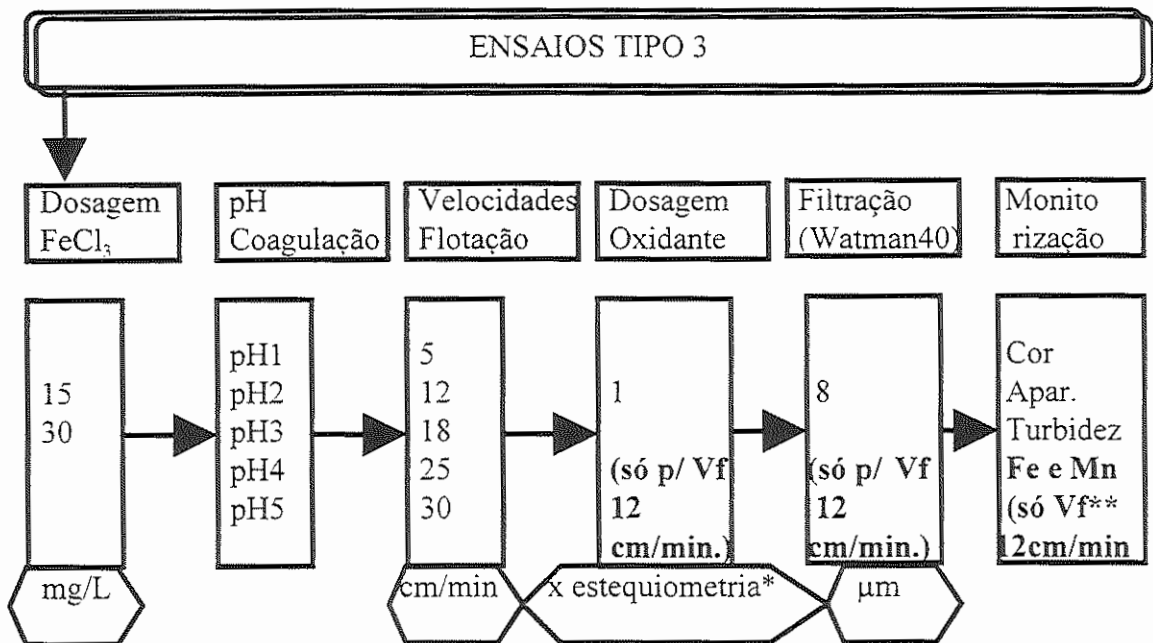
a) - ENSAIOS REFERENTES A APLICAÇÃO DO OXIDANTE CONJUNTAMENTE AO COAGULANTE (TIPO1)



* corresponde a dosagem teórica necessária para oxidar as formas reduzidas dos metais.

** Vf = velocidade de flotação (cm/min.)

b) - ENSAIOS DE FLOTAÇÃO PRECEDIDA DA OXIDAÇÃO (TIPO2)



* corresponde a dosagem teórica necessária para oxidar as formas reduzidas dos metais.

** Vf = velocidade de flotação (cm/min)

c) - FLUXOGRAMA DOS ENSAIOS DE OXIDAÇÃO PRECEDIDOS PELA PRÉ-CLARIFICAÇÃO POR FLOTAÇÃO (TIPO3)
FIGURA 4.3- FLUXOGRAMAS ILUSTRATIVOS DA SEGUNDA ETAPA DE ESTUDO

Como pode ser observado na Figura 4.3 (a, b e c), quanto ao momento da adição do oxidante procedeu-se de três maneiras distintas:

- primeiramente, adicionando-se o oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida. As dosagens de cloreto férrico utilizadas nesta fase da segunda etapa de estudo foram 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30 e 35mg/L em diferentes valores de pH de coagulação, variando-se também, a velocidade de flotação. É importante observar que, por se tratar de um ensaio conjunto, nesta fase o pH de oxidação coincide com o pH de coagulação. Desta maneira, nesta fase de ensaios procurou-se simular, em laboratório, a técnica de oxidação realizada com a adição de cloro na unidade de mistura rápida de uma estação de tratamento de água hipotética. A estes ensaios denominou-se como sendo ensaios Tipo1. Na Figura 4.3.a apresenta-se um fluxograma ilustrativo dos ensaios denominados Tipo1.

- com base na análise dos resultados da primeira investigação de aplicação de oxidante conjugada a coagulação-floculação-flotação (ensaio Tipo1), optou-se por algumas dosagens de cloreto férrico (0; 15; 20; 25; 30; 35 mg/L) e procedeu-se uma segunda investigação, que consistiu na aplicação do oxidante antes do coagulante. Para isso, adotou-se um tempo e gradiente médio de velocidade que simulassem, de forma aproximada, a aplicação de cloro junto à captação de água bruta de um sistema de abastecimento de água hipotética. Foi adotado um tempo de reação do cloro de 5 minutos antecedendo a mistura rápida do coagulante. O valor do gradiente médio de velocidade adotado nesses ensaios, durante o tempo de reação, foi de 150 s^{-1} . A estes ensaios

denominou-se como sendo ensaios Tipo2. Na Figura 4.3.b apresenta-se um fluxograma ilustrativo dos ensaios Tipo2.

- por último, estudou-se a alternativa de aplicação do oxidante após a clarificação por flotação. Para isso adotou-se as dosagens de 15 e 30 mg/L do coagulante cloreto férrico. Nesta fase de estudo o oxidante foi aplicado após a clarificação da água de estudo e posteriormente procedeu-se a filtração em papel de filtro 8 μ m (Watman 40). Estes ensaios foram denominados como sendo ensaios Tipo3. Na Figura 4.3.c apresenta-se um fluxograma ilustrativo dos ensaios Tipo3.

Na figura 4.4, apresenta-se um fluxograma ilustrativo da seqüência dos ensaios referentes aos diferentes momentos de aplicação do oxidante.

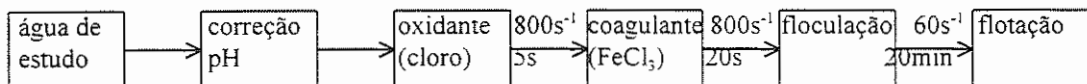


FIGURA 4.4.a - Ensaios Tipo1: Aplicação do oxidante durante a mistura rápida do coagulante

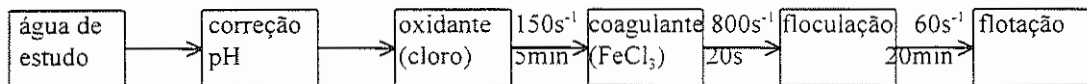


FIGURA 4.4.b- Ensaios tipo2: Aplicação do oxidante 5 minutos antes da adição do coagulante

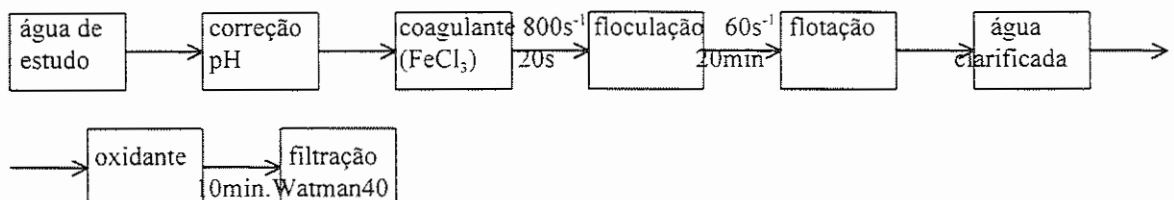
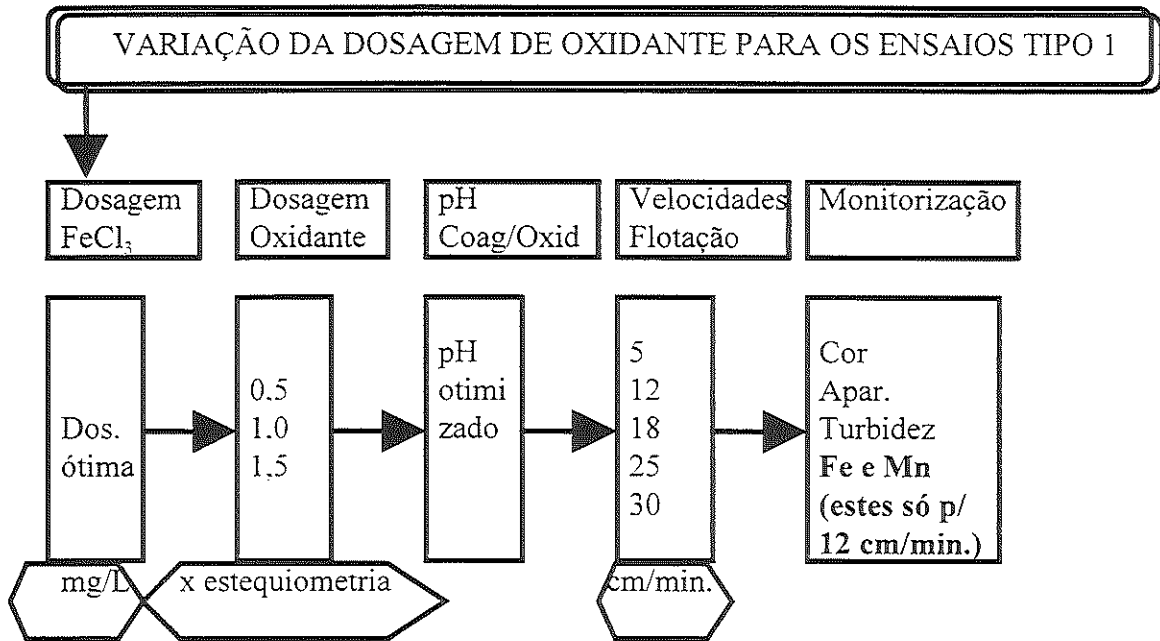


FIGURA 4.4.c- Ensaios Tipo3: Aplicação do oxidante após pré-clarificação por flotação e 10 minutos antes da filtração em papel de filtro 8 μ m (Watman 40).

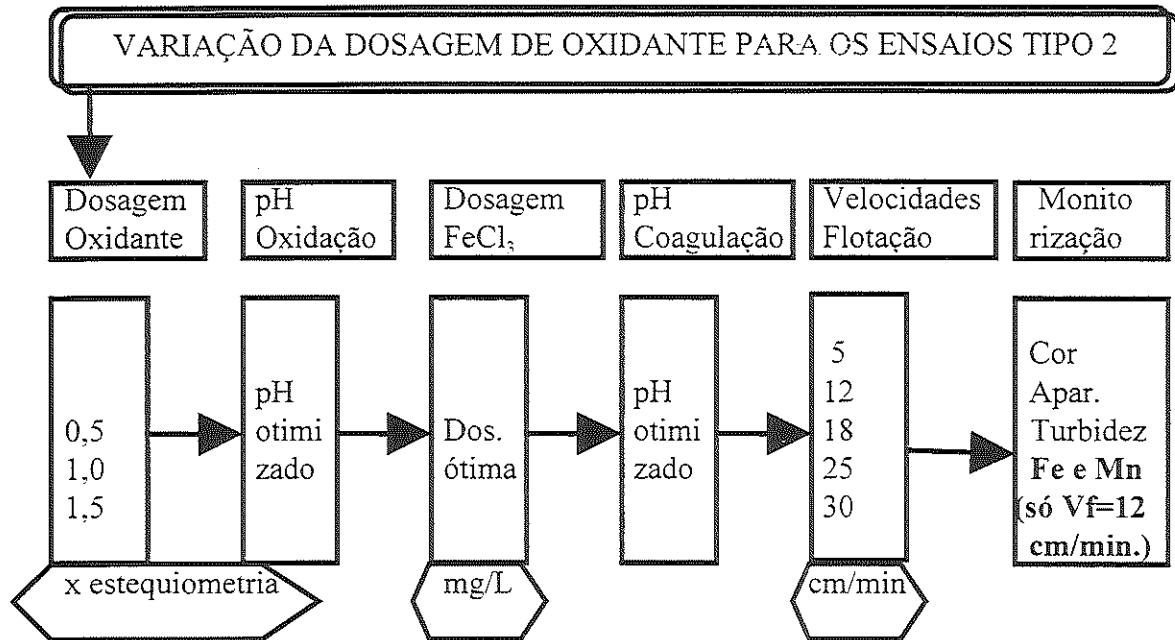
Figura 4.4- Fluxogramas ilustrativos da seqüência dos ensaios nas diferentes estratégias de aplicação do oxidante utilizados nos estudos de oxidação e flotação da água de estudo.

Após a realização dos estudos da segunda etapa, procederam-se alguns ensaios onde foram mantidas as melhores condições obtidas na

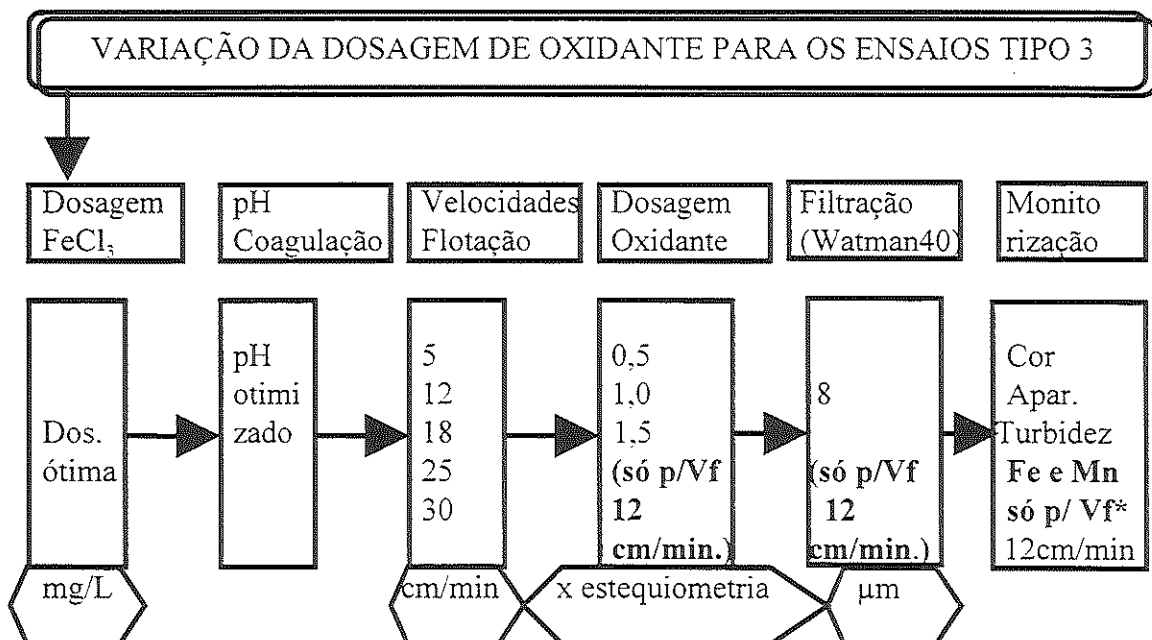
segunda etapa variando-se as dosagens de oxidante para os três diferentes momentos de aplicação de oxidante. A Figura 4.5 (a,b e c) apresenta um fluxograma ilustrativo dos ensaios de variação da dosagem de oxidante.



a) - ENSAIOS DE VARIAÇÃO DA DOSAGEM DE OXIDANTE REFERENTES A APLICAÇÃO DO OXIDANTE CONJUNTAMENTE AO COAGULANTE



b) - ENSAIOS DE VARIAÇÃO DA DOSAGEM DE OXIDANTE PARA A FLOTAÇÃO PRECEDIDA DA OXIDAÇÃO



c) - FLUXOGRAMA DOS ENSAIOS DE VARIAÇÃO DA DOSAGEM DE OXIDANTE PRECEDIDOS PELA PRÉ-CLARIFICAÇÃO POR FLOTAÇÃO

FIGURA 4.5: FLUXOGRAMAS ILUSTRATIVOS DA VARIAÇÃO DA DOSAGEM DE OXIDANTE

Após a realização dos ensaios de variação da dosagem de oxidante procederam-se mais alguns ensaios para cada um dos momentos de aplicação do oxidante (ensaios Tipo1, 2 e3) com as dosagens de produtos químicos otimizadas visando a realização de medidas mais acuradas tais como: dureza, alcalinidade, SST, SSF, SSV, SDT, SDF, SDV, distribuição de tamanho das partículas, COT, absorbância no comprimento de onda 254 nm e THM. Além das análises comumente realizadas em todos os ensaios (pH, turbidez, cor aparente Fe, Mn e temperatura).

4.5 - INSTALAÇÕES

No presente trabalho, utilizou-se uma instalação de flotação por ar dissolvido, em escala de laboratório (flotateste), para os estudos de coagulação, floculação e flotação da água de estudo. Por sua vez, os ensaios de oxidação química com o cloro, foram realizados em equipamento de "jar test" convencional.

A seguir apresenta-se a descrição da instalação de flotação por ar dissolvido em escala de laboratório.

4.5.1 - DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO

Equipamento de floculação/flotação em escala de laboratório (flotateste)

O equipamento, mostrado na FIGURA 4.6 e na FIGURA 4.7, foi desenvolvido no Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP. É composto por quatro vasos cilíndricos independentes entre si e interligados à uma câmara de saturação. Cada vaso possui 60 mm de

diâmetro interno, 750 mm de altura, 5 mm de parede de acrílico e capacidade útil de 2,1 litros.

Para efetuar a floculação, cada vaso possui agitador próprio (tipo eixo vertical, paletas paralelas ao eixo, dois braços e uma paleta por braço) impulsionado por meio de um conjunto moto-redutor e ligado a um regulador de tensão para controle da energia fornecida para a floculação (rotação do agitador).

Para efetuar a flotação, cada vaso é interligado à uma câmara de saturação construída a partir de tubo acrílico com 6 mm de espessura de parede, 75 mm de diâmetro interno, 900 mm de altura e 3 litros de volume útil. Para sua operação e controle, a câmara de saturação possui manômetro, válvula de segurança, entrada de ar comprimido e entrada de água proveniente da rede de abastecimento público. O ar comprimido é fornecido por compressor de ar marca Shultz, modelo MSI-2.6 VL40, C56 JZ, ½ CV, 850 rpm. A entrada da água saturada nos jarros de flotação é controlada por registros de agulha.

Para coleta de amostra líquida, cada vaso possui pequenos orifícios ao longo de sua altura responsáveis pela coleta. A partir da caracterização das amostras coletadas, são construídas as 'curvas de flotação', conforme método proposto por REALI (1991).

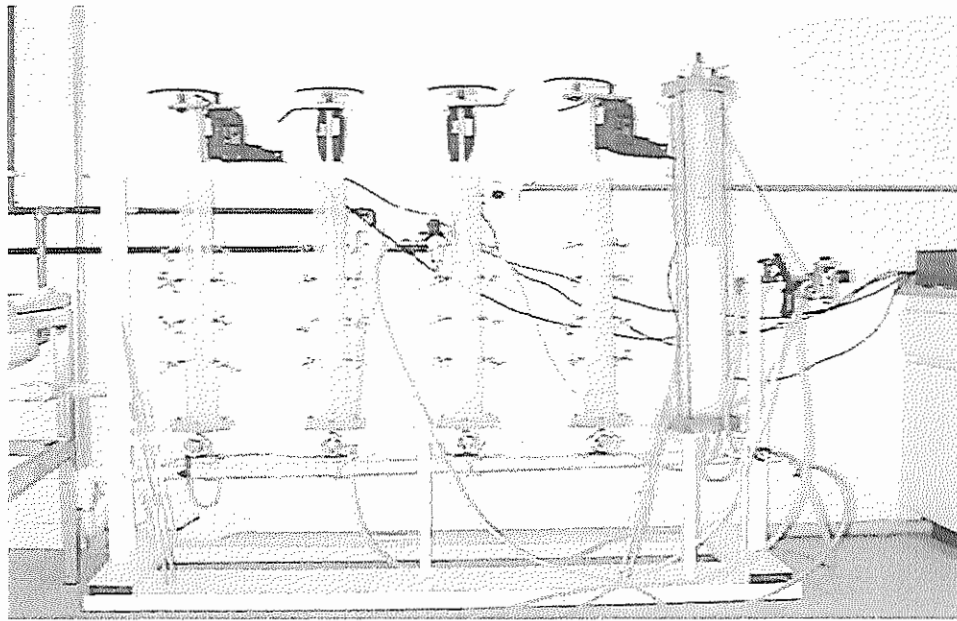
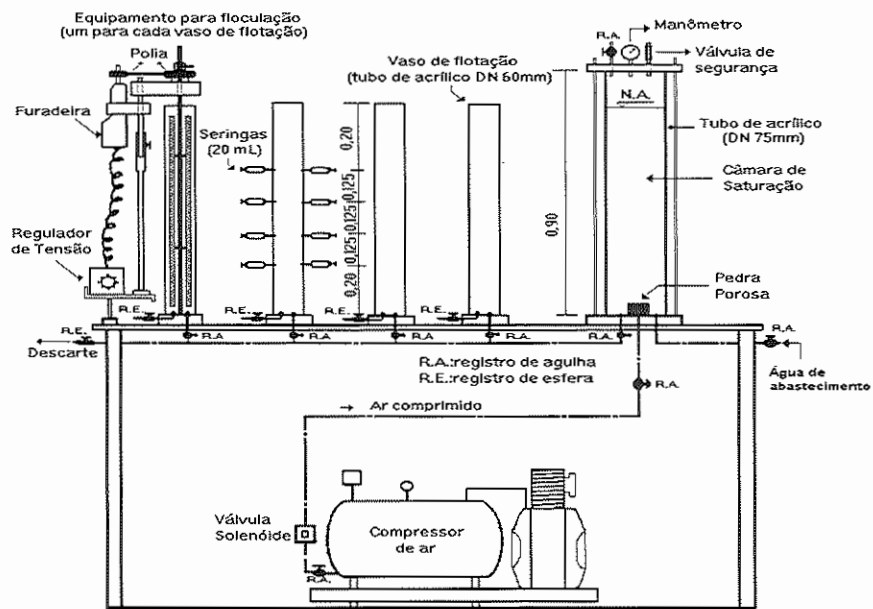


FIGURA 4.6 - Fotografia do equipamento de floculação/flotação em escala de laboratório (flotatestes).



Obs.: medidas em metros.

FIGURA 4.7 - Esquema geral do flotatestes. Fonte: REALI, 1994

4.5.2 - Outros equipamentos e materiais utilizados na pesquisa

Para a consecução do presente trabalho foram utilizados diversos equipamentos e materiais para a realização e monitorização dos diversos ensaios realizados. Sendo estes:

- pHmetro, marca Orion modelo 410A
- turbidímetro, marca Hach, modelo 2100P
- espectrofotômetro, marca Hach modelo DR4000, comprimento de onda 465nm. A curva de cor em função da absorbância (mg Pt-Co/L) para comprimento de 465nm foi construída para ácido húmico da marca Aldrich.
- tacômetro, marca Deumos, capacidade de 0 a 200 rpm
- cronômetros
- centrífuga, marca Fanem, modelo 215
- condutivímetro marca Horiba modelo DS-15 (cte célula 1,02)
- Espectrofotômetro de absorção atômica, marca Intralab modelo AA1275
- Equipamento para a análise de carbono orgânico total, marca Shimadzu, modelo TOC-5000A
- Contador de partículas, marca Hiac/Royco modelo 8000 e amostrador marca Hiac/Royco modelo 3000A
- Zetamaster, marca Malvern, modelo ZEM 5000
- Balança de precisão, marca Sartorius, modelo BP211D
- Jarteste, onde foi realizada a mistura rápida do coagulante, assim como a oxidação química com o cloro na primeira etapa de estudo. (Figura 4.8)
- béqueres de 2L, que eram utilizados no equipamento de jarteste
- zetamaster modelo ZEM 5000
- oxímetro, marca Orion modelo 810
- outras vidrarias diversas



Figura 4.8: Fotografia do equipamento utilizado para promover a primeira etapa de estudo, assim como a mistura rápida nos ensaios de floculação/flotação em escala de laboratório (jarteste).

4.5.3 - Produtos químicos utilizados

Na presente pesquisa, foram utilizados:

- Cloreto férrico P.A ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), marca Synth como coagulante;
- Hidróxido de cálcio P.A como alcalinizante (solução 2g/L);
- Ácido clorídrico (solução 1N) quando se necessitava diminuir o valor do pH;
- Hipoclorito de sódio 5 a 6 %, marca Synth;
- Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), marca Synth para a titulação da solução de hipoclorito de sódio;
- Iodeto de potássio, marca Mallinckrodt para a titulação da solução de hipoclorito de sódio;

- Solução indicadora de amido para a titulação da solução de hipoclorito de sódio;
- Ácido sulfúrico (solução 1N), marca Synth para a titulação da solução de hipoclorito de sódio;
- Ácido clorídrico, marca Mallinckrodt para a digestão das amostras;
- Ácido nítrico, marca Mallinckrodt para a digestão das amostras;
- Kaolin, marca Fluka para conferir a turbidez desejada;
- Ácido húmico, marca Aldrich para conferir a cor desejada.

Todas as soluções foram preparadas com água destilada, sendo que a solução de cloro era preparada e titulada para se obter o teor de cloro ativo semanalmente.

4.6 - ÁGUA DE ESTUDO

A água bruta estudada foi preparada a partir da água proveniente do poço profundo que abastece o campus da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) - USP.

Esta água foi preparada de modo a se obter água de estudo com características de cor aparente em torno de 120 uC, turbidez em torno de 15 uT, concentração de ferro em torno de 3,5 mg/L e concentração de manganês em torno de 0,25 mg/L.

Para que a água apresentasse as características descritas, preparou-se uma solução concentrada (solução mãe) ácido húmico (marca Aldrich, referência H1, 6675-2), ácido sulfúrico diluído na proporção 1:1, cloreto férrico e solução de manganês (manganoso), diluindo-a na água proveniente do poço até a obtenção de concentração de 5 mg/L de ácido húmico e 7,5 mL/L de suspensão mãe de caulinita (marca Fluka, referência 60609).

Conforme já mencionado, a água foi preparada de modo que parte da concentração de ferro e manganês se apresentasse complexada com o ácido húmico presente na água de estudo. Para tal, uma série de ensaios foram realizados até que parcela considerável dos metais (ferro e manganês) se apresentassem sobre a forma de complexos com o ácido húmico.

A suspensão mãe de caulinita foi feita de acordo com CAMPOS (1980), adicionando-se 60g de caulinita em 14 L de água. Após 2 horas de agitação intensa, deixa-se a solução em repouso por aproximadamente 15 horas retirando-se então o sobrenadante e armazenando-o em recipientes.

Todos os ensaios foram executados em temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, não havendo necessidade em nenhum momento de alterar a temperatura.

Quanto à preparação da água de estudo, esta era feita momentos antes do início dos ensaios, pois verificou-se que a complexação era facilmente atingida após a diluição, realizada através da adição da solução mãe descrita anteriormente, na água proveniente do poço profundo até a concentração de ácido húmico de 5 mg/L.

A caracterização da água de estudo foi feita através de medidas tais como dureza, alcalinidade, pH, turbidez, cor verdadeira, cor aparente, SST, SSF, SSV, Fe, Mn, temperatura, distribuição de tamanho das partículas, COT, absorvância no comprimento de onda 254 nm e condutividade. Os valores destes parâmetros encontram-se resumidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Características da água de estudo.

Característica	Água de estudo
Temperatura (°C)	20±2
pH	5,5±0,5
Cor aparente (uC)	120
Cor verdadeira (uC)	36
Turbidez (uT)	14
Ferro total (mg/L)	3,50
Manganês total (mg/L)	0,25
Ácido húmico (mg/L)	5,0
Alcalinidade (mg/L) em CaCO ₃	18
Dureza (mg/L) em CaCO ₃	11
Condutividade (µS/cm)	54,9
COT (mg/L)	2,51
Absorbância (254 nm)	0,025
ST (mg/L)	7,6
STF (mg/L)	1,5
STV (mg/L)	6,1

4.7 - Ensaio

Na primeira etapa de estudo, quando foi realizado a investigação da eficiência da oxidação, os ensaios foram realizados no jarteste, tendo sido investigadas as dosagens de hipoclorito de sódio e o tempo de oxidação adequados à oxidação das concentrações de ferro e manganês presentes em solução. As amostras foram coletadas em tempos distintos e submetidas a filtração à vácuo em membrana 0,45µm.

Na segunda etapa de estudo todos os ensaios foram realizados no flotateste, sendo que a mistura rápida foi feita no jarteste devido à melhor configuração geométrica dos jarros para a dispersão do coagulante, comparada às colunas de flotação (conforme recomendado por Dombroski, 1996). Nas figuras 4.9 e 4.10 apresentam-se fluxogramas ilustrativos dos ensaios realizados no jarteste e flotateste, respectivamente.

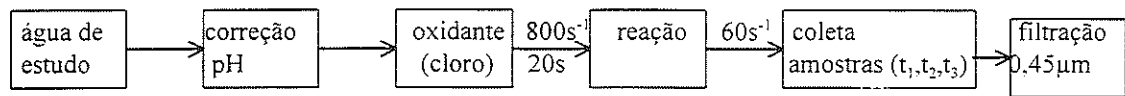


Figura 4.9- Fluxograma ilustrativo da seqüência da 1ª etapa de estudo, referente aos ensaios de oxidação da água de estudo com hipoclorito de sódio, realizados em equipamento de "jarteste".

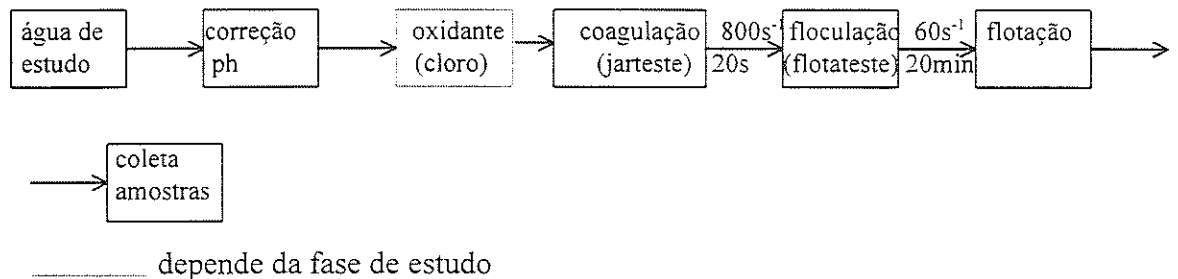


Figura 4.10- Fluxograma ilustrativo da seqüência da 2ª etapa de estudo, referente aos ensaios de oxidação com hipoclorito seguidos da coagulação-floculação-flotação em equipamento de flotateste.

4.8 - Procedimento e monitorização dos ensaios

Para todos os ensaios de oxidação realizados com o jarteste, seguiam-se os procedimentos descritos a seguir no item 4.8.1 referentes a primeira etapa de estudo. E, em relação aos ensaios de oxidação química conjugada a coagulação-floculação-flotação realizados com o flotateste (segunda etapa de estudo), foram obedecidos os procedimentos descritos mais adiante, no item 4.8.2, exceto no que se refere ao momento de aplicação do oxidante.

Nos ensaios com o flotateste, para cada amostra coletada foi considerado o fator de diluição, devido à adição da recirculação pressurizada proveniente da câmara de saturação.

4.8.1 - Para os ensaios de jarteste

- A água de estudo era preparada coletando-se 2 litros da água proveniente do poço profundo do campus da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC)-USP, com o auxílio de uma proveta;
- Colocava-se a amostra no béquer do jarteste, acrescia-se a quantidade desejada da solução mãe de ácido húmico contendo Fe/Mn, acrescia-se a solução mãe de caulinita e deixava-se agitar por 20 minutos em gradiente médio de velocidade de 60 s^{-1} . Após este período media-se inicialmente o valor do pH, turbidez, temperatura e cor aparente.
- Adicionava-se determinado volume de solução de hidróxido de cálcio (2g/L) de modo a atingir o pH desejado;
- Media-se o volume do oxidante com uma pipeta, o qual era transferido para um béquer de 50 mL, de modo que este valor correspondesse à dosagem desejada;
- Ligava-se o jarteste ajustando a rotação de modo a fornecer o gradiente médio de velocidade desejado e adicionava-se o oxidante cronometrando-se o tempo de dispersão de oxidante (20s);
- Após o término do tempo de dispersão do oxidante, ajustava-se a rotação de modo a fornecer o gradiente desejado no tempo de reação do oxidante;
- Preparavam-se béqueres (50 ml) contendo solução de tiosulfato de sódio de modo a neutralizar o efeito do oxidante no tempo desejado;
- Coletavam-se amostras nos tempos determinados;
- Submetiam-se as amostras a filtração à vácuo em membrana $0,45\mu\text{m}$
- Mediam-se inicialmente cor e turbidez das amostras clarificadas, além das determinações das concentrações de Fe e Mn residuais.

4.8.2 - Para os ensaios de flotateste

4.8.2.1 - Procedimento para a câmara de saturação

Para todos os ensaios os procedimentos com a câmara de saturação foram os mesmos, de modo a garantir as mesmas condições na água saturada.

- Permitia-se a entrada de água da torneira até determinado nível;
- Ligava-se o compressor de ar através de registros, tomando-se o cuidado para que a pressão de saturação na câmara fosse em torno de 450 kPa. Fazia-se o controle da pressão de saturação através de registros que permitiam a entrada e saída de ar da câmara de saturação;
 - mantinha-se a passagem de ar comprimido no interior da câmara de saturação por 15 minutos;
 - Após este período, fechava-se a entrada e saída de ar da câmara de saturação e abria-se o registro do filtro que é responsável por manter a pressão no interior da câmara de saturação mesmo quando permitia-se a saída da água saturada para o interior dos jarros de flotação. Com isso, manteve-se a mesma quantidade de ar saturado nos ensaios.

4.8.2.2 - Procedimentos para a utilização do flotateste

Para todos os ensaios realizados com o flotateste seguiram-se os procedimentos descritos.

- A água de estudo era preparada coletando-se 2 litros da água do poço profundo do campus da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC)-USP proveniente da com o auxílio de uma proveta;

- Colocava-se a amostra no béquer do jarreste, acrescia-se a quantidade desejada da solução mãe de ácido húmico contendo Fe/Mn, acrescia-se a solução mãe de caulinita e deixava-se agitar por 20 minutos em gradiente médio de velocidade de 60 s^{-1} . Após este período determinava-se inicialmente o pH, turbidez, temperatura e cor aparente.
- Adicionava-se determinado volume de solução de hidróxido de cálcio (2g/L) de modo a atingir o valor do pH desejado;
- Acrescentava-se hipoclorito de sódio (dependendo da fase de estudo);
- Media-se o volume do coagulante com uma pipeta, o qual era transferido para um béquer de 50 mL, de modo que este valor correspondesse a DCF desejada;
- Ligava-se o jarreste ajustando a rotação de modo a fornecer o gradiente médio de velocidade (Gmr) desejado e adicionava-se o coagulante cronometrando-se o tempo de mistura rápida (Tmr);
- Após o término do Tmr, desligava-se o aparelho e transferia-se 1800 mL de água coagulada para o jarro de flotateste, ligando-se o agitador de forma que este conferisse o gradiente médio de velocidade de floculação (Gmf) desejado e cronometrava-se o tempo de floculação (Tf). Do restante da água coagulada do béquer media-se pH, cor e turbidez;
- Após o término do Tf, desligava-se o agitador, retiravam-se as paletas do interior dos jarros, abriam-se os registros permitindo-se a passagem de um volume pré determinado da água saturada com ar e fechando-se o registro após atingir o volume determinado. No momento da abertura dos registros, cronometrava-se o tempo de flotação;
- Coletavam-se amostras no ponto situado a 32,5 cm da base do jarro nos tempos de flotação pré fixados;
- Mediam-se inicialmente cor e turbidez das amostras clarificadas, além das determinações das concentrações de Fe e Mn residuais em uma velocidade de flotação determinada ($V_f=12 \text{ cm/min}$).

- Tomaram-se medidas do potencial zeta após coagulação para todos os pares de valores DCF x pH de coagulação.

É importante ressaltar que o oxidante foi acrescentado de acordo com a fase de estudo em questão.

Na primeira fase (ensaio Tipo1) o oxidante foi acrescentado 5 segundos antes do acréscimo do coagulante.

Na segunda fase (ensaio Tipo2), o oxidante foi acrescentado 5 minutos antes do coagulante com gradiente médio de velocidade no reator de 150s^{-1} durante o tempo de reação, de forma a simular as condições prováveis de gradiente médio e tempo possíveis de serem encontrados em sistemas de adução de água bruta em escala real.

Já na terceira fase de estudo (ensaios Tipo3), o oxidante foi acrescentado após a clarificação por flotação para uma determinada velocidade de flotação ($V_f=12\text{ cm/min}$) e posteriormente, submetido a filtração em papel Watman 40 ($8\mu\text{m}$).

4.9 - Ensaios visando a otimização da dosagem de coagulante e pH de coagulação

Todos os ensaios realizados na segunda etapa de estudo visaram a otimização da dosagem de coagulante e pH de coagulação.

Nos ensaios Tipo1 da segunda etapa de estudo foram realizados os ensaios onde o oxidante era adicionado segundos antes do coagulante. Para esta fase as dosagens de cloreto férrico aplicadas (DCF) foram as seguintes: 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30 e 35 mg/L e os valores de pH situaram-se inicialmente entre 6,57 a 8,63. Os demais parâmetros utilizados foram adotados de acordo com recomendações feitas por DOMBROSKI (1996), $G_{mr} = 800\text{s}^{-1}$, $T_{mr} = 20\text{ seg}$, $G_f = 60\text{ s}^{-1}$, $T_f = 20\text{ min}$, $R = 10\%$ e pressão na câmara de saturação de 450 kPa. Posteriormente, analisando-se os

resultados obtidos estudou-se mais dois valores de pH (extremos) para as dosagens de 15; 25; 30 e 35 mg/L de cloreto férrico.

Nos ensaios Tipo2 da segunda etapa de estudo foram realizados ensaios, nos quais era adicionado oxidante 5 minutos antes do coagulante. As dosagens de cloreto férrico (DCF) aplicadas nestes ensaios foram as seguintes: 0; 15; 20; 25; 30; 35 mg/L e os valores de pH estiveram entre 5,85 a 8,48.

Nos ensaios Tipo3 da segunda etapa de estudo foram realizados ensaios, nos quais realizavam-se preliminarmente a coagulação/floculação e flotação para, posteriormente, iniciar-se a oxidação química com o hipoclorito de sódio, com tempo de reação de 10 minutos, antes da filtração em papel Watman 40 (8 μ m).

4.10 - Curvas de flotação

As curvas de flotação dão idéia da velocidade ascensional do conjunto bolhas de ar/flocos em diferentes condições de coagulação-floculação. Assim, a velocidade de flotação esta diretamente relacionada a taxa de aplicação superficial (TAS) em uma unidade de escoamento contínuo. Quanto maior a velocidade de flotação maior poderá ser a taxa de aplicação superficial.

Para a obtenção das curvas de flotação em escala de laboratório as amostras foram tomadas em diferentes tempos, sempre no mesmo ponto de amostragem (32,5 cm), tendo-se como referencial o fundo do jarro.

4.11 - Amostras submetidas a determinação da concentração residual de Ferro e Manganês

Todas as amostras submetidas a determinação da concentração residual de ferro e manganês seguiram-se os procedimentos descritos.

- coletavam-se as amostras nos tempos determinados;

dividia-se o volume das amostras em duas alíquotas iguais de modo a proceder à determinação de ferro e manganês em uma das alíquotas sem digestão prévia, enquanto que a outra alíquota era submetida a digestão em meio ácido, antes da determinação das concentrações residuais de ferro e manganês. O processo de digestão das amostras seguiu rigorosamente o Standard Methods 20^o edição seção 3030F.

- Devido ao grande tempo despendido neste processo (cerca de 4 horas), só algumas amostras da segunda etapa foram submetidas a digestão (as correspondentes à velocidade de flotação de 12 cm/min);
- lavava-se os erlenmeier(s) com água destilada de modo a coletar o volume final submetido a digestão;
- fazia-se a determinação de ferro e manganês residuais no espectrofotômetro de absorção atômica, adotando o valor da leitura que mais se repetia;
- Antes de iniciar novamente a digestão das outras amostras lavava-se cuidadosamente todos os materiais (vidrarias e amostradores) com solução de ácido sulfúrico (1:1), de modo a evitar a contaminação das amostras.

5 - Resultados e Discussão

5.1 - Considerações iniciais

Conforme já comentado, o presente estudo abrangeu a investigação do desempenho da flotação por ar dissolvido conjugada a oxidação química, frente aos diversos valores de pH e respectivas dosagens de coagulante e oxidante. A água bruta estudada foi preparada a partir de água proveniente do poço profundo que abastece o campus da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) - USP, de modo a conferir cor aparente em torno de 120 uC, turbidez em torno de 15 uT, ferro e manganês. Tomou-se o cuidado de que os metais (ferro e manganês) presentes na água de estudo apresentassem parte de suas concentrações complexadas com a matéria orgânica presente (ácido húmico), pois como foi exposto no Capítulo destinado a revisão da literatura, a complexação dificulta a oxidação e remoção do ferro e manganês.

Todos os ensaios foram efetuados empregando-se equipamentos em escala de laboratório com alimentação por batelada.

Os ensaios preliminares à oxidação, os quais visaram a investigação da formação de complexos entre a matéria orgânica e os metais presentes na água de estudo, estão dispostos na forma de tabelas, seguidas de comentários.

Conforme já exposto, na primeira etapa os ensaios visaram o estudo da eficiência da oxidação química variando-se o pH, dosagem de oxidante e tempo de oxidação. Os resultados alcançados com a realização dos ensaios

desta primeira etapa apresentam-se na forma de tabelas, seguidas das respectivas discussões.

A segunda etapa de estudo envolveu três fases de ensaios onde foi fixada a dosagem do oxidante.

Uma primeira seqüência de ensaios, denominados de ensaios Tipo1, consistiram no estudo da aplicação do oxidante no momento da mistura rápida e, para esta, foram analisadas várias dosagens do coagulante cloreto férrico para diferentes valores de pH de coagulação antecedendo a floculação-flotação. Os resultados alcançados neste estágio experimental apresentam-se na forma de tabelas e gráficos, seguidos dos comentários pertinentes.

Em uma segunda fase de estudo, os ensaios consistiram na aplicação do oxidante antecedendo a coagulação-floculação-flotação e, para tal, foram variados os valores do pH de oxidação, pH de coagulação e dosagens de coagulante, estas referentes aos melhores resultados obtidos com os ensaios Tipo1. Os resultados obtidos, nesta fase, denominados ensaios Tipo2, são apresentados na forma de tabelas e gráficos, seguidos dos respectivos comentários.

Já na terceira fase de estudo, intitulados de ensaios Tipo3, os ensaios envolveram a investigação da aplicação do oxidante após a pré-clarificação por flotação para, posteriormente, realizar a filtração em filtro de papel 8 μ m (Watman 40). Nesta fase foram adotados os valores de dosagens do coagulante cloreto férrico que forneceram melhores resultados nos ensaios anteriores (Tipo1 e 2). Os resultados referentes a esta fase são expostos na forma de tabelas e gráficos, seguidos de comentários.

De posse dos resultados dos ensaios Tipo1,2 e 3 realizaram-se ensaios com o melhor resultado de dosagem de cloreto férrico, porém variando-se as dosagens de oxidante e medindo-se os parâmetros de análise após flotação e após filtração em filtro de papel 8 μ m (Watman 40). Estes resultados são apresentados na forma de tabelas seguidos do comentários.

Por último, sucederam as investigações que consistiam na repetição dos melhores ensaios antes executados, diferindo na análise mais refinada das amostras.

5.2 - Ensaio preliminares a oxidação química

Seguindo o procedimento descrito no Capítulo anterior, nesta fase, foram realizados ensaios que visaram a preparação da água de estudo de modo que partes das concentrações de ferro e manganês presentes na água formassem complexos com a matéria orgânica, ácido húmico comercial da marca Aldrich. Conforme já mencionado, vários ensaios foram realizados para a preparação da água de estudo, sendo que os resultados e comentários simplificados de todos os ensaios realizados são apresentados no quadro 5.1. Destacaram-se à apresentação e discussão dos resultados que obtiveram êxito na complexação entre as concentrações dos metais presentes (ferro e manganês) e ácido húmico, os quais são apresentados nas tabelas 5.1, 5.2 e 5.3, seguidos dos comentários. Os resultados completos dos ensaios que visaram a complexação entre as concentrações de ferro, manganês e ácido húmico apresentam-se no Anexo1.

5.2.1 - Ensaio visando a preparação da água de estudo buscando a complexação de parte da concentração de ferro e manganês presentes com o ácido húmico.

O quadro 5.1 apresenta um resumo dos diversos ensaios realizados com diferentes concentrações de ferro e ácido húmico em diferentes valores de pH, condições dos ensaios e produtos químicos utilizados para conferir a concentração desejada de ferro à água de estudo, com o propósito de formar complexos entre o ácido húmico e o ferro.

Quadro 5.1 - Resumo dos resultados dos ensaios realizados com água bruta contendo diferentes concentrações de ferro e ácido húmico em diferentes valores de pH, condições dos ensaios, tempos de coleta das amostras, produtos químicos utilizados para conferir a concentração de ferro desejada e diferentes procedimentos de preparação da solução de ácido húmico.

Ac. Hum.	PH corrigido	pH final	condições dos ensaios				tempo coleta amostra	P.Q p/ conferir Fe	Fe acrescido	Fe residual determinado mg/L		Observações e comentários
			Gmr	Tmr	Gagit	Tagit				filtrado 0,45µm D/ND#	s/filtrar D/ND#	
mg/L*			s ⁻¹	s	s ⁻¹	min.	h		mg/L			
1,4	5,50-8,50	5,50-8,50	800	20	60	15	1/60-1	FeSO ₄	15,0	_____	15/15	procedimento sem sucesso
1,4	4,89-9,49	5,36-6,38	800	20	60	15	24	FeSO ₄	15,0	_____	15/15	procedimento sem sucesso
3,9	4,89-9,49	5,36-6,88	800	20	60	15	24	FeSO ₄	15,0	_____	15/15	procedimento sem sucesso
1,4	5,50-8,76	6,00-6,77	1000	35	80	15	48	FeSO ₄	15,0	_____	15/15	não obteve êxito (precipitação precoce de ácido húmico em algumas amostras)
1,4	5,40-8,36	5,97-6,78	1000	35	80	15	24	FeSO ₄	15,0	_____	15/15	procedimento sem sucesso
5,0	5,00-6,50	5,48-6,65	1000	20	60	150	24	Fe metal	3,0	_____	3,0/3,1 3,0/0,8	precipitação precoce de ácido húmico em algumas amostras(determinação na amostra bruta e clarificada)
10g/L	2,00	1,88	800	20	60	1440	1/6-168	FeCl ₃	320,0	_____	320/320	sem sucesso, pois observou-se que a complexação só ocorria em soluções pouco concentradas
10g/L	2,00	2,00	800	20	60	60	48	Fe metal	40,0	_____	40/40	
10g/L	7,50	7,50	800	20	60	60	48	Fe metal	40,0	_____	40/40	
5,0	7,00	7,00	800	20	60	60	24	FeCl ₃	1,4	0,90/nd	1,4/0,2	complexação atingida: amostras submetidas à acidificação e diálise antes do acréscimo de Fe na solução mãe(10g/L)

* unidades em mg/L exceto quando indicado

determinações de ferro e manganês nas amostras digeridas em meio ácido (D) e não digeridas (ND)

Como pode ser observado no quadro 5.1, diversos ensaios foram realizados variando os valores de pH, concentração de ácido húmico, concentração de ferro e diferentes produtos químicos para conferir a concentração de ferro desejada.

Observa-se que o último resultado apresentado produziu a complexação entre o ácido húmico (Aldrich) e o ferro presente. A complexação pode ser observada através da diferença na determinação das concentrações de ferro nas alíquotas das amostras submetidas a digestão química (D) e não submetidas ao processo de digestão (ND). Verifica-se que a complexação ocorreu somente na diluição da solução de ácido húmico previamente acidificada e dialisada antes da introdução do produto químico responsável por conferir a dosagem de ferro desejada (conforme exposto na metodologia apresentada no Capítulo anterior). Nota-se, também que, os ensaios realizados com a mesma solução concentrada não obtiveram êxito na complexação.

Este fato demonstra a existência da diferença no comportamento das substâncias húmicas, especificamente do ácido húmico, quando a concentração é variada. Este comportamento comprova os resultados de um trabalho apresentado por GHOSH & SCHNITZER (1980), citado por BECKETT (1990), no qual através do estudo da atividade superficial das substâncias húmicas utilizando de um método viscosimétrico, os autores observaram grandes variações na estrutura da substância húmica. Estas apresentavam-se como colóides lineares e flexíveis em baixas concentrações e nos valores usuais encontrados em águas, porém elas apresentavam-se como esfero-colóides rígidos em altas concentrações ou em valores baixos de pH. A Figura 5.1, extraída de BECKETT (1990) apresenta a variação da tensão superficial com a concentração de diversos ácidos húmicos, inclusive o ácido húmico comercial da marca Aldrich utilizado na presente pesquisa.



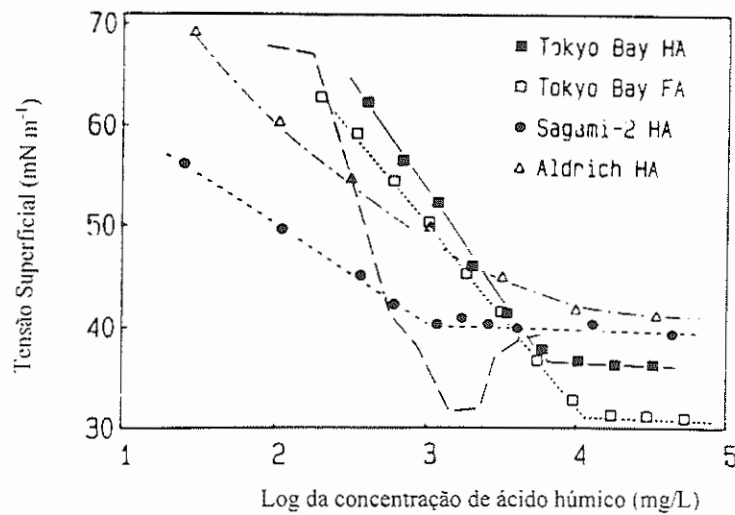


Figura 5.1 - Variação da tensão superficial com a concentração de ácido húmico. Fonte: BECKETT (1990).

Este fato também foi observado por MYNENI, BROWN, MARTINEZ & MEYER-ILSE (1999), citados na revisão bibliográfica, os quais através de fotografias tiradas por meio da espectromicroscopia de raio-x, verificaram grandes alterações no tamanho e geometria da estrutura das moléculas de substâncias húmicas extraídas de solos e rios, quando os valores de pH, as concentrações de carbono e de cátions complexantes eram variados. Os autores observaram que a estrutura variava desde formas planas dispersas até agregados globulares compactos. Os tamanhos médios das estruturas variaram desde menores que 0,1 μ m até 8 μ m em diferentes condições de pH e concentrações.

A partir do estabelecimento dos procedimentos que produziram resultados positivos na complexação de parte da concentração do ferro com substância húmica, julgou-se conveniente uma análise mais aprofundada

deste método. Para tal, procurou-se analisar a interferência do processo de diálise, descrito na metodologia do capítulo anterior, no processo de complexação.

Isto posto, procederam-se mais alguns ensaios onde uma mesma solução concentrada de ácido húmico (~3,5 g/L) foi dividida em duas alíquotas, sendo uma submetida a diálise e outra não. É importante comentar que, além disso, em uma das alíquotas, foi introduzido a solução de manganês (íon manganoso) antes da solução de ferro afim de verificar a reação deste metal isoladamente com o ácido húmico e a interferência do ferro quando adicionado, posteriormente, à esta solução.

A tabela 5.1 apresenta os resultados dos ensaios realizados com a alíquota de substância húmica concentrada submetida ao processo de diálise, conforme a metodologia já apresentada no capítulo anterior, antecedendo à adição de solução manganês (Mn^{+2}). É importante ressaltar que estes ensaios consistiam na diluição da solução mãe (solução concentrada) em 2 L da água proveniente do poço de modo a apresentar concentração de ácido húmico de 5 mg/L, pois conforme já apresentado nos ensaios anteriores (Quadro 5.1), observado-se que a complexação não ocorreu na solução mãe concentrada e sim, no momento da diluição da solução mãe. As amostras coletadas foram analisadas antes e depois da filtração em membrana 0,45 μm . As determinações das concentrações de ferro e manganês foram realizadas em alíquotas da amostra, sendo uma alíquota submetida a digestão em meio ácido (D) outra não (ND). Os resultados apresentados com nd referem-se as concentrações não detectadas dos metais pelo espectrofotômetro de absorção atômica.

Tabela 5.1: Resultados dos ensaios de complexação entre ácido húmico (Aldrich) e manganês. Concentração de ácido húmico de 5 mg/L; manganês 0,25 mg/L. Determinações realizadas nas amostras brutas e filtradas em membrana 0,45µm.

AMOSTRA	pH corrigido	Fe(mg/L) D/ND*	Mn(mg/L) D/ND*	Cor aparente (uC) 465nm
1 bruta	3,85	0,57/nd	0,30/0,15	96
1 filtrada	3,85	0,30/nd	0,32/0,13	21
2 bruta	5,60	0,45/nd	0,29/0,15	70
2 filtrada	5,60	0,25/nd	0,25/0,15	17
3 bruta	6,75	0,30/nd	0,27/0,14	70
3 filtrada	6,75	0,31/nd	0,30/0,12	35
4 bruta	8,22	0,43/nd	0,30/0,15	70
4 filtrada	8,22	0,45/nd	0,31/0,13	29
5 bruta	8,85	0,35/nd	0,25/0,12	71
5 filtrada	8,85	0,40/nd	0,27/0,12	28
6 bruta	9,30	0,45/nd	0,30/0,14	67
6 filtrada	9,30	0,47/nd	0,30/0,12	21

* Aliquotas digeridas em meio ácido (D) e não digeridas (ND)

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5.1 pôde-se observar que:

- mesmo não acrescentando ferro à solução de ácido húmico, esta apresentou concentrações de ferro que, somente foram detectadas quando as amostras foram submetidas a digestão química (D);
- existiu uma grande diferença na determinação das concentrações de ferro e manganês nas alíquotas das mesmas amostras submetidas a digestão química (D) quando comparadas as alíquotas não submetidas a digestão (ND). As concentrações de manganês determinadas nas amostras digeridas foram cerca de 100% maiores que nas amostras não submetidas ao processo de digestão, ou seja, a complexação do manganês com o ácido húmico foi capaz de “camuflar” cerca de 50% da concentração presente quando a amostra não é submetida ao processo de digestão química;

- o manganês apresentou parte de sua concentração complexada com a matéria orgânica presente (ácido húmico) em todos os valores de pH estudados;
- a filtração em membrana 0,45µm não removeu o manganês presente nos diversos valores de pH estudados, o que demonstrou que o manganês esteve presente na forma solúvel para todos os valores de pH estudados, tanto na parcela complexada como na parcela não complexada com o ácido húmico;
- observou-se que o ferro foi detectado nas alíquotas das amostras submetidas a digestão química (D), mesmo sem o acréscimo intencional de uma substância que conferisse a concentração do referido metal. Sendo assim, optou-se pela realização de determinações de metais no ácido húmico comercial utilizado (Aldrich). Os resultados desta determinação estão apresentados no item 5.2.2.

Após os ensaios cujos resultados foram apresentados na tabela 5.1, onde somente foi acrescido uma solução de manganês (Mn^{+2}), utilizou-se da mesma solução concentrada porém acrescentou-se uma solução de ferro ($FeCl_3$) na solução concentrada de ácido húmico e manganês. Os resultados da diluição desta solução concentrada modificada, em 2L de água proveniente do poço profundo de modo a obter-se uma concentração de ácido húmico de 5 mg/L são apresentados na Tabela 5.2. Da mesma forma que a Tabela 5.1, os resultados das determinações de ferro e manganês foram realizados nas alíquotas das amostras submetidas a digestão química (D) e não submetidas a digestão química (ND), em ambas as alíquotas, brutas e filtradas em membrana 0,45µm.

Tabela 5.2: Resultados dos ensaios de complexação entre ácido húmico (Aldrich), ferro e manganês, preparados a partir da diluição da solução concentrada modificada de ácido húmico e manganês. Concentração de ácido húmico de 5 mg/L; Fe³ 50 mg/L e Mn^{0,25} mg/L. Determinações nas amostras brutas e filtradas em membrana 0,45µm.

AMOSTRA	pH corrigido	Fe(mg/L) D/ND	Mn(mg/L) D/ND	Cor aparente (uC) 465nm
1 bruta	3,70	3,20/1,23	0,29/0,31	152
1 filtrada	3,70	1,90/0,23	0,25/0,29	20
2 bruta	4,47	3,25/1,40	0,30/0,27	185
2 filtrada	4,47	3,20/nd	0,32/0,30	07
3 bruta	5,56	3,57/1,24	0,30/0,30	146
3 filtrada	5,56	2,15/nd	0,29/0,31	14
4 bruta	6,20	3,35/1,53	0,28/0,27	200
4 filtrada	6,20	1,59/nd	0,32/0,30	13
5 bruta	9,02	3,21/1,27	0,27/0,28	186
5 filtrada	9,02	1,92/0,11	0,22/0,20	20
6 bruta	9,80	3,55/1,34	0,30/0,28	149
6 filtrada	9,80	1,08/0,09	0,08/0,07	15

Com base nos resultados obtidos nos ensaios de complexação de parte das concentrações do ferro, preparadas através da diluição da solução concentrada contendo inicialmente ácido húmico e manganês, apresentados na Tabela 5.2, pode-se observar que:

- quando a solução de cloreto férrico foi adicionada à solução concentrada de ácido húmico e manganês, observou-se após a diluição, que o manganês, antes complexado com o ácido húmico, cedeu lugar à complexação do ferro;
- assim como já observado nos ensaios anteriores, existiram grandes diferenças nas determinações das concentrações de ferro quando as amostras são submetidas, ou não, à digestão química. Notou-se que as alíquotas digeridas (D) das amostras brutas apresentaram-se com concentrações maiores que 2 vezes as concentrações das alíquotas não digeridas (ND). Esta diferença foi ainda maior nas amostras

submetidas a filtração onde, em muitas alíquotas, as concentrações não foram detectadas (nd) para as amostras não submetidas a digestão química ;

- com relação às espécies de manganês, observou-se que os mesmos ficaram retidos na membrana 0,45 μ m somente em valores de pH elevados (9,80);

- em relação as concentrações de ferro, notou-se que a parcela detectada sem a digestão química (ND) possuiu tendência a ficar retida na membrana 0,45 μ m em valores de pH entre 4,47 e 6,20;

- ainda com relação as concentrações de ferro, observou-se que provavelmente, parte da concentração complexada do metal ficou retida na membrana 0,45 μ m, variando a parcela retida de acordo com o valor do pH estudado;

- observou-se que grandes concentrações dos metais puderam ser encontradas mesmo em valores muito baixos de cor aparente residual (por ex. amostras 2 e 3);

- através da análise das alíquotas filtradas pôde-se notar que existiram faixas de valores de pH em que a parcela detectada sem a digestão química (ND) do ferro foi removida totalmente por meio da filtração em membrana 0,45 μ m.

Na tabela 5.3 são apresentados os resultados dos ensaios realizados com ácido húmico sem o processo de diálise realizado nos ensaios anteriores (tabelas 5.1 e 5.2). Nestes ensaios a solução mãe (solução concentrada) foi preparada a partir da solução concentrada de ácido húmico, solução de ferro (FeCl_3) e solução de manganês (Mn^{+2}) adicionados conjuntamente.

As determinações das concentrações de ferro e manganês foram realizadas após a diluição da solução concentrada de tal forma que a água de estudo apresentasse uma concentração de 5 mg/L de ácido húmico.

Tabela 5.3: Resultados dos ensaios de complexação entre ácido húmico, ferro e manganês em solução não submetida à diálise. Concentração de ácido húmico de 5 mg/L; Fe3,50 mg/L; Mn0,25 mg/L. Determinações realizadas nas amostras brutas e filtradas em membranas 0,45µm.

AMOSTRA	pH corrigido	Fe(mg/L) D/ND	Mn(mg/L) D/ND	Cor aparente (uC) 465nm
1 bruta	3,77	3,50/1,33	0,26/0,30	192
1 filtrada	3,77	1,20/0,12	0,28/0,29	15
2 bruta	4,25	3,32/1,45	0,30/0,27	187
2 filtrada	4,25	3,25/nd	0,32/0,30	19
3 bruta	5,32	3,65/1,20	0,28/0,29	173
3 filtrada	5,32	1,19/nd	0,29/0,31	08
4 bruta	6,69	3,58/1,65	0,30/0,27	160
4 filtrada	6,69	3,42/nd	0,29/0,31	10
5 bruta	9,11	3,75/1,99	0,32/0,29	168
5 filtrada	9,11	0,83/nd	0,10/0,07	11
6 bruta	9,76	3,92/1,75	0,25/0,28	142
6 filtrada	9,76	1,92/nd	0,10/nd	09

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5.3, referentes aos ensaios de complexação obtidos através da diluição da solução concentrada de ácido húmico (~3,5 g/L) não submetida ao processo de diálise, pôde-se observar que:

- o processo de diálise, na solução concentrada de ácido húmico, não interferiu na complexação do ferro presente, pois novamente a complexação do ferro ocorreu em todos os valores de pH estudados;
- pode-se observar, novamente, que quando existiu concentração de ferro na solução, a concentração de manganês não apresentou-se complexada com o ácido húmico presente. Isto demonstra que, aparentemente, o ferro apresentou uma ligação mais estável (mais forte) com a substância húmica que o manganês;
- assim como já observado nos ensaios anteriores, existiu uma grande diferença nas determinações das concentrações de ferro e

manganês quando as amostras foram submetidas, ou não, à digestão química. As amostras brutas submetidas à digestão química apresentaram concentrações superiores a 100% das amostras não submetidas ao processo de digestão, havendo resultados onde esta diferença foi de 3 vezes;

- com relação ao manganês observou-se que parte de sua concentração ficou retida na membrana 0,45 μ m a partir de valores de pH elevados (>9,0);

- em relação as concentrações de ferro, observou-se que a parcela detectada sem a digestão química (ND) do metal possui tendência a ficar retida na membrana 0,45 μ m nos valores de pH estudados;

- ainda com relação as concentrações de ferro, notou-se que parte da concentração complexada do metal fica retida na membrana 0,45 μ m, variando a parcela retida de acordo com o valor do pH estudado (por ex. amostras 5 e 6);

- observou-se que grandes concentrações dos metais puderam ser encontradas mesmo em valores muito baixos de cor aparente residual;

- através das análises das alíquotas filtradas pode-se notar que existiram faixas de valores de pH em que a parcela detectada sem a digestão química (ND) é removida totalmente por meio da filtração em membrana 0,45 μ m.

Analisando as tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 é possível fazer algumas afirmações baseadas nos estudos publicados e apresentados na revisão bibliográfica.

Em relação à preferência da complexação do ácido húmico com a concentração do ferro em relação a concentração do manganês presente, pode-se afirmar que conforme discutido por O'CONNOR (1971), o ferro complexado com matéria orgânica na forma Fe(III) é mais estável que o íon

ferroso Fe(II) (também complexado), que por sua vez tem estabilidade muito maior que o manganês Mn(II) complexado. Este fato pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 5.2, onde pode-se notar que a concentração de manganês presente complexada com o ácido húmico foi substituída pelo complexo entre ferro e ácido húmico.

KNOCHE, BENSCHOTEN, KEARNEY, SOBORSKI & RECKHOW (1991), realizaram estudos mostrando que o Mn(II) não é realmente complexado com ácido húmico, a não ser que haja grande quantidade de matéria orgânica dissolvida.

Conforme exposto por SNOEYINK & JENKINS (1980), ao introduzir um ligante que forma complexos com dois íons metálicos, o ligante irá formar complexos preferencialmente, com o íon metálico que produzir o complexo com maior estabilidade.

Isto indica que o ferro possui uma ligação mais estável com a substância húmica que o manganês.

Mas levando em conta o fato da oxidação das formas de Mn(II) presentes para Mn(IV), poder-se-ia supor que estas formas oxidadas de manganês teriam uma preferência de complexação em relação ao Fe(III), o que não ocorre. A resposta pode ser encontrada em O'CONNOR (1971), o qual afirma que, no caso do manganês, a ligação entre Mn(IV) e $(OH)^-$ é mais forte do que entre Fe(III) e $(OH)^-$, por isso é raro a formação de complexos orgânicos ou inorgânicos com o Mn(IV) em águas naturais.

Outro fato que merece destaque refere-se às discrepâncias significativas entre as concentrações de ferro encontradas nas alíquotas submetidas a digestão (D) e naquelas não submetidas a digestão química (ND). Pode-se encontrar um paralelo em BRESAOLA (1993), o qual realizou um trabalho de pré-ozonização em água de abastecimento. O autor encontrou resultados maiores de concentrações de ferro na água pré-ozonizada comparando as determinações do ferro nas amostras da água bruta sem a aplicação do oxidante. Segundo o autor isto demonstrou uma

oxidação das formas de ferro combinado, os quais não eram detectados anteriormente no método utilizado.

Quanto à provável retenção de parcela da concentração de ferro complexado na membrana $0,45\mu\text{m}$, pode-se afirmar que este fato esteve relacionado às mudanças na estrutura das substâncias húmicas quando associadas a cátions. STEVENSON (1994) e ORLOV (1995), citados por MYNENI, BROWN, MARTINEZ & MEYER-ILSE (1999), afirmam que as substâncias húmicas existem primariamente como íons solúveis em baixas concentrações e formam colóides e precipitados em altas concentrações ou quando reagem com cátions e prótons. Essas mudanças podem afetar substancialmente a estrutura macromolecular das substâncias húmicas e, conseqüentemente, afetam a química de superfície dos colóides.

Sobre a mesma questão, conforme comentado por ALEKSANDROVA (1975), não é sabido, por exemplo, se todas as moléculas de um mesmo ácido húmico são idênticas em composição, ou se as diferentes moléculas são constituídas por diferentes componentes, por serem produtos de decomposição de diferentes resíduos. Este fato pode determinar a retenção, por absorção, de parte da concentração de ferro complexado com ácido húmico.

Além disso, conforme citado na revisão da literatura, os estudos realizados através de fotografias tiradas por meio da espectromicroscopia de raio-x, verificaram grandes alterações no tamanho e geometria da estrutura das moléculas de substância húmica quando os valores de pH, as concentrações de carbono e de cátions complexantes eram variados. A estrutura variava desde formas planas dispersas até agregados globulares compactos. Os tamanhos médios das estruturas variaram desde menores que $0,1\mu\text{m}$ até $8\mu\text{m}$ em diferentes condições de pH e concentrações. Conforme já apresentado, as mudanças na estrutura macromolecular das substâncias húmicas podem modificar a área superficial e alterar o grupo

químico funcional com a protonação e complexação de cátions, assim como alterar a intensidade de adsorção.

Por outro lado as mudanças nos valores de pH podem alterar a intensidade de adsorção dos grupos funcionais das substâncias húmicas e esta mudança alterar o comportamento superficial das moléculas. Conforme observado por BECKETT (1990), os tamanhos dos complexos metálicos com as substâncias húmicas variam com o metal e com o grupo funcional envolvido.

O número de grupos carboxílicos e fenólicos e a presença ou não de outros grupos funcionais, em quantidades variáveis, afeta a estabilidade das substâncias húmicas na água. (ALEKSANDROVA, 1975)

5.2.2 - Determinação de metais no ácido húmico comercial da Aldrich

Conforme apresentado na Tabela 5.1, os ensaios realizados na investigação de formação do complexo entre o ácido húmico comercial da marca Aldrich e o manganês apresentaram concentrações de ferro.

Sendo assim, optou-se pela realização da determinação de metais presentes em uma determinada massa conhecida do ácido húmico. O ácido húmico comercial da marca Aldrich em pó (material original) foi submetido a digestão química em meio ácido. Os resultados da determinação de metais realizados no ácido húmico comercial da marca Aldrich, após digestão química, são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Resultados dos ensaios de determinação de metais presentes no ácido húmico comercial da marca Aldrich.

Metal	Zn	Pb	Cd	Ni	Fe	Mn	Cu	Cr
g/kg	0,08	nd	nd	0,20	4,70	1,30	0,05	0,09
% em massa	0,008			0,02	0,47	0,13	0,005	0,009

Observando os resultados de determinação de metais realizados com o ácido húmico comercial da marca Aldrich pode-se verificar que o ferro apresenta-se como a maior concentração dos metais presentes. Porém, com a adição de 5 mg/L de ácido húmico, a concentração de ferro proveniente do ácido húmico seria muito pequena ($\sim 23,5 \mu\text{g/L}$). Sendo assim, as concentrações de ferro presentes na solução de ácido húmico (Tabela 5.1) são, provavelmente, oriundas da solução de manganês acrescentada.

5.3 - Ensaio de investigação da eficiência da oxidação visando a remoção de ferro e manganês em águas contendo ácido húmico.

5.3.1 - Considerações iniciais

Seguindo o procedimento descrito no capítulo anterior, foi realizada uma série de ensaios destinados à investigação da oxidação química na remoção de ferro e manganês de duas águas de estudo (TipoA e TipoB), utilizando o cloro (na forma de hipoclorito de sódio) como oxidante. Para tal, foram investigadas diferentes dosagens de oxidante e tempos de oxidação.

Nesta primeira etapa de estudo, procedeu-se a investigação da eficiência da oxidação em três águas distintas, variando entre elas somente as concentrações de ferro e manganês.

Os primeiros ensaios de oxidação, denominados ensaios de oxidação preliminares, foram realizados em uma água de estudo preparada contendo 1,40 mg/L de ferro, 0,05 mg/L de manganês, cor aparente elevada (~ 120 uC), turbidez moderada (~ 15 uT) e concentração de ácido húmico de 5 mg/L.

Posteriormente, realizaram-se ensaios com uma água preparada contendo 1,30 mg/L de ferro, 0,25 mg/L de manganês, cor aparente elevada (~ 120 uC), turbidez moderada (~ 15 uT) e concentração de ácido húmico de 5 mg/L denominada TipoA.

Considerou-se que a concentração do ferro presente era muito baixa. Com isso foi preparada uma terceira água onde as concentrações foram de 3,50 mg/L de ferro, 0,25 mg/L de manganês, cor aparente elevada (~120uC), turbidez moderada (~15uT) e concentração de ácido húmico de 5 mg/L, esta denominada TipoB, para a qual procederam-se os ensaios visando a flotação por ar dissolvido conjugada com a oxidação química.

Em todos os ensaios de oxidação, após o tempo de oxidação (reação) determinado, as amostras foram submetidas à filtração à vácuo em membrana de porosidade 0,45 µm com o propósito de obter informações sobre a parcela da concentração de metais presentes na água de estudo na forma dissolvida e na forma particulada.

As características da água preparada, assim como as condições fixadas nos ensaios são apresentadas nas tabelas 5.5 e 5.6.

Tabela 5.5- Características das águas estudadas para os ensaios de eficiência de oxidação

ensaios	Ácido húmico mg/L	Mn total (D) mg/L	Fe total (D) mg/L	Fe detectado (ND) mg/L	Mn Detectado (ND) mg/L	Cor uC	Turbidez uT	Alcalinidade mg CaCO ₃ /L	T °C
preliminares	5	0,05	1,40	1,20	0	120	15	20	20±2
TipoA	5	0,25	1,30	0,80	0,20	120	15	20	20±2
TipoB	5	0,25	3,50	1,20	0,20	120	15	20	20±2

Tabela 5.6 - Condições fixadas durante os ensaios de estudo de eficiência de oxidação

Oxidante utilizado	G médio de velocidade de dispersão do oxidante (s^{-1})	Tempo de dispersão do oxidante (seg)	G médio de velocidade de agitação (s^{-1}) (durante o tempo de reação)	Tempo de reação (min.)
cloro (hipoclorito de sódio)	800	20	60	variável (5, 10 e 15)

5.3.2 - Ensaios preliminares de oxidação (sem a utilização de agente redutor no momento da coleta das amostras)

Os ensaios de oxidação preliminares tiveram como primeira intenção fornecer dados sobre a relação entre remoção de metais (ferro e manganês) e cor aparente da água de estudo. Os resultados obtidos a partir destes ensaios serviram de referência aos ensaios de oxidação seguintes. Porém, nestes ensaios, verificou-se que seria necessário o acréscimo de um agente redutor (tiosulfato de sódio) no momento da coleta das amostras nos tempos determinados, pois o tempo despendido para a filtração à vácuo era grande e alterava o tempo de oxidação, não fornecendo resultados confiáveis. Para os leitores que estiverem interessados nestes resultados eles encontram-se na forma de tabelas no Anexo 2.

5.3.3 - Ensaios preliminares de oxidação utilizando agente redutor no momento da coleta das amostras

Os resultados de oxidação apresentados foram obtidos através do estudo de duas águas, distintas somente na concentração de ferro total presente.

Uma água denominada TipoA, foi preparada a partir da solução concentrada com a qual se obteve o primeiro resultado positivo de complexação apresentado no Quadro 5.1. A água TipoA continha: 1,30 mg/L

de ferro, 0,25 mg/L de manganês, turbidez baixa (~15uT), cor aparente elevada (~120uC) e concentração de ácido húmico de 5 mg/L.

A outra, denominada TipoB, apresentava concentrações de 3,50 mg/L de ferro, 0,25 mg/L de manganês, turbidez baixa (~15uT), cor aparente elevada (~120uC) e concentração de ácido húmico de 5 mg/L.

É importante deixar claro que, somente a água TipoB foi utilizada nos ensaios que envolveram a FAD conjugada à oxidação química (2º etapa de estudo).

No entanto, julgou-se conveniente a apresentação dos resultados referentes ao estudo da oxidação para a água TipoA, uma vez em que foram estudadas dosagens de 1,5; 3,0; 6,0 e 8,0 vezes a dosagem correspondente à dosagem teórica (estequiometria). Já para a água TipoB foram estudadas dosagens de 1,0; 2,0; 6,0 e 12,0 vezes a dosagem correspondente à dosagem estequiométrica. Com a apresentação de ambas águas, pôde-se avaliar uma maior amplitude de dosagens de oxidante podendo assim, ser avaliada uma maior quantidade de resultados sobre a oxidação química em águas contendo ferro, manganês e ácido húmico.

É importante deixar claro que, entende-se por dosagem estequiométrica, a dosagem necessária para a oxidação das formas reduzidas de ferro e manganês em águas livres da presença de matéria orgânica, uma vez que esta exerce uma demanda de oxidante. Porém, é conveniente apresentar as dosagens aplicadas em relação à dosagem teórica para que possa ser avaliado de forma quantitativa a interferência da presença de substâncias húmicas em águas contendo concentrações de ferro e manganês.

5.3.3.1 - Água contendo ferro, manganês e ácido húmico em concentrações de: 1,30; 0,25 e 5 mg/L, respectivamente (TipoA)

Conforme já exposto, com os resultados obtidos nos ensaios preliminares de oxidação, optou-se pela utilização de um agente redutor (tiosulfato de sódio) no momento da coleta das amostras de modo a neutralizar a ação do oxidante no tempo desejado.

As tabelas 5.7, 5.8 e 5.9 apresentam os resultados da determinação de ferro e manganês residuais, para a água TipoA, das amostras brutas e filtradas em membranas 0,45 μ m, após a oxidação, em diferentes valores de pH. As amostras foram divididas em duas alíquotas onde, em uma das alíquotas, procedeu-se a digestão química (D) antes da determinação das concentrações de ferro e manganês e, na outra, não (ND).

Tabela 5.7: Resultados dos ensaios de oxidação química seguidos de filtração em membrana 0,45 μ m em pH=7,56 para água contendo 1,30 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).

AMOSTRA	DOS. OX (mg/l)	TEMPO OX MIN	Fe (mg/l) D/ND*	Mn (mg/l) D/ND*	COR (uC)
1.1.5	1,6	5	0,6/0,07	0,15/0,22	11
1.2.5	3,2	5	0,4/0,07	0,15/0,21	17
1.3.5	6,4	5	0,43/0,07	0,14/0,18	16
1.4.5	9,6	5	0,63/0,10	0,17/0,19	24
1.1.10	1,6	10	0,58/0,07	0,18/0,24	14
1.2.10	3,2	10	0,61/0,10	0,15/0,21	15
1.3.10	6,4	10	0,5/0,10	0,14/0,20	19
1.4.10	9,6	10	0,54/0,08	0,13/0,13	26
1.1.15	1,6	15	0,88/0,07	0,23/0,24	10
1.2.15	3,2	15	0,5/0,08	0,16/0,21	12
1.3.15	6,4	15	0,37/0,09	0,15/0,17	16
1.4.15	9,6	15	0,22/0,09	0,13/0,09	37

*D/ND - amostras digeridas (D) e não digeridas (ND) antes da determinação das concentrações residuais dos metais

Observando os resultados referentes a tabela 5.7 pôde-se verificar que:

- para tempos de oxidação de 5 e 10 minutos (amostras de 1.1.5 a 1.4.10) não houve diferença significativa de remoção das concentrações de ferro e manganês (remoção entre 60 e 70%) para os diferentes valores de dosagem de oxidante estudados. Isto indicou que grande parte das concentrações (entre 0,40 e 0,63 mgFe/L) permaneceram solúveis, para os referidos tempos de oxidação;

- a partir do tempo de reação de 15 minutos observa-se que houve um acréscimo significativo na remoção das concentrações de ferro quando a dosagem de oxidante era variada (de 32,3 a 83%). No entanto, pode-se observar que, para o ferro, a concentração ficou dentro do padrão de potabilidade (0,30 mg/L) somente para um valor de dosagem de oxidante de 9,60 mg/L, o que corresponde à, aproximadamente, 8 vezes a dosagem estequiométrica. Isto indicou que quando é aplicado somente um oxidante químico, grande parte da concentração de ferro complexado permanece solúvel para tempos de oxidação de 15 minutos, mesmo para altas dosagens de oxidante (6,40 mg/L);

- pode-se notar claramente que existem grandes diferenças nas determinações das concentrações de ferro (diferenças de 5 a 12 vezes) e manganês quando as amostras são submetidas, ou não, a digestão química, levando-se a concluir que a complexação alterou significativamente a determinação dos metais;

- nota-se também, que o manganês apresentou-se com cerca de 50 a 92% (0,13 a 0,23 mgMn/L, respectivamente) de sua concentração solúvel, para este valor de pH de oxidação (7,56) em todos os tempos de reação e dosagens de oxidante estudados;

- observou-se novamente, que não houve relação entre a remoção de metais e a cor aparente residual, podendo-se verificar altas concentrações de ferro e manganês em águas com cor aparente

relativamente baixa, quando a oxidação química é utilizada (por ex. amostra 1.1.15 da Tabela 5.7).

A Tabela 5.8 apresenta os resultados da determinação de ferro e manganês dos ensaios de oxidação química em pH=8,10 para água TipoA.

Tabela 5.8: Resultados dos ensaios de oxidação química seguidos de filtração em membrana 0,45 μm em pH=8,10 para água contendo 1,30 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).

AMOSTRA	DOS. OX (mg/l)	TEMPO OX MIN	Fe (mg/l) D/ND*	Mn (mg/l) D/ND*	COR(UC)
21.5	1,6	5	0,53/0,16	0,20/0,24	28
22.5	3,2	5	0,67/0,13	0,20/0,24	29
23.5	6,4	5	0,18/0,17	0,18/0,21	21
24.5	9,6	5	0,17/0,18	0,17/0,20	33
21.10	1,6	10	0,18/0,19	0,18/0,20	21
22.10	3,2	10	0,16/0,23	0,16/0,19	21
23.10	6,4	10	0,14/0,17	0,14/0,19	37
24.10	9,6	10	0,13/0,24	0,13/0,19	39
21.15	1,6	15	0,16/0,22	0,16/0,19	26
22.15	3,2	15	0,16/0,20	0,16/0,18	24
23.15	6,4	15	0,13/0,25	0,13/0,18	33
24.15	9,6	15	0,11/0,26	0,11/0,17	36

*D/ND - amostras digeridas (D) e não digeridas (ND) antes da determinação das concentrações residuais dos metais

Observando os resultados referentes a tabela 5.8 pode-se verificar que:

- para o ferro houve remoção significativa (~85%), com concentração residual de 0,18 e 0,19 mgFe/L para dosagens de 6,4 e 9,6 mgCl₂/L, respectivamente no tempo de oxidação de 5 minutos. Isto indicou que, para este valor de pH (8,10) nas dosagens referidas, grande parte do ferro precipitou-se possibilitando sua retenção em membrana 0,45 μm ;

- para os demais tempos de oxidação a remoção deu-se de maneira satisfatória (>85%), ou seja, concentrações residuais menores que 0,18 mgFe/L em todas as dosagens de cloro aplicadas;
- nota-se também que, o manganês em nenhuma condição apresentou-se dentro dos limites do padrão de potabilidade (0,10 mg/L) para este valor de pH de oxidação, porém observou-se menores concentrações residuais para maiores dosagens e tempos de oxidação, indicando maior formação de precipitados quando o tempo de reação e a dosagem de oxidante são incrementados;
- observou-se novamente, que não houve relação direta entre a remoção de metais e a cor aparente residual, quando a oxidação química é empregada.

A Tabela 5.9 apresenta os resultados da determinação de ferro e manganês dos ensaios de oxidação química seguidos de filtração em membrana 0,45 µm em pH=8,5 0 para água TipoA.

Tabela 5.9: Resultados dos ensaios de oxidação química seguidos de filtração em membrana 0,45 µm em pH=8,50 para água contendo 1,30 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).

AMOSTRA	DOS. OX (mg/l)	TEMPO OX MIN.	Fe (mg/l) DND*	Mn (mg/l) DND*	COR (uC)
3.1.5	1,6	5	0,32/0,23	0,15/0,21	33
3.2.5	3,2	5	0,43/0,17	0,13/0,21	27
3.3.5	6,4	5	0,26/0,19	0,12/0,19	25
3.4.5	9,6	5	0,26/0,15	0,1/0,19	42
3.1.10	1,6	10	0,31/0,21	0,18/0,19	24
3.2.10	3,2	10	0,25/0,25	0,17/0,20	23
3.3.10	6,4	10	0,26/0,18	0,15/0,19	44
3.4.10	9,6	10	0,81/0,28	0,14/0,17	32
3.1.15	1,6	15	0,31/0,27	0,16/0,20	18
3.2.15	3,2	15	0,44/0,23	0,16/0,16	27
3.3.15	6,4	15	0,34/0,23	0,13/0,17	37
3.4.15	9,6	15	0,38/0,23	0,13/0,13	40

*D/ND - amostras digeridas e não digeridas antes da determinação das concentrações residuais dos metais

Observando os resultados referentes a tabela 5.9 verifica-se:

- pode-se notar que não houve um acréscimo significativo na remoção de ferro quando a dosagem de oxidante foi variada, em todos os tempos de oxidação (reação) estudados, sendo que, em muitos casos, nota-se até um incremento da concentração solúvel de ferro quando a dosagem de oxidante aplicada foi aumentada;
- verifica-se novamente, que existiu grande diferença na determinação das concentrações de ferro e manganês quando as amostras foram submetidas, ou não, a digestão química;
- notou-se também, que o manganês não apresentou concentrações dentro dos limites do padrão de potabilidade (0,10 mg/L) para este valor de pH de oxidação (8,50), em nenhuma condição de oxidação (dosagem de oxidante e tempo de oxidação). Isto indicou que grande parte das concentrações de manganês permaneceram solúveis, mesmo em altas dosagens (9,60 mgCl₂/L) de cloro e nos maiores tempos de oxidação estudados (15 minutos);
- observou-se novamente, que não houve relação entre a remoção de metais e a cor aparente residual.

Analisando as tabelas 5.7, 5.8 e 5.9 conjuntamente pode-se notar que a variação do pH influencia na oxidação e conseqüente remoção das concentrações dos metais presentes (ferro e manganês) e que devido ao ácido húmico (demanda de cloro) e a complexação das espécies de ferro, maiores valores de pH não conduziram a maiores formações de precipitados. Como afirmado por O' CONNOR (1971), a formação de complexos orgânicos e quelatos aumentam a solubilidade do ferro e

manganês. Frequentemente, quando dificuldades na oxidação são encontradas, complexos orgânicos de ferro e manganês são citados.

Tal fato talvez possa ser atribuído aos diferentes comportamentos dos constituintes do complexo formado (ferro e ácido húmico), uma vez que os ácidos húmicos precipitam-se em valores de pH reduzidos (pH~2), enquanto o ferro e manganês exigem valores de pH geralmente acima do neutro para que ocorra a precipitação. Observou-se também, que a remoção de cor por oxidação seguida da filtração em membrana 0,45µm não obedeceu uma seqüência decrescente a medida que a dosagem de oxidante vai sendo incrementada.

5.3.3.2 - Água contendo ferro, manganês e substância húmica em concentrações de: 3,50; 0,25 e 5,00 mg/L, respectivamente (TipoB).

Os resultados apresentados nas tabelas 5.10, 5.11 e 5.12 referem-se aos ensaios realizados com a água de estudo TipoB, contendo 3,50 mg Fe/L, 0,25 mg Mn/L e 5,00 mg/L de ácido húmico (Aldrich). Conforme já comentado, tendo em vista os resultados obtidos nos ensaios preliminares de oxidação, optou-se pela utilização de um agente redutor (tiosulfato de sódio) no momento da coleta das amostras de modo a neutralizar a ação do oxidante no tempo desejado. Os resultados da determinação de ferro e manganês residuais das amostras brutas e filtradas em membranas 0,45µm, após oxidação, são apresentados em diferentes valores de pH. Novamente, as amostras eram divididas em duas alíquotas onde, em uma das alíquotas, procedia-se a digestão química (D) antes da determinação das concentrações de ferro e manganês e, na outra, não (ND).

Tabela 5.10: Resultados dos ensaios de oxidação química seguidos de filtração em membrana 0,45 μm em $\text{pH}=7,48$ para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).

AMOSTRA	DOS. OX (mg/l)	TEMPO OX MIN.	Fe(mg/l) D/ND*	Mn(mg/l) D/ND*	COR(uC)
2.1.5	2,65	5	0,45/nd	0,13/0,15	21
2.2.5	5,3	5	0,13/nd	0,12/0,13	16
2.3.5	15,9	5	0,54/nd	0,07/0,06	14
2.4.5	31,8	5	0,65/nd	0,07/0,01	20
2.1.10	2,65	10	0,43/nd	0,16/0,14	22
2.2.10	5,3	10	0,35/nd	0,11/0,09	14
2.3.10	15,9	10	0,17/nd	0,04/0,01	16
2.4.10	31,8	10	1,22/nd	0,06/0,01	17
2.1.15	2,65	15	0,82/nd	0,14/0,12	19
2.2.15	5,3	15	0,45/nd	0,11/0,07	15
2.3.15	15,9	15	0,40/nd	0,02/0,01	18
2.4.15	31,8	15	0,36/nd	0,02/0,01	18

*D/ND - amostras digeridas (D) e não digeridas (ND) antes da determinação das concentrações residuais dos metais

Observando os resultados referentes a tabela 5.10 pode-se verificar que:

- a não ser para algumas amostras isoladas (amostras 2.2.5 e 2.3.10), as concentrações de ferro não ficaram dentro do padrão de potabilidade (0,30mg/L) para a maioria das dosagens e tempos estudados após a filtração em membrana 0,45 μm . Isto indicou que parcelas maiores que as permitidas pelo padrão de potabilidade (0,30 mgFe/L), permaneceram solúveis mesmo para altas dosagens de oxidante (31,8mgCl₂/L) e para o maior tempo de reação estudado (15 minutos);
- quanto ao manganês, houve uma considerável remoção (72-92%), correspondentes aos residuais de 0,07 e 0,02mgMn/L, respectivamente, quando as dosagens de hipoclorito de 15,9 e 31,8 mg/L foram aplicadas. Nota-se que a partir destas dosagens de oxidante

(hipoclorito de sódio) as concentrações de manganês encontraram-se abaixo do limite máximo recomendado pelo padrão de potabilidade (0,10 mg/L). Isto indicou que, para estas dosagens e no valor de pH estudado (7,48), grande parte das concentrações de manganês presentes encontravam-se como precipitados, podendo ser removidas pela filtração em membrana 0,45 μ m em todos os tempos de oxidação estudados (5, 10 e 15 minutos);

- novamente existiu grande diferença na determinação das concentrações residuais de ferro e manganês quando as amostras foram submetidas, ou não, ao processo de digestão química, o que induz a concluir que a complexação alterou significativamente a determinação das concentrações residuais dos metais, quando o espectrofotômetro de absorção atômica foi utilizado;

- é muito importante observar que o ferro nas amostras não submetidas a digestão química (ND) apresentou o valor de sua concentração não detectado (nd) para todas as condições estudadas no valor de pH de 7,48, indicando que todo o ferro não complexado apresentava-se sobre a forma de precipitado, sendo retido através da membrana 0,45 μ m. Isto induz a pensar que todo o ferro complexado e, portanto solúvel, permaneceu de forma mais efetiva em solução;

- observou-se novamente, que não houve relação entre a remoção de metais e a cor aparente residual, quando a oxidação química seguida da filtração em membrana 0,45 μ m é utilizada.

Na Tabela 5.11 são apresentados os resultados dos ensaios de investigação da eficiência da oxidação seguida da filtração em membrana 0,45 μ m realizados com a água TipoB, no valor de pH de 8,13.

Tabela 5.11: Resultados dos ensaios de oxidação química seguida da filtração em membrana 0,45 μ m em pH=8,13 para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).

AMOSTRA	DOS. OX (mg/l)	TEMPO OX MIN.	Fe (mg/l) D/ND*	Mn(mg/l) D/ND*	COR(uC)
3.1.5	2,65	5	0,38/nd	0,18/0,13	19
3.2.5	5,3	5	1,3/nd	0,18/0,10	11
3.3.5	15,9	5	0,77/nd	0,10/0,05	14
3.4.5	31,8	5	0,32/nd	0,03/0,01	20
3.1.10	2,65	10	0,36/nd	0,15/0,10	12
3.2.10	5,3	10	0,6/nd	0,14/0,07	13
3.3.10	15,9	10	0,36/nd	0,04/0,01	16
3.4.10	31,8	10	0,29/nd	0,02/nd	18
3.1.15	2,65	15	0,35/nd	0,14/0,09	15
3.2.15	5,3	15	0,36/nd	0,10/0,04	17
3.3.15	15,9	15	0,22/nd	nd/0,01	13
3.4.15	31,8	15	0,43/nd	0,01/0,01	16

*D/ND - amostras digeridas (D) e não digeridas (ND) antes da determinação das concentrações residuais dos metais

Observando os resultados referentes a tabela 5.11 verificou-se:

- novamente, a não ser para algumas amostras isoladas (amostras 3.4.10 e 3.3.15), as concentrações de ferro não ficaram abaixo do padrão de potabilidade (0,30 mg/L) para a maioria das dosagens e tempos estudados, após a filtração em membrana 0,45 μ m. Isto indicou que parcelas maiores que as permitidas pelo padrão de potabilidade (0,30 mgFe/L), permaneceram solúveis mesmo para altas dosagens de oxidante (31,8mgCl₂/L) e para o maior tempo de reação estudado (15 minutos);
- quanto ao manganês, observa-se que houve uma considerável remoção (>90%), o que representou concentrações residuais menores que 0,03 mgMn/L, para altas dosagens de oxidante (31,80 mg/L) em todos os tempos estudados. Para a dosagem de 15,90 mg/L de cloro, nos tempos de 5, 10 e 15 minutos, as concentrações encontraram-se dentro

do padrão de potabilidade (0,10 mg/L). Pode-se observar que, para o tempo de oxidação de 15 minutos, a concentração de manganês encontrou-se no limite máximo do padrão para a dosagem de oxidante de 5,30 mg/L. Isto indicou que a formação de precipitados de Mn foi mais efetiva para maiores valores de dosagens de oxidante (hipoclorito de sódio) e maiores tempos de oxidação;

- novamente, existiu grande diferença na determinação das concentrações residuais de ferro e manganês quando as amostras foram submetidas (D), ou não (ND), a digestão química o que induz a concluir que a complexação alterou significativamente a determinação dos metais;

- pode-se notar que as concentrações de ferro, nas amostras não submetidas a digestão química, apresentaram-se com os valores não detectados (nd) para todas as dosagens e tempos de oxidação estudados no valor de pH de 8,13. Isto indica que todo o ferro não complexado apresenta-se sobre a forma de precipitado, sendo portanto, retido na membrana 0,45 μ m;

- observou-se novamente, que não há relação direta entre a remoção de metais e a remoção de cor aparente residual, quando a oxidação química seguida da filtração em membrana 0,45 μ m é realizada.

Na Tabela 5.12 são apresentados os resultados dos ensaios de investigação da eficiência da oxidação seguida da filtração em membrana 0,45 μ m realizados com a água TipoB, no valor de pH de 8,54.

Tabela 5.12: Resultados dos ensaios de oxidação química seguida da filtração em membrana 0,45 μ m em pH=8,54 para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/l. de ácido húmico (Aldrich).

AMOSTRA	DOS. OX (mg/l)	TEMPO OX MIN.	Fe (mg/l) D/ND	Mn(mg/l) D/ND	COR(uC)
1.1.5	2,65	5	0,36/nd	0,10/0,12	20
1.2.5	5,3	5	0,12/nd	0,08/0,08	14
1.3.5	15,9	5	0,08/nd	0,05/0,02	17
1.4.5	31,8	5	0,29/nd	0,02/0,01	18
1.1.10	2,65	10	0,25/nd	0,09/0,08	18
1.2.10	5,3	10	0,43/nd	0,06/0,05	16
1.3.10	15,9	10	0,12/nd	0,03/0,01	28
1.4.10	31,8	10	0,19/nd	0,02/0,02	23
1.1.15	2,65	15	0,23/nd	0,06/0,06	13
1.2.15	5,3	15	0,04/nd	0,05/0,02	13
1.3.15	15,9	15	0,47/nd	0,03/0,01	14
1.4.15	31,8	15	0,25/nd	0,03/0,01	14

*D/ND - amostras digeridas (D) e não digeridas (ND) antes da determinação das concentrações residuais dos metais

Observando-se os resultados da tabela 5.12 verifica-se que:

- neste valor de pH (8,54) a concentração de ferro apresentou-se dentro do padrão de potabilidade (0,30 mg/L) para dosagens de oxidante de 5,3; 15,9 e 31,8 mg/L no tempo de oxidação de 5 minutos correspondendo as concentrações residuais de 0,12; 0,08 e 0,29 mg/L, respectivamente. Para o tempo de oxidação de 10 minutos, verifica-se que somente a dosagem de 5,3 mg/L apresentou residual de ferro acima do padrão (0,43 mgFe/L). Já para o tempo de 15 minutos somente com aplicação do oxidante na dosagem de 15,9 mg/L a concentração residual de ferro encontrou-se acima do limite máximo permitido. Verifica-se uma variação aleatória na retenção das espécies de ferro através da filtração em membrana de diâmetro médio dos poros de 0,45 μ m, a qual indica a formação de precipitado. Isto possivelmente esta relacionado aos diversos processos envolvidos quando é aplicado o oxidante químico em

águas contendo espécies complexadas de ferro com o ácido húmico. A “quebra” da estrutura das moléculas, a formação de diferentes estruturas entre o Fe e o ácido húmico e a coagulação das moléculas oxidadas são alguns fatores que, provavelmente, alteram a retenção na membrana 0,45 μ m;

- quanto às espécies de manganês, houve uma considerável remoção (>90%, valores residuais entre 0,02 e 0,03 mgMn/L) para altas dosagens de oxidante (31,80 mg/L) em todos os tempos de oxidação estudados. Observa-se que as concentrações encontraram-se dentro do padrão de potabilidade (0,10 mg/L) para todos os tempos de oxidação e para todas as dosagens de oxidante (cloro) aplicadas neste valor de pH (8,54). Isto indicou que houve oxidação e precipitação das espécies insolúveis de manganês para todas as dosagens de oxidante aplicadas (2,65; 5,3; 15,9 e 31,8 mg/L de hipoclorito de sódio), em todos os tempos de oxidação estudados no valor de pH de 8,54;

- novamente existiu grande diferença em todas as determinações das concentrações residuais de ferro quando as amostras foram submetidas a digestão química (D) ou não (ND);

- notou-se que o ferro detectado nas amostras não submetidas a digestão química (ND) apresentou-se com o valor de sua concentração não detectado (nd), ou seja, menor que o limite de detecção do espectrofotômetro de absorção atômica (0,005 mg/L), para todas as condições estudadas no valor de pH de 8,54. Isto possivelmente demonstra que grande parte do ferro complexado permaneceu, mais efetivamente em solução, enquanto que a parcela da concentração do ferro que não formou complexos com o ácido húmico apresentava-se como precipitados;

- não houve relação direta entre a remoção de metais e a cor aparente residual, quando a oxidação química seguida da filtração em membrana 0,45 μ m foi utilizada.

Analisando as tabelas 5.8, 5.9 e 5.10 conjuntamente, pode-se verificar que:

Para a dosagem de oxidante de 2,65 mg/L, aplicada no valor de pH de 8,54, a formação de precipitados foi efetiva, ou seja, a concentração residual de ferro nas amostras submetidas a filtração em membrana de porosidade média de 0,45 μ m, apresentou-se com resultados menores que o limite máximo estabelecido (0,30 mgFe/L) em tempos de oxidação maiores ou iguais a 10 minutos (vide amostras 1.1.10 e 1.1.15 da Tabela 5.12). Em muitos resultados, valores mais elevados de pH (pH>7) não conduziram, como era de se esperar, a melhores resultados de remoção de ferro. Este fato esta, possivelmente, relacionado a complexação do metal com o ácido húmico.

Para as concentrações de manganês, a dosagem de oxidante de 2,65 mg/L apresentou remoções consideráveis (~60%, correspondente ao residual de 0,06 mgMn/L), somente para o tempo de oxidação de 15 minutos no valor de pH de 8,54.

Para as concentrações residuais de manganês, a formação de precipitados (retidos na membrana 0,45 μ m), possivelmente de MnO₂, apresentou resultados menores que o limite máximo estabelecido (0,10 mgMn/L), para os valores de pH de 7,48 e 8,13 em altas dosagens de oxidante aplicadas (15,90 e 31,80 mg/L). Porém, para o valor de pH de 8,54, as concentrações residuais encontraram-se abaixo do limite máximo permitido (0,10 mg/L) para a grande maioria das dosagens de oxidante aplicadas e para todos os tempos de oxidação estudados (5, 10 e 15 minutos). Isto indica que, para a água de estudo, a formação de precipitados de manganês foi mais efetiva em valores de pH iguais ou maiores que 8,54. Esta constatação pode ser observada em diversas afirmações de apresentadas na revisão da bibliografia. WONG (1984), afirma que a remoção do manganês é mais problemática que a do ferro devido a sua lenta oxidação. O'CONNOR (1971) afirma que a solubilidade do carbonatos de manganês é maior que a do carbonato de ferro e que níveis

aceitavelmente baixos de manganês não podem ser atingidos até que o valor de pH seja de, aproximadamente, 9,0.

Em relação a remoção da parcela da concentração de ferro detectada sem a digestão química (ND), é possível afirmar que estas concentrações de ferro, ou estão sobre a forma de precipitados ou formam precipitados mais efetivamente que as formas complexadas de ferro.

Observou-se que a cor aparente residual situou-se entre 11 e 28 para todos os valores de pH estudados e que, a remoção de ferro e manganês não esteve vinculada diretamente à remoção da cor aparente quando a oxidação química seguida da filtração em membrana 0,45 μ m foi utilizada. Pode-se constatar, através das tabelas (5.7 à 5.12), que pequenos valores de cor aparente residual estiveram presentes em amostras de água tratada contendo elevadas concentrações de ferro total.

No entanto, em todos os ensaios de oxidação apresentados efetuaram-se somente determinações de cor aparente, além dos metais (ferro e manganês). Sendo assim, poder-se-ia especular que a complexação ocorreu de maneira mais efetiva com a parcela do ácido húmico dissolvida, responsável por conferir a cor verdadeira.

Observa-se que não existiu uma ordem bem definida de remoção das concentrações de ferro presentes na água de estudo devido ao incremento da dosagem de oxidante e tempo de oxidação. Por outro lado, as concentrações residuais de manganês foram menores (maiores remoções) à medida que a dosagem de oxidante e o tempo de oxidação aumentaram. Isto possivelmente indica, que o manganês forma precipitados mais facilmente que as espécies complexadas de ferro.

Através da análise dos resultados obtidos com os ensaios de oxidação para as duas águas (TipoA e TipoB), nota-se que a remoção das concentrações de ferro presentes não aumentam seqüencialmente, na mesma ordem, em que a dosagem de oxidante e o tempo de oxidação são incrementados. Porém, diferente do ferro, o manganês apresenta uma

ordem crescente de remoção à medida que a dosagem de oxidante, o tempo de oxidação e os valores de pH são incrementados. Os resultados mostraram que os menores valores de concentrações residuais de manganês foram obtidos em dosagens elevadas de oxidante (>8 vezes a dosagem estequiométrica). Estudos realizados por KNOCHE, BENSCHOTEN, KEARNEY, SOBORSKI & RECKHOW (1991), demonstraram que quando o Fe(II) encontrava-se complexado com matéria orgânica dissolvida a redução da concentração não alcançava 10%, mesmo com tempo de reação maior que 1 hora e dosagens de oxidante dez vezes maiores que a estequiometria. Quanto ao manganês, os estudos mostraram que este metal não é realmente complexado com ácido húmico, a não ser que haja grande quantidade de matéria orgânica dissolvida, mesmo assim uma remoção considerável era alcançada. No caso do Fe(II), este promove uma complexação eficiente com a matéria orgânica dissolvida, com isso os complexos orgânicos de Fe(II) são muito difíceis de serem removidos por oxidação e subsequente precipitação do Fe(OH)₃. Uma eficiente remoção destes complexos orgânicos de Fe(II) devem envolver processos que podem remover a matéria orgânica, como coagulação ou adsorção em carvão ativado.

Quanto à cor aparente residual, nota-se que, para as duas águas (Tipo A e B), os valores estiveram entre 11 e 40 uC (após a oxidação e filtração em membrana 0,45µm) e que, dentro desta faixa, as concentrações residuais de ferro variaram bastante.

Em relação às análises e as investigações propostas para o presente trabalho, ficou muito difícil afirmar de forma conclusiva a respeito da oxidação do ferro quanto este apresenta-se ligado ao ácido húmico. Determinações químicas mais acuradas devem ser realizadas para elucidar as questões que envolvem a oxidação destes compostos. Uma grande complexidade de fenômenos estão relacionados à oxidação das espécies de

ferro quando associadas às substâncias húmicas. Essa complexidade pode ser observada em fatores tais como: i) grande variedade de compostos orgânicos existentes em águas naturais provenientes da decomposição de diferentes matérias orgânicas; ii) presença de diversos grupos funcionais nas substâncias húmicas em diferentes concentrações; iii) diversidade de tamanhos dos complexos formados com diferentes massas moleculares; iv) desconhecimento das questões que envolvem a natureza e extensão da complexação; v) formação de ligações mais estáveis (efeito quelato), entre outros aspectos abordados no Capítulo 3 (revisão da literatura).

5.4 - Ensaio visando a remoção de ferro e manganês utilizando a FAD conjugada à oxidação química

5.4.1 - Considerações iniciais

Seguindo o procedimento descrito no capítulo anterior, realizaram-se uma série de ensaios destinados à investigação da flotação por ar dissolvido conjugada à oxidação química na remoção das concentrações de ferro e manganês da água de estudo (**TipoB**) utilizando o hipoclorito de sódio (NaOCl) como oxidante. Para tal, foi fixada uma dosagem de oxidante (2,65 mg/L) e foram investigadas diferentes dosagens do coagulante (FeCl_3) em diversos valores de pH de coagulação e momentos de aplicação do oxidante.

É importante lembrar que para esta segunda etapa, utilizou-se somente da água de estudo denominada (**TipoB**). As características da água bruta, assim como as condições fixadas nos ensaios são apresentadas nas tabelas 5.13 e 5.14.

Tabela 5.13- Características da água utilizada para a realização dos ensaios que visaram a remoção do ferro e manganês utilizando a FAD conjugada à oxidação química.

Ácido húmico (mg/L)	Mn total (D) (mg/L)	Fe total (D) (mg/L)	Fe detectado (ND) (mg/L)	Mn detectado (ND) (mg/L)	Cor (uC)	Turbidez (uT)	Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	T (°C)
5	0,25	3,50	1,70	0	120	15	20	20±2

Tabela 5.14 - Condições fixadas durante todos os ensaios de remoção de ferro e manganês utilizando a FAD conjugada à oxidação química.

Dosagem de Oxidante adotada (mg/L)	2,65*
G médio de velocidade de mistura rápida e dispersão do oxidante (s ⁻¹)	800
Tempo de dispersão do oxidante (seg)	5
Tempo de mistura rápida (seg)	20
G médio de velocidade de floculação (s ⁻¹)	60
Tempo de floculação (min)	20
Razão de recirculação (%)	10
Pressão de saturação (Kgf/cm ²)	4,5

* correspondente à dosagem teórica (estequiométrica)

5.4.2 - Ensaios visando a aplicação conjunta do oxidante e coagulante no momento da mistura rápida (ensaios Tipo1)

Para estes ensaios (ensaios Tipo1) o oxidante (hipoclorito de sódio) foi acrescentado à água de estudo 5 segundos antes do acréscimo do coagulante onde, posteriormente, procedeu-se a coagulação química seguida da floculação e flotação da água de estudo em diferentes dosagens de coagulante e pH de coagulação.

As tabelas 5.15, 5.16 e 5.17 apresentam os resultados, referentes a esta fase de estudo, para diferentes valores de pH corrigidos, dosagens de coagulante e pH após coagulação. É importante salientar que, mesmo não tendo fornecido os melhores resultados de oxidação química estudados na etapa anterior, foi adotado a dosagem de oxidante que correspondeu a dosagem estequiométrica teórica para águas livres da presença de matéria orgânica (~2,65 mg/L).

Tabela 5.15 - Resultados referentes aos ensaios de FAD conjugada à oxidação (ensaios Tipo1) em pH corrigido de 7,56 para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).

Dos. coagulant e. (mg/l)	pH após coagulant e	P.Z(mV)	Turbidez residual(uT)	Fe (mg/l) DIG\NDIG	Mn(mg/l) DIG\NDIG	COR (uC)
0,0	7,94	-12,9	6,75	0,82\0,41	0,11\0,11	100
5,0	7,64	-10,5	7,97	2,42\1,13	0,22\0,14	106
10,0	7,45	-11,7	4,36	1,42\0,84	0,18\0,11	74
15,0	7,25	-11,6	2,65	1,23\0,48	0,17\0,12	45
20,0	6,91	-10,2	1,44	1,10\0,16	0,22\0,15	12
25,0	6,79	-10,7	1,12	1,10\0,08	0,14\0,16	<2
30,0	6,7	-3,6	1,39	0,46\0,05	0,23\0,18	3
35,0	6,35	1,7	0,98	0,95\0,09	0,29\0,17	<2

Tabela 5.16 -Resultados referentes aos ensaios de FAD conjugada à oxidação (ensaios Tipo1) em pH corrigido de 8,10 para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).

Dos. coagulant e. (mg/l)	pH após coagulant e	P.Z(mV)	Turbidez residual (uT)	Fe (mg/l)		Mn(mg/l)		COR (uC)
				DIG\NDIG	DIG\NDIG	DIG\NDIG	DIG\NDIG	
0,0	8,35		7,45	0,97\0,40	0,17\0,08			111
2,5	8,28		7,65	0,90\0,76	0,14\0,12			109
5,0	8,06	-12,8	8,16	1,67\1,09	0,18\0,12			114
7,5	7,84		7,98	1,68\1,23	0,16\0,11			122
10,0	7,62	-12,5	3,83	1,17\0,99	0,11\0,10			72
12,5	7,61		3,69	1,30\0,94	0,09\0,10			61
15,0	7,45	-13,1	3,20	1,10\0,53	0,15\0,09			44
17,5	7,42		3,13	0,85\0,64	0,12\0,09			56
20,0	7,17	-9,9	1,49	0,78\0,26	0,15\0,12			20
25,0	7,03	-10,7	1,21	0,78\0,14	0,18\0,13			22
30,0	6,87	-9,4	1,08	0,89\0,10	0,16\0,14			19
35,0	6,8	-10	1,04	4,10\0,10	0,27\0,15			4

Tabela 5.17-Resultados referentes aos ensaios de FAD conjugada à oxidação (ensaios Tipo1) em pH corrigido de 8,56 para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).

Dos. coagulant e (mg/l)	pH após coagulant e	P.Z(mV)	Turbidez residual (uT)	Fe (mg/l)		Mn(mg/l)		COR(uC)
				DIG\NDIG	DIG\NDIG	DIG\NDIG	DIG\NDIG	
0,0	8,63	-12,4	11,2	2,79\1,01	0,25\0,18			140
5,0	8,16	-14	13,2	2,13\1,72	0,19\0,17			160
10,0	7,78	-13,8	6,54	1,78\1,25	0,17\0,12			74
15,0	7,56	-13,1	3,73	0,45\0,96	0,24\0,13			51
20,0	7,37	-11	2,06	1,48\0,49	0,18\0,10			<2
25,0	7,28	-11,6	2,05	0,99\0,42	0,16\0,11			6
30,0	7,11	-12,8	2,83	1,50\0,24	0,19\0,11			3
35,0	6,9	-12	1,16	0,53\0,15	0,16\0,13			<2

A partir dos resultados apresentados nas tabelas 5.15, 5.16 e 5.17, observa-se que as dosagens de 15, 25, 30 e 35 mg/L do coagulante cloreto férrico, apresentaram melhor conjunto de resultados de remoção de

turbidez, cor aparente, ferro e manganês. De posse destes resultados optou-se pela realização de ensaios, nas dosagens especificadas, em mais valores de pH e velocidades de flotação com a intenção de fornecer maiores informações sobre o comportamento da água de estudo (TipoB) na aplicação conjunta do oxidante no momento da mistura rápida seguida da floculação e flotação.

As tabelas 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21 apresentam os resultados dos ensaios referentes ao estudo Tipo1, para as dosagens de cloreto férrico de 15, 25, 30 e 35 mg/L.

Tabela 5.18-Resultados referentes aos ensaios de FAD conjugada à oxidação (ensaios Tipo1) em diferentes valores de pH com DCF=15 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).

pH de oxidação	pH após coagulação	Potencial Zeta (mV)	Mobilidade Eletroforética	Cor após MR (uC)	Turbidez após MR (uT)	velocidade de flotação(cm/min.)	TURBIDEZ (uT)	Fe (mg/l)	Mn(mg/l)	COR(uC)
6,38	6,38	-13,8	-1,155	238	16,6			D/ND	D/ND	
						5	1,25			<2
						12	0,79	0,17/0,02	0,08/0,12	<2
						18	1,11			<2
						25	1,06			<2
						30	2,5			20
7,25	7,25	-11,6	-0,947	195	13	12	2,65	1,23/0,48	0,17/0,12	45
7,45	7,45	-13,1	-1,09	201	14,9	12	3,2	1,10/0,53	0,15/0,09	44
7,56	7,56	-13,1	-1,013	191	12,7	12	3,73	0,45/0,96	0,24/0,13	51
9,03	9,03	-11,7	-0,976	179	17,5					
						5	2,34			8
						12	0,79	2,14/1,56	0,11/0,10	42
						18	12,1			113
						25	12			141
						30	10,7			131

Tabela 5.19-Resultados referentes aos ensaios de FAD conjugada à oxidação (ensaios Tipo1) em diferentes valores de pH com DCF=25 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).

pH de oxidação	pH após coagulação	Potencial Zeta (mV)	Mobilidade Eletroforética	Cor após MR (uC)	Turbidez após MR (uT)	velocidade de flotação(cm/min)	TURBIDEZ (uT)	Fe (mg/l)	Mn(mg/l)	COR(uC)
6,07	6,07	-10,2	-0,861	272	16,3			D/ND	D/ND	
						5	0,77			<2
						12	1,4	0,59/ND	0,22/0,16	3
						18	1,59			<2
						25	2,5			<2
						30	1,46			<2
6,79	6,79	-10,7	-0,886	251	14,1	12	1,12	0,46/0,08	0,14/0,14	<2
7,03	7,03	-11,6	-0,973	245	16,1	12	1,21	0,78/0,14	0,18/0,13	22
7,28	7,28	-10	-0,77	245	13,2	12	2,05	0,99/0,42	0,16/0,11	6
8,8	8,8	-11,6	-0,963	196	17,4					
						5	1,73			<2
						12	3,96	1,32/1,62	0,11/0,10	26
						18	11,3			152
						25	12,4			171
						30	13,2			161

Tabela 5.20-Resultados referentes aos ensaios de FAD conjugada à oxidação (ensaios Tipo1) em diferentes valores de pH com DCF=30 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).

pH de oxidação	pH após coagulação	Potencial Zeta (mV)	Mobilidade Eletroforética	Cor após MR (uC)	Turbidez após MR (uT)	velocidade de flotação(cm/min)	TURBIDEZ (uT)	Fe (mg/l)	Mn(mg/l)	COR(uC)
5,85	5,85	-7,2	-0,609	282	15,5			D/ND	D/ND	
						5	1,08			<2
						12	0,71	0,25/0,04	0,08/0,09	<2
						18	0,9			<2
						25	1,41			<2
						30	1,73			<2
6,7	6,7	-3,6	-0,298	251	14,1	12	1,39	0,95/0,05	0,23/0,18	3
6,87	6,87	-12,8	-1,068	260	16,1	12	1,08	0,89/0,10	0,16/0,14	19
7,11	7,11	-9,4	-0,777	241	15,4	12	2,83	1,5/0,24	0,19/0,11	3
8,44	8,44	-12,4	-1,029	238	18,5					
						5	1,27			<2
						12	4,03	sem dado	sem dado	40
						18	10,4			138
						25	12,3			181
						30	13,6			166

Tabela 5.21-Resultados referentes aos ensaios de FAD conjugada à oxidação (ensaios Tipo1) em diferentes valores de pH com DCF=35 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).

pH de oxidação	pH após coagulação	Potencial Zeta (mV)	Mobilidade Eletroforética	Cor após MR (uC)	Turbidez após MR (uT)	velocidade de flotação(cm/min)	TURBIDEZ (uT)	Fe (mg/l)	Mn(mg/l)	COR(uC)
5,59	5,59	17,4	1,467	270	14			D/ND	D/ND	
						5	4,11			55
						12	4,25	3,07/2,9	0,23/0,19	75
						18	6,07			66
						25	7,83			83
						30	10,3			103
6,54	6,54	1,7	0,143	282	13,9	12	0,98	1,19/0,09	0,29/0,17	<2
6,8	6,8	-12	-0,998	276	16,1	12	1,04	4,1/0,1	0,27/0,15	4
6,99	6,99	-10	-0,814	271	14,9	12	1,16	0,53/0,15	0,16/0,13	<2
8,24	8,24	-11,8	-0,978	266	18,6					
						5	1,29			<2
						12	2,23	1,11/1,16	0,09/0,08	40
						18	9,85			143
						25	14,6			199
						30	15,1			221

Através da análise das tabelas 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21, pode-se observar que os menores valores de cor aparente residual foram obtidos em valores de pH entre 5,80 e 6,80. Como observado por EDZWALD, HALF & BOAK (1977), quanto maior o pH do meio, maior será a estabilidade das partículas coloidais porque há um aumento na densidade de cargas dos grupos funcionais ionizados e, portanto, será mais difícil sua coagulação e precipitação.

Pode-se verificar que, para as dosagens de cloreto férrico estudadas (15, 25, 30 e 35 mg/L), nos valores de pH de 6,38; 6,79; 5,85 e 6,99,

respectivamente, onde observa-se que a cor aparente residual encontrou-se muito baixa (<2), pode-se notar que as concentrações residuais de ferro foram as menores obtidas. Verificou-se, também que, para as dosagens de cloreto férrico de 15, 25 e 30 mg/L nos valores de pH de 6,38, 6,79 e 5,85, respectivamente, foram obtidos bons resultados de cor aparente residual ($<2\text{uC}$) e turbidez ($<1,12\text{uT}$). Em geral, as eficiências de remoção foram maiores que 85% (para as DCF de 15, 25 e 30 mg/L), mesmo em altos valores de velocidade de flotação (25 cm/min).

Observa-se através das Tabelas (5.18 a 5.21), que os ensaios que apresentaram melhores resultados estiveram com os valores do potencial zeta variando entre -7 e -13 mV.

Através da observação dos resultados dos ensaios apresentados nas tabelas 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21, pode-se notar que os melhores resultados de remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês são os referentes as dosagens de 15 e 30 mg/L em valores de pH de 6,38 e 5,85, respectivamente, os quais fornecem concentrações residuais de 0,17 mgFe/L (para DCF=15 mg/L) e 0,25 mgFe/L (para DCF=30 mg/L), 0,08 mgMn/L (para DCF=15 e 30 mg/L) e cor aparente $<2\text{uC}$ para as dosagens de cloreto férrico de 15 e 30 mg/L.

A seguir são apresentados os resultados de cor aparente, turbidez, ferro e manganês residuais em forma de gráficos (Figuras 5.1 a 5.4) referentes aos ensaios realizados com a aplicação conjunta de oxidante e coagulante (ensaios Tipo1) no momento da mistura rápida, para as DCF = 15, 25, 30 e 35 mg/L. Sendo assim, a figura 5.1 apresenta os resultados dos ensaios de remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês para DCF = 15 mg/L em diferentes valores de pH de coagulação.

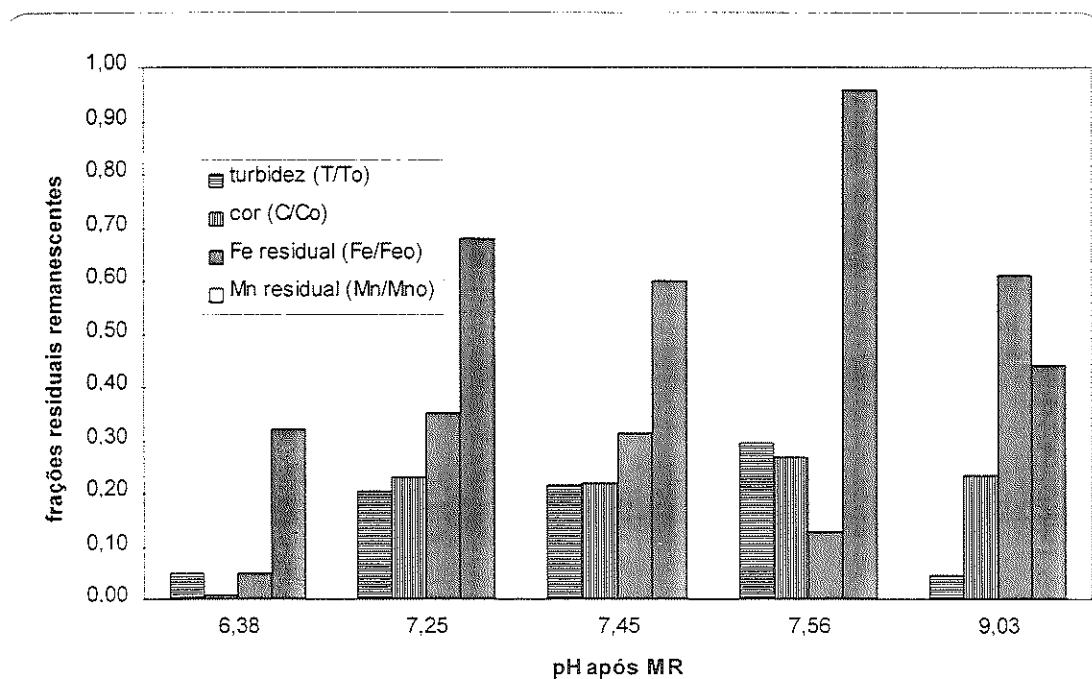


Figura 5.2 - Frações residuais remanescentes de **turbidez (T/To)**, **cor aparente (C/Co)**, **ferro (Fe/Feo)** e **manganês (Mn/Mno)** em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de **15 mg/L**. Ensaio de aplicação de oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida (Tipo1)

Ensaio realizado com o equipamento de flotatestes para água de estudo com características: $V_f=12$ cm/min. concentração de ácido húmico 5 mg/L; turbidez ~ 15 uT; temperatura $20^\circ\text{C} \pm 2$; Fe 3,50 mg/L; Mn 0,25 mg/L. alcalinidade $18 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$.

Observando os gráficos de turbidez, cor aparente, ferro e manganês remanescentes apresentados na Figura 5.2 verifica-se que, para a DCF = 15 mg/L, existiu uma boa remoção de ferro após a FAD ($>75\%$) em valores de pH entre 6,0 e 7,0, valores estes menores que os recomendados para a oxidação deste metal ($>7,5$). Estranhamente, observa-se menor valor de concentração residual de ferro para o $\text{pH} < 6,5$, porém pode-se notar que as curvas que representam as frações remanescentes de ferro e cor aparente apresentaram um comportamento semelhante para a faixa de valores de pH estudados, principalmente para os valores de pH entre, aproximadamente,

6,8 e 7,5. Isto, possivelmente, indica que o ferro, presente na forma de complexos foi removido juntamente com o ácido húmico.

Já, para as frações residuais das concentrações de manganês observou-se que os melhores resultados apresentaram-se em valores de pH inferiores a 6,5 e superiores a 9,0.

A figura 5.3 apresenta os resultados dos ensaios de remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês para DCF = 25 mg/L em diferentes valores de pH de coagulação.

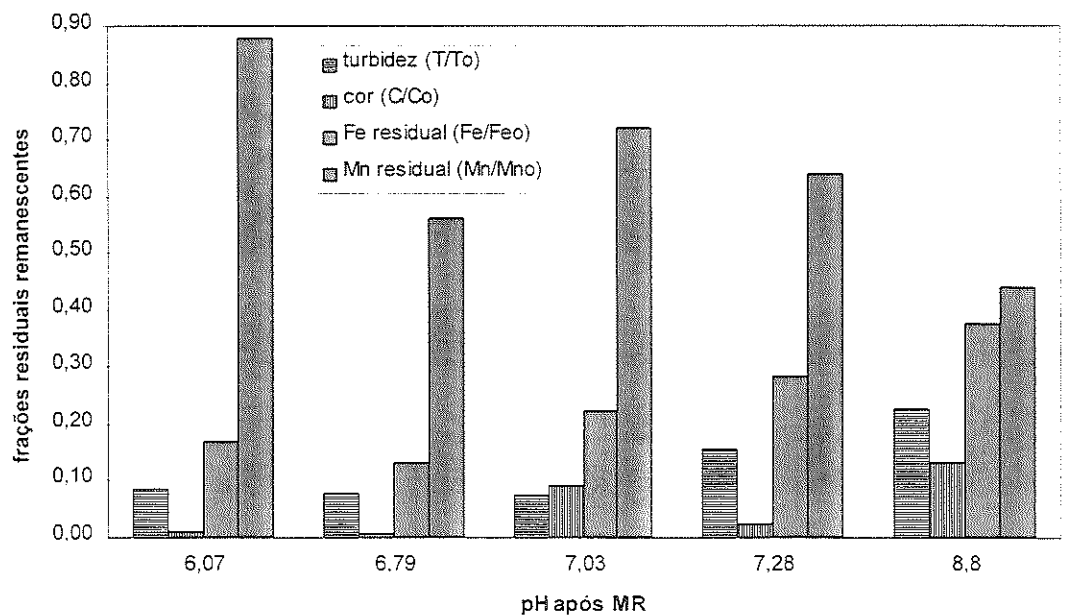


Figura 5.3- Frações residuais remanescentes de turbidez (T/To), cor aparente (C/Co), ferro (Fe/Feo) e manganês (Mn/Mno) em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de 25 mg/L. Ensaio de aplicação de oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida (Tipo1)

Ensaio realizado com o equipamento de flotateste para água de estudo com características: $V_f=12$ cm/min. concentração de ácido húmico 5 mg/L; turbidez ~ 15 uT; temperatura $20^\circ\text{C} \pm 2$; Fe 3,50 mg/L; Mn 0,25 mg/L. alcalinidade $18 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$.

Observando os gráficos de turbidez, cor aparente, ferro e manganês remanescentes apresentados na Figura 5.3 pode-se verificar que, para a DCF = 25 mg/L, existiu uma boa remoção após a FAD (>85%) das concentrações de ferro em valores de pH entre 6,0 e 7,0. Estes valores de pH são menores que os, usualmente, recomendados para a oxidação e remoção deste metal quando o cloro é utilizado como oxidante (>7,5).

Pode-se notar que as curvas que representam as frações remanescentes de ferro e cor aparente apresentaram um comportamento semelhante para a faixa de valores de pH estudados. Isto indica que, assim como as espécies precipitadas de Fe^{+3} , as espécies solúveis de ferro (complexadas com o ácido húmico) estão sendo removidas após a FAD.

Verificou-se que, para as frações residuais das concentrações de manganês os melhores resultados apresentaram-se em valores de pH em torno de 6,8 e superiores a 8,5.

O comportamento semelhante das curvas que representaram as frações remanescentes de ferro e de cor aparente devido ao ácido húmico foi comentada por CARLSON, KNOCKE & GERTIG (1997). Segundo os autores, as espécies solúveis de ferro e manganês requerem a adição de um oxidante químico para promover a conversão para as formas menos solúveis. No entanto as espécies coloidais de ferro e manganês não são efetivamente tratadas pela adição de oxidantes químicos, devendo-se buscar a otimização de processos de separação sólido-líquido para a remoção destas espécies.

Na figura 5.4 são apresentados os resultados dos ensaios de remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês para DCF = 30 mg/L em diferentes valores de pH de coagulação.

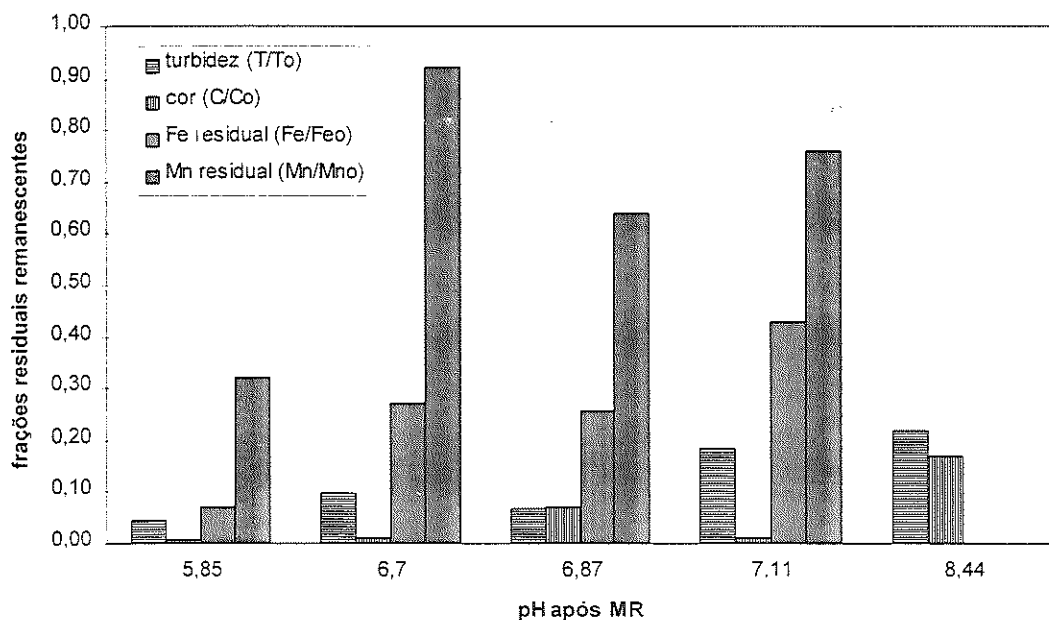


Figura 5.4- Frações residuais remanescentes de turbidez (T/To), cor aparente (C/Co), ferro (Fe/Feo) e manganês (Mn/Mno) em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de 30 mg/L. Ensaio de aplicação de oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida (Tipo1)

Ensaio realizado com o equipamento de flotatestes para água de estudo com características: Vf = 12cm/min. concentração de ácido húmico 5 mg/L; turbidez ~15uT; temperatura 20°C ± 2; Fe 3,50 mg/L; Mn 0,25 mg/L. alcalinidade 18 mgCaCO₃L⁻¹.

Na Figura 5.4 verifica-se que, para a DCF = 30 mg/L, existiu uma boa remoção após a FAD (>70%) das concentrações de ferro em valores de pH entre, aproximadamente, 5,8 e 6,8, valores estes menores que os, usualmente, recomendados para a oxidação deste metal quando o cloro é o oxidante utilizado (>7,5). Notou-se porém que, para valores de pH acima de 5,8 e abaixo de 7,2 as frações remanescentes das concentrações de ferro tenderam a um aumento progressivo (de 10 a 40% de residual, respectivamente). Já, para as frações residuais das concentrações de manganês, observou-se que os melhores resultados apresentaram-se em valores de pH inferiores a 6,0 e superiores a 8,5.

A figura 5.5 apresenta os resultados dos ensaios de remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês para DCF = 35 mg/L em diferentes valores de pH de coagulação.

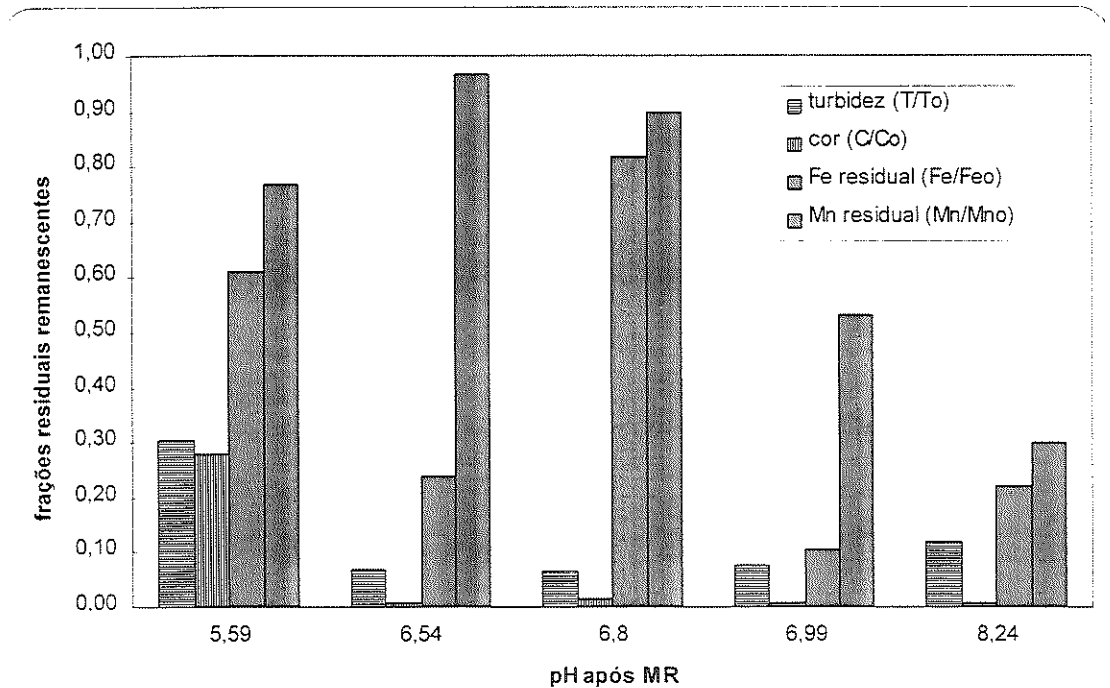


Figura 5.5- Frações residuais remanescentes de **turbidez (T/To)**, **cor aparente (C/Co)**, **ferro (Fe/Feo)** e **manganês (Mn/Mno)** em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de **35 mg/L**. Ensaio de aplicação de oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida (Tipo1)

Ensaio realizado com o equipamento de flotateste para água de estudo com características: $V_f=12\text{cm/min}$, concentração de ácido húmico 5 mg/L; turbidez $\sim 15\text{uT}$; temperatura $20^\circ\text{C} \pm 2$; Fe 3,50 mg/L; Mn 0,25 mg/L; alcalinidade $18\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$.

Observando os gráficos de turbidez, cor aparente, ferro e manganês remanescentes apresentados na Figura 5.5 verificou-se que, para a DCF = 35 mg/L, existiu uma boa remoção (>90%) para a turbidez e cor aparente nos valores de pH entre 6,5 e 7,5. Quanto às concentrações residuais de ferro e manganês, observa-se através da Figura 5.5, uma seqüência aleatória de resultados, porém, com exceção de um resultado (entre os

valores de pH de 6,5 e 7,0) para o ferro, o comportamento das curvas das frações residuais de cor aparente e ferro, apresentaram-se semelhantes. Com relação aos resultados das frações remanescentes de manganês, observa-se maiores valores de remoção (~70%), para valores de pH acima de 8,0, porém pode ser notado que existiu uma tendência de remoção para valores de pH < 6, após a FAD.

No Quadro 5.2 é apresentado um resumo dos melhores resultados dos ensaios para as dosagens de 15, 25, 30 e 35 mg FeCl₃/L nos diferentes valores de pH estudados para a velocidade de flotação de 12 cm/min.

QUADRO 5.2 - Resumo dos melhores resultados obtidos nos ensaios Tipo1 para a velocidade de flotação de 12 cm/min. Os resultados entre parênteses () referem-se a eficiência de remoção dos parâmetros considerados.

DCF (mg/L)	15	25	30	35
pH	6,38	6,79	5,85	6,99
oxidação/coagulação				
Potencial Zeta (mV)	-13,8	-10,7	-7,2	-10,0
Mobilidade Eletroforética	-1,155	-0,886	-0,609	-0,814
Cor aparente após MR (uC)	238	251	282	271
Turbidez após MR (uT)	16,6	14,1	15,5	14,9
Fe residual (mg/L) D/ND	0,17/0,02 (95%)	0,46/0,08 (87%)	0,25/0,04 (93%)	0,53/0,15 (85%)
Mn residual (mg/L) D/ND	0,08/0,12 (52%)	0,14/0,14 (44%)	0,08/0,09 (64%)	0,16/0,13 (36%)
Turbidez após flotação (uT)	0,79 (95%)	1,12 (92%)	0,79 (95%)	1,16 (92%)
Cor aparente após flotação (uC)	<2 (99%)	<2 (99%)	<2 (99%)	<2 (99%)

OBS: O tempo de oxidação para estes ensaios foi de 20 minutos.

A partir da análise dos melhores resultados apresentados no Quadro 5.2 pode-se verificar que:

A remoção de ferro foi maior que 87%, após a FAD, em todos os melhores valores de pH para todas as dosagens de cloreto férrico estudadas. Verifica-se que, para as dosagens de coagulante (cloreto férrico PA) 15 e 30 mg/L a remoção do ferro foi maior que 93% em valores de pH de 6,38 e 5,85, respectivamente. Pode-se notar que o melhor resultado foi obtido para a dosagem de cloreto férrico de 15 mg/L, com eficiência de remoção de 95%, o que correspondeu a um residual de 0,17 mgFe/L. Para a DCF=30mg/L a concentração residual de ferro foi ligeiramente superior (diferença de 0,08mg/L). Este fato pode, possivelmente, estar relacionado ao residual do coagulante cloreto férrico.

A remoção do manganês apresentou eficiência maior que 36% em todos os melhores valores de pH (vide Quadro 5.2). No entanto, para a dosagem de cloreto férrico de 30 mg/L no valor de pH de 5,85, a eficiência de remoção do manganês, após FAD, foi de 64%, correspondendo à um valor residual de, aproximadamente, 0,08 mg/L, valor este menor que o limite máximo estabelecido (0,10 mg/L).

Quanto à turbidez residual, obteve-se uma eficiência de remoção maior que 92% para todos os melhores valores de pH, em todas as dosagens de cloreto férrico estudadas (15, 25, 30 e 35 mg/L). Pode-se verificar (Quadro 5.2), que o menor valor residual (0,79uT) foi obtido para ambas as dosagens de cloreto férrico (15 e 30 mg/L), correspondendo a uma eficiência de remoção de 95%.

Nota-se que a cor aparente residual encontrou-se em 2uC, após a FAD, em todas os melhores valores de pH e para todas as dosagens de cloreto férrico investigadas.

Os valores do potencial zeta estiveram entre -13,8 e -7,2 mV, para todas as melhores condições (Quadro 5.2).

5.4.3 - Ensaio visando a pré-oxidação do cloro seguido da coagulação-floculação-flotação (ensaio Tipo2)

Para relembrar os procedimentos utilizados, nestes ensaios (Tipo2), o oxidante (hipoclorito de sódio) foi acrescentado à água de estudo 5 minutos antes do acréscimo do coagulante (FeCl_3). Durante este período, o gradiente médio de velocidade foi mantido em torno de 150 s^{-1} . Ao fim deste período, aumentava-se o gradiente médio de velocidade para 800 s^{-1} e acrescentava-se o coagulante, procedendo-se a mistura rápida por 20 segundos. Nestes ensaios os valores do pH de oxidação foram diferentes dos valores de pH de coagulação (após MR).

A seguir apresentam-se as tabelas 5.22, 5.23, 5.24, 5.25, 5.26 e 5.27 referentes aos resultados dos ensaios com dosagens de coagulante de (DCF=0; 15; 20; 25; 30 e 35mg/L, respectivamente) em diferentes valores de pH de coagulação obtidos através dos ensaios de oxidação química (em diferentes valores de pH de oxidação) precedendo a coagulação-floculação-flotação da água de estudo.

Tabela 5.22-Resultados referentes aos ensaios de FAD precedidas pela oxidação química (ensaios Tipo2) em diferentes valores de pH com DCF=0 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico

pH de oxidação	pH após M.R	Potencial Zeta (mV)	Mobilidade Eletroforética	Cor após MR (uC)	Turbidez após MR (uT)	velocidade de flotação(cm/min)	TURBIDEZ (uT)	Fe (mg/l)	Mn(mg/l)	COR(uC)
7,46	7,96	-14,7	-1,181	171	11,8			D/ND	D/ND	
						5	8,47			94
						12	8,98	0,89/0,6	0,12/0,14	113
						18	10,8			161
						25	10,8			171
						30	10,5			168
7,99	8,19	-12,7	-1,093	171	11,8					
						5	8,98			120
						12	11,6	1,58/1,12	0,23/0,19	167
						18	10,2			161
						25	9,53			147
						30	12,1			150
8,52	8,48	-13,9	-1,114	168	11,8					
						5	6,16			80
						12	9,05	0,76/0,78	0,11/0,15	125
						18	11,3			164
						25	10,4			162
						30	10			156

Tabela 5.23-Resultados referentes aos ensaios de FAD precedidas pela oxidação química (ensaios Tipo2) em diferentes valores de pH com DCF=15 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico

pH de oxidação	pH após M.R	Potencial Zeta (mV)	Mobilidade Eletroforética	Cor após MR (uC)	Turbidez após MR (uT)	velocidade de flotação(cm/min)	TURBIDEZ (uT)	Fe (mg/l)	Mn(mg/l)	COR(uC)
6,31	6,24	-9,2	-0,782	248	13,2			D/ND	D/ND	
						5	1,38			40
						12	1,71	0,17/nd	0,06/0,07	63
						18	1,3			50
						25	3,1			92
						30	3,91			91
6,95	6,81	-13	-1,041	242	13,4					
						5	1,39			47
						12	1,11	1,26/0,02	0,14/0,07	49
						18	1,64			40
						25	2,08			90
						30	8,93			150
7,58	7,12	-12,1	-1,042	237	13,6					
						5	1,52			39
						12	1,36	0,43/0,27	0,03/0,05	65
						18	3,12			69
						25	6,76			115
						30	14,2			196
8,07	7,25	-12,3	-0,997	211	13,2					
						5	2,49			58
						12	2,77	0,67/0,43	0,08/0,06	63
						18	7,05			95
						25	8,04			215
						30	13,8			182
8,57	7,56	-13,3	-1,129	194	12,6					
						5	2,52			63
						12	4,76	1,43/0,97	0,05/0,07	73
						18	8,61			170
						25	14,5			186
						30	15,1			194

Tabela 5.24-Resultados referentes aos ensaios de FAD precedidas pela oxidação química (ensaios Tipo2) em diferentes valores de pH com DCF=20 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico

pH de oxidação	pH após M.R	Potencial Zeta (mV)	Mobilidade Eletroforética	Cor após MR (uC)	Turbidez após MR (uT)	velocidade de flotação(cm/min)	TURBIDEZ (uT)	Fe (mg/l)	Mn(mg/l)	COR(uC)
7,46	6,83	-9,3	-0,79	242	14,8			D/ND	D/ND	
						5	1,81			23
						12	4,69	0.24/0.12	0.10/0.15	21
						18	2,39			33
						25	3,61			56
						30	7,31			121
7,99	7,03	-11,5	-0,983	235	15,1					
						5	1,28			10
						12	1,67	1.21/0.18	0.14/0.12	11
						18	2,14			23
						25	2,9			35
						30	8,09			118
8,52	7,27	-10,9	-0,888	232	13,8					
						5	2,61			39
						12	4,88	0.95/0.48	0.12/0.12	37
						18	3,1			57
						25	5,45			83
						30	12,4			156

Tabela 5.25-Resultados referentes aos ensaios de FAD precedidas pela oxidação química (ensaios Tipo2) em diferentes valores de pH com DCF=25 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico

pH de oxidação	pH após M.R	Potencial Zeta (mV)	Mobilidade Eletroforética	Cor após MR (uC)	Turbidez após MR (uT)	velocidade de flotação(cm/min)	TURBIDEZ (uT)	Fe (mg/l)	Mn(mg/l)	COR(uC)
7,46	6,7	-13,2	-1 054	275	14,4			D/ND	D/ND	
						5	1,33			19
						12	2,63	0.25/0.07	0.12/0.16	15
						18	2,24			28
						25	3,56			47
						30	5,44			80
7,99	6,86	-10	-0,851	264	14,7					
						5	1,59			8
						12	1,36	0.8/0.11	0.19/0.13	8
						18	1,9			18
						25	3,18			33
						30	8,03			121
8,52	7	-11,1	-0,904	246	12,9					
						5	1,15			12
						12	2,99	0.34/0.16	0.15/0.14	15
						18	2,58			34
						25	4,16			47
						30	11,5			136

Tabela 5.26-Resultados referentes aos ensaios de FAD precedidas pela oxidação química (ensaios Tipo2) em diferentes valores de pH com DCF=30 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico (Aldrich).

pH de oxidação	pH após M.R	Potencial Zeta (mV)	Mobilidade Eletroforética	Cor após MR (uC)	Turbidez após MR (uC)	velocidade de flotação(cm/min)	TURBIDEZ (uT)	Fe (mg/l)	Mn(mg/l)	COR(uC)
6,31	5,85	5,8	0,469	302	15,3			D/ND	D/ND	
						5	1,34			72
						12	1,65	1.43/nd	0.17/0.09	59
						18	1,48			66
						25	1,84			87
						30	1,38			90
7,46	6,57	-9,1	-0,729	280	14,7					
						5	2,04			16
						12	1,59	0.25/0.05	0.15/0.16	16
						18	2,18			21
						25	1,82			28
						30	4,68			64
7,99	6,66	-10,6	-0,907	276	15,8					
						5	1,22			7
						12	1,13	0.37/0.05	0.18/0.14	7
						18	1,35			11
						25	1,64			15
						30	10,4			141
8,52	6,85	-9,7	-0,786	280	14,5					
						5	1,12			10
						12	1,19	0.23/0.04	0.12/0.11	8
						18	1,67			10
						25	2,23			25
						30	8,95			126
9,18	7,66	-11,2	-0,974	226	15,4					
						5	1,33			34
						12	2,33	0.54/0.58	0.03/0.04	44
						18	5,88			90
						25	6,5			283
						30	9,69			296

Tabela 5.27-Resultados referentes aos ensaios de FAD precedidas pela oxidação química (ensaios Tipo2) em diferentes valores de pH com DCF=35 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/l. e 5 mg/L de ácido húmico

pH de oxidação	pH após M.R	Potencial Zeta (mV)	Mobilidade Eletroforética	Cor após MR (uC)	Turbidez após MR (uT)	velocidade de flotação(cm/min)	TURBIDEZ (uT)	Fe (mg/l)	Mn(mg/l)	COR(uC)
7,46	6,42	-3,8	-0,302	303	15,2			D/ND	D/ND	
						5	1,16			16
						12	1,96	0.73/0.07	0.26/0.18	16
						18	1,75			21
						25	2,21			27
						30	4,96			66
7,99	6,57	-8,3	-0,717	301	16,3					
						5	0,97			4
						12	1,06	0.3/0.08	0.14/0.15	5
						18	1,01			8
						25	1,96			14
						30	8,36			120
8,52	6,72	-9,3	-0,75	289	14					
						5	1,6			9
						12	1,08	0.31/0.11	0.11/0.16	16
						18	1,49			12
						25	2,3			28
						30	5,15			74

Através da análise das tabelas 5.22, 5.23, 5.24, 5.25, 5.26 e 5.27 observa-se que, quando foi aplicada a pré-oxidação, os menores resultados de cor aparente residuais foram obtidos em valores de pH mais elevados (7,5 à 8,5), que os observados nos resultados dos ensaios Tipo1 (5,8 à 7,0).

Pode-se observar que, quando o cloreto férrico não foi aplicado, a remoção da cor aparente e turbidez ficou bastante prejudicada (Tabela 5.22) em relação aos ensaios onde foram aplicados o coagulante (Tabelas 5.23 a 5.27). Isto indica que a oxidação e a coagulação provocada pela ação do oxidante na dosagem estudada (2,65 mgCl₂/L) não foi suficiente para remover a cor aparente e a turbidez presentes na água de estudo.

Além disso, pode-se verificar que, para os melhores resultados dos ensaios Tipo2, a remoção de cor aparente foi bastante prejudicada pela oxidação da água de estudo antecedendo a coagulação-floculação-flotação em relação aos melhores resultados dos ensaios anteriores (Tipo1). Isto pode ser notado mais intensamente nas menores dosagens de cloreto férrico.

Observou-se, no entanto, que apesar da remoção de cor aparente ter sido prejudicada, foram atingidos baixos valores de concentrações de ferro e manganês residuais (na faixa de 0,17 a 0,30 mg/L de ferro e de 0,06 a 0,15 mg/L para o manganês), nas melhores condições dos ensaios onde foram aplicadas dosagens de cloreto férrico nos valores de pH de 6,31 (DCF=15mg/L); 7,46 (DCF=20, 25 e 30mg/L) e 7,99 (DCF=35mg/L).

Uma possível explicação é que provavelmente, o oxidante (hipoclorito de sódio) tenha quebrado parte da ligação presente entre ácido húmico e ferro, modificando a relação de remoção destes metais em relação à remoção de cor aparente (verificada na etapa anterior de estudo).

Nota-se que quando foi aplicado coagulante a turbidez residual apresentou uma eficiência de remoção maior que 65% nas velocidades de flotação de 12 cm/min, para todos os valores de pH estudados, porém nenhum dos resultados de turbidez residual esteve menor que a unidade

(1uT), ao contrário do observado nos ensaios da etapa anterior (ensaios Tipo1).

Os melhores resultados de remoção de cor aparente e turbidez e das concentrações de ferro e manganês foram alcançados com a dosagem de cloreto férrico de 15 e 30 mg/L. Por esta razão, serão apresentados os gráficos das frações residuais remanescentes dos parâmetros analisados somente para os valores de DCF=15 e 30mg/L (Figuras 5.6 a 5.11). Dessa forma, na figura 5.6 são apresentados os resultados das frações remanescentes residuais de cor aparente, turbidez, ferro e manganês para DCF = 15 mg/L em diferentes valores de pH de coagulação.

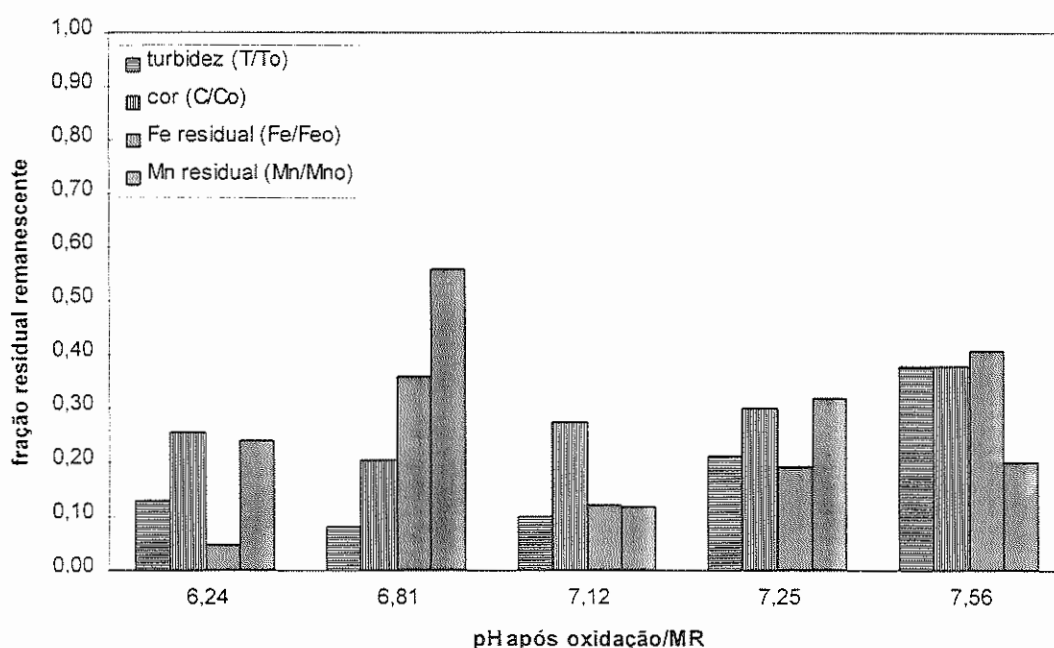


Figura 5.6- Frações residuais remanescentes de turbidez (T/To), cor aparente (C/Co), ferro (Fe/Feo) e manganês (Mn/Mno) em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de 15 mg/L. Ensaios de pré-oxidação antecedendo a FAD (Tipo2).

Ensaios realizados com o equipamento de flotateste para água de estudo com características: $V_f=12$ cm/min. concentração de ácido húmico 5 mg/L; turbidez ~15uT; temperatura $20^\circ\text{C} \pm 2$; Fe ~3.50 mg/L; Mn ~0.25 mg/L. alcalinidade $18 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$.

Observando os gráficos para os ensaios Tipo2, referentes às frações residuais de turbidez, cor aparente, ferro e manganês, apresentados na Figura 5.6, pode-se verificar que, para a DCF = 15 mg/L, as concentrações residuais de ferro e manganês atingiram menores frações remanescentes em valores de pH entre 6 e 6,5, valores estes bem menores que os recomendados para a oxidação destes metais, quando utiliza-se o cloro como oxidante (>7,5 para o ferro e > 8,5 para o manganês). A remoção de cor aparente e da concentração de ferro, acima do valor de pH de 7,0 pioraram consideravelmente.

Quanto à fração residual da concentração de manganês, esta apresentou uma seqüência de resultado, porém existiu uma tendência de maior eficiência de remoção para valores de pH mais elevados (>7,5). Observa-se, novamente, que o manganês apresentou uma remoção de aproximadamente 70% para valores de pH em torno de 6,0, valores bem menores que o recomendado para a oxidação-remoção deste metal quando aplica-se o cloro como oxidante (>8,5).

Nas figuras 5.7 e 5.8 são apresentados os gráficos relativos às curvas de flotação para turbidez e cor aparente residuais, respectivamente, na DCF = 15 mg/L.

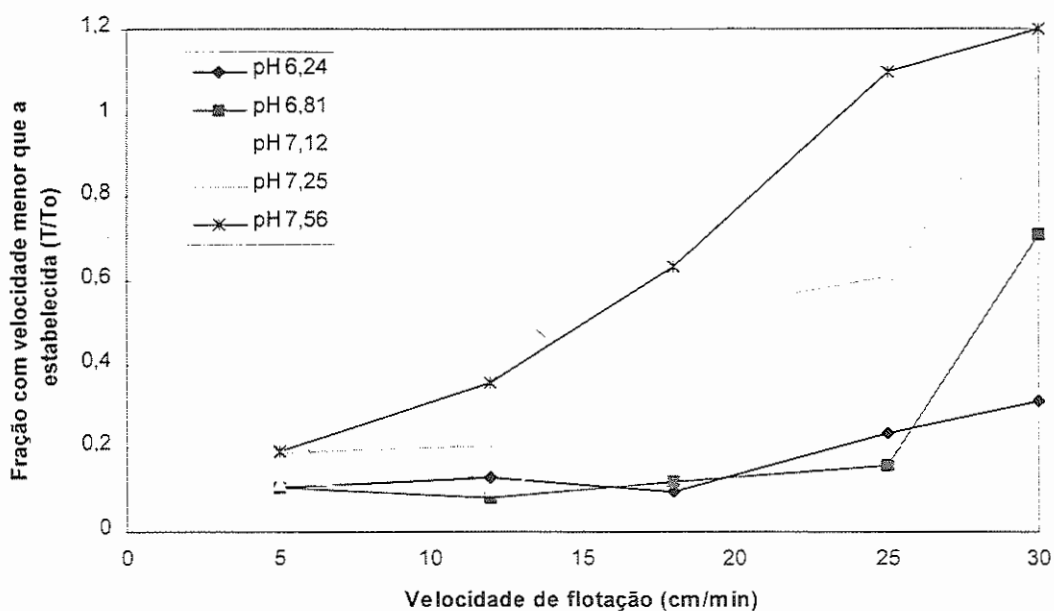


Figura 5.7- Curvas de flotação para turbidez referentes aos ensaios da segunda etapa na segunda fase de estudo com dosagem de cloreto férrico DCF = 15 mg/L. Ensaios de pré-oxidação antecedendo a FAD (Tipo2).

Ensaios realizados com o equipamento de flotatete para água de estudo com características : concentração de ácido húmico de 5 mg/L; turbidez ~15uT; temperatura 20 ± 2 ; Fe ~3.50 mg/L; Mn ~0.25 mg/L; alcalinidade=18mgCaCO₃L-1.

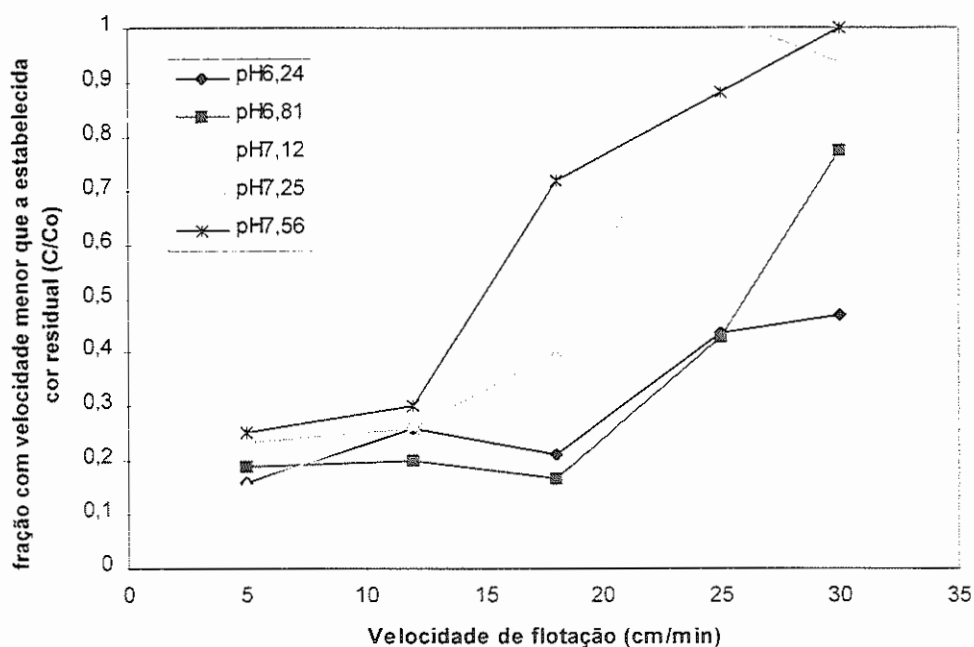


Figura 5.8- Curvas de flotação para cor aparente referentes aos ensaios da segunda etapa na segunda fase de estudo com dosagem de cloreto férrico = 15 mg/L. Ensaios de pré-oxidação antecedendo a FAD (Tipo2).

Ensaios realizados com o equipamento de flotateste para água de estudo com características : concentração de ácido húmico de 5 mg/L; turbidez ~15uT; temperatura 20 ± 2 ; Fe ~3,50 mg/L; Mn ~0,25 mg/L; alcalinidade=18mgCaCO₃L-1.

Nas Figuras 5.7 e 5.8, referentes as curvas de flotação para turbidez e cor aparente, respectivamente, observa-se que o valor de pH de 6,80 forneceu bons resultados de remoção (~85%) de ambos os parâmetros, mesmo para velocidades de flotação de 18cm/min. Com relação aos valores de pH entre 7,25 e 7,56 observa-se resultados bem maiores de residuais, tanto para cor aparente quanto para turbidez, mesmo para pequenas velocidades de flotação (10cm/min.).

Na figura 5.9 são apresentados os resultados dos ensaios de remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês para DCF = 30 mg/L em diferentes valores de pH de coagulação.

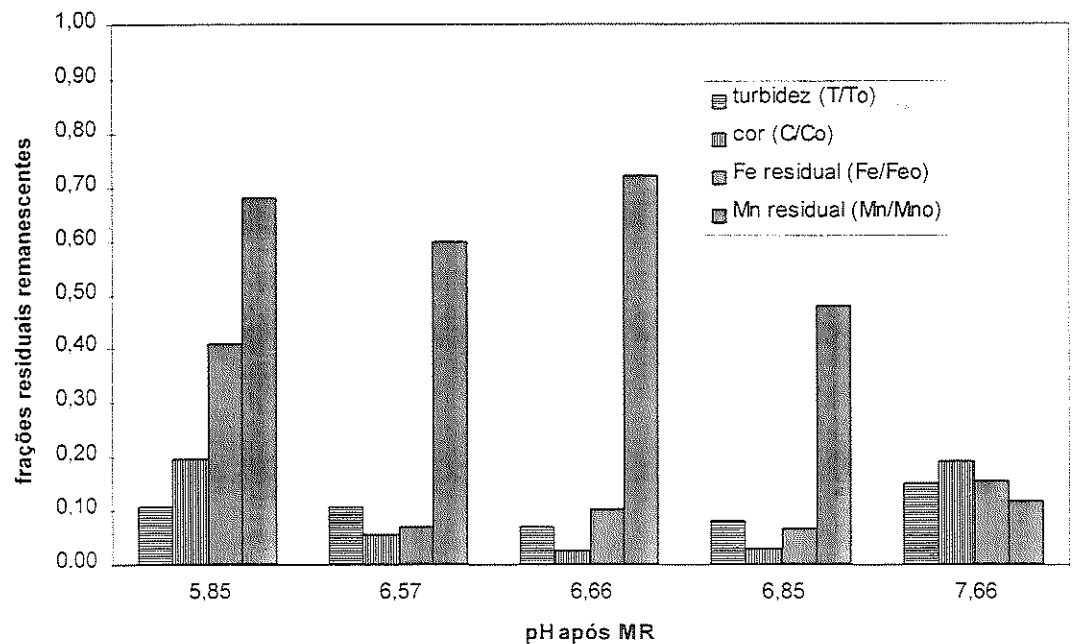


Figura 5.9- Frações residuais remanescentes de **turbidez (T/To)**, **cor aparente (C/Co)**, **ferro (Fe/Feo)** e **manganês (Mn/Mno)** em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de **30 mg/L**. Ensaio de pré-oxidação antecedendo a FAD (Tipo2).

Ensaio realizado com o equipamento de flotatestes para água de estudo com características: $V_f=12$ cm/min, concentração de ácido húmico 5 mg/L; turbidez ~ 15 uT; temperatura $20^\circ\text{C} \pm 2$; Fe $\sim 3,50$ mg/L; Mn $\sim 0,25$ mg/L, alcalinidade 18 mgCaCO₃L⁻¹.

Observando os gráficos de turbidez, cor aparente, ferro e manganês remanescentes apresentados na Figura 5.9, pode-se verificar que, para a DCF = 30 mg/L, existiu uma boa remoção de ferro ($\sim 90\%$) em valores de pH entre 6,5 e 7,0, valores estes menores que o usualmente recomendado para a oxidação-remoção das espécies de ferro presentes através da aplicação de cloro ($>7,5$). Pode-se notar uma semelhança no comportamento das curvas que representam as frações residuais de ferro e cor aparente.

Quanto às frações residuais remanescentes de manganês pode-se notar que estas tenderam a apresentar melhores resultados ($>80\%$) para valores de pH acima de 7,5. É importante observar que a água de estudo foi anteriormente oxidada, durante 5 minutos antes da coagulação química, em

valores de pH de oxidação apresentados na tabela 5.29. Os valores de pH utilizados na construção da Figura 5.9 são referentes à determinação da concentração hidrogeniônica após a mistura rápida, mais altas, portanto, que as concentrações presentes durante a oxidação química (valores de pH mais altos).

As figuras 5.10 e 5.11 apresentam os gráficos relativos às curvas de flotação para turbidez e cor aparente residuais para a DCF = 30 mg/L.

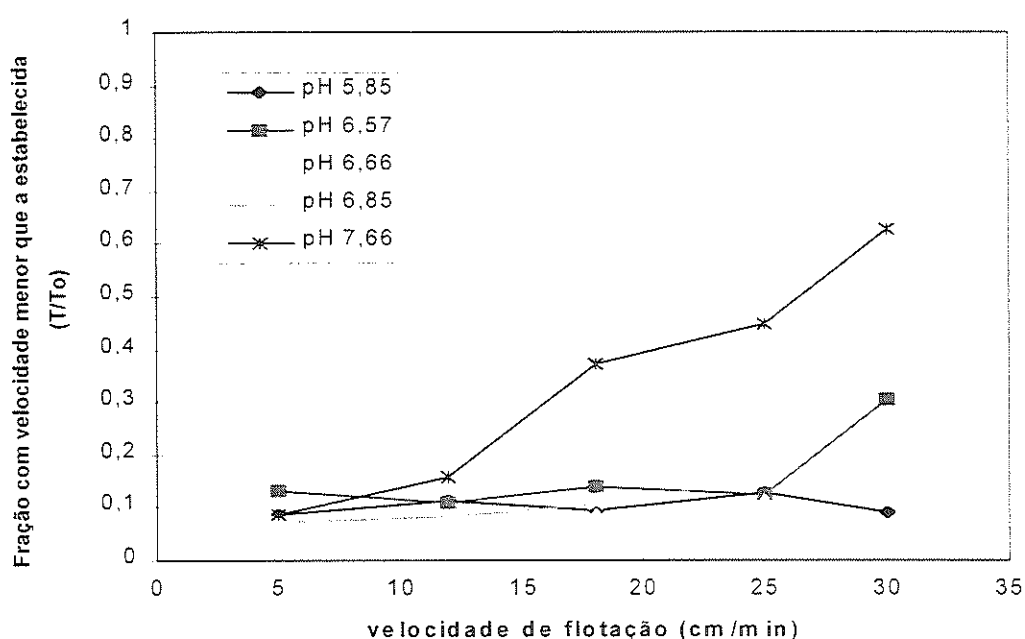


Figura 5.10- Curvas de flotação para turbidez referentes aos ensaios da segunda etapa na segunda fase de estudo com dosagem de cloreto férrico = 30 mg/L. Ensaio de pré-oxidação antecedendo a FAD (Tipo2).

Ensaio realizado com o equipamento de flotatestes para água de estudo com características : concentração de ácido húmico de 5 mg/L; turbidez ~15uT; temperatura 20 ± 2 ; Fe ~3,50 mg/L; Mn ~0,25 mg/L; alcalinidade=18mgCaCO₃L⁻¹.

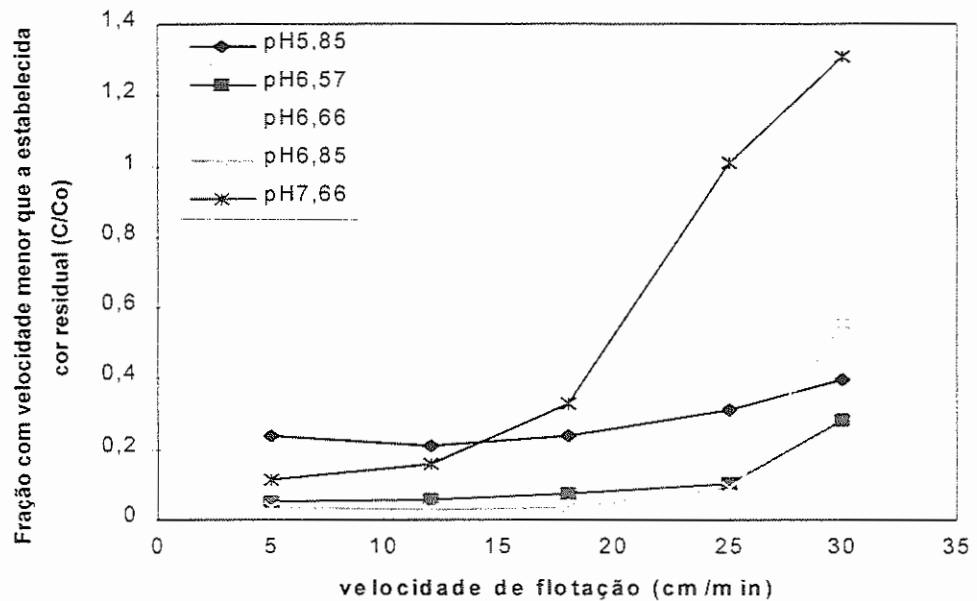


Figura 5.11- Curvas de flotação para cor aparente referentes aos ensaios da segunda etapa na segunda fase de estudo com dosagem de cloreto férrico = 30 mg/L Ensaio de pré-oxidação antecedendo a FAD (Tipo2).

Ensaio realizado com o equipamento de flotateste para água de estudo com características : concentração de ácido húmico de 5 mg/L; turbidez ~15uT; temperatura 20 ± 2 ; Fe ~3.50 mg/L; Mn ~0,25 mg/L; alcalinidade=18mgCaCO₃L-1.

Através da análise das Figuras 5.10 e 5.11, referentes as curvas de flotação para turbidez e cor aparente, respectivamente, pôde-se observar que, para a dosagem de cloreto férrico de 30 mg/L, altas velocidades de flotação podem ser aplicadas (25 cm/min) em valores de pH entre 6,57 e 6,85 para a água de estudo, sem que a qualidade do efluente seja prejudicada. Notou-se, para ambas figuras, que o valor de pH em torno de 6,66 apresentou os melhores resultados (>90%), mesmo para velocidade de flotação de 25 cm/min. Com relação aos valores de pH acima de 7,50, observou-se resultados maiores de residuais, tanto para cor aparente quanto para turbidez, mesmo para baixas velocidades de flotação (entre 10 e 15 cm/min).

O Quadro 5.3 apresenta um resumo dos melhores resultados dos ensaios para as dosagens de 0, 15, 20, 25, 30 e 35mg FeCl₃/L em diferentes valores de pH para a velocidade de flotação de 12 cm/min.

QUADRO 5.3 - Resumo dos melhores resultados obtidos nos ensaios Tipo2 para a velocidade de flotação de 12 cm/min. Os resultados entre parênteses () referem-se a eficiência de remoção dos parâmetros considerados.

DCF (mg/L)	0	15	20	25	30	35
pH oxidação	7,46	6,31	7,46	7,46	8,52	7,99
pH coagulação	7,96	6,24	6,83	6,70	6,85	6,57
Potencial Zeta (mV)	-14,7	-9,2	-9,3	-13,2	-9,7	-8,3
Mobilidade Eletroforética	-1,181	-0,782	-0,790	-1,054	-0,786	-0,717
Cor aparente após MR (uC)	171	248	242	275	280	301
Turbidez após MR (uT)	11,8	13,2	14,8	14,4	14,5	16,3
Fe (mg/L) D/ND	0,89/0,6 0 (74%)	0,17/nd (95%)	0,24/0,12 (93%)	0,25/0,0 7 (93%)	0,23/0,04 (93%)	0,30/0,08 (91%)
Mn(mg/L) D/ND	0,12/0,1 4 (44%)	0,06/0,07 (72%)	0,10/0,15 (40%)	0,12/0,1 6 (36%)	0,12/0,11 (52%)	0,14/0,15 (40%)
Turbidez após flotação (uT)	8,98 (24%)	1,71 (87%)	4,69 (68%)	2,63 (82%)	1,19 (91%)	1,06 (93%)
Cor aparente após flotação (uC)	113 (34%)	63 (75%)	21 (91%)	15 (96%)	08 (97%)	05 (98%)

OBS: O tempo de oxidação para estes ensaios foi de 25 minutos.

Através da análise do Quadro 5.3 pode-se observar que:

A remoção do ferro, quando o cloreto férrico foi aplicado como coagulante, obteve valores de eficiência maiores que 91% para todos os

melhores valores de pH apresentados no Quadro 5.3. Verifica-se que, para as dosagens de cloreto férrico de 15, 20, 25 e 30 mg/L a eficiência de remoção de ferro foi maior que 93%, sendo todos os valores residuais menores que 0,25 mg/L. O melhor resultado foi obtido para a dosagem de cloreto férrico de 15 mg/L no valor de pH de 6,24, com uma eficiência de 95%, correspondente a um residual de ferro de 0,17 mgFe/L. Porém, a diferença entre o valor residual de ferro para a DCF=15 mg/L e para as demais dosagens (20, 25 e 30 mg/L) não excedeu 0,08 mg/L, o que pode ser atribuído ao residual de cloreto férrico aplicado como coagulante.

Para a concentração de manganês presente a eficiência de remoção foi maior que 36% para todos os melhores valores de pH (quando o cloreto férrico foi adicionado como coagulante), em todas as dosagens de coagulante estudadas. Verifica-se, no entanto, que o melhor resultado (DCF=15 mg/L) apresentou eficiência de 72% (residual de 0,06 mg/L) após a FAD para o valor de pH de 6,31.

Quanto à turbidez residual, nota-se que, houve um aumento progressivo da eficiência (após FAD) quando a dosagem de coagulante foi incrementada. Observa-se que, para a dosagem de cloreto férrico de 30 e 35 mg/L a eficiência de remoção superou 90%, correspondendo a valores residuais de 1,19 e 1,06uT, respectivamente. Porém, verifica-se que, em relação aos melhores resultados obtidos nos ensaios anteriores (Quadro 5.2), os valores residuais de turbidez foram maiores.

Da mesma forma que a turbidez, nota-se para a cor aparente residual, um aumento da eficiência quando maiores dosagens de cloreto férrico foram aplicadas. Para as dosagens de cloreto férrico de 20, 25, 30 e 35 mg/L a eficiência de cor aparente superou 90%. Observa-se que as melhores eficiências foram obtidas para as dosagens de coagulante de 30 e 35 mg/L (97% e 98%), correspondentes a residuais de 08 e 05uC, respectivamente. Nota-se que, para estas dosagens de cloreto férrico (15 e 30 mg/L), os valores do potencial zeta estiveram entre -9,2 e -9,7.

5.4 .4- Ensaio visando a aplicação do oxidante após a clarificação por flotação (ensaio Tipo3)

Os resultados dos ensaios apresentados neste item, ensaios Tipo3, foram obtidos através da aplicação do oxidante (hipoclorito de sódio), com dosagem correspondente à estequiometria ($2,65 \text{ mgCl}_2/\text{L}$), após a flotação por ar dissolvido (FAD). Decorrido o tempo de reação de 10 minutos, as amostras referentes a velocidade de flotação de $12 \text{ cm}/\text{min.}$, foram submetidas a filtração em filtro de papel $8 \mu\text{m}$ (Watman 40). As determinações das concentrações residuais de ferro, manganês, turbidez e cor aparente foram realizadas nas amostras depois da FAD e depois da filtração.

A seguir são apresentados os resultados referentes a aplicação do oxidante após a pré-clarificação por flotação (ensaio Tipo3) para as dosagens de cloreto férrico de 15 e 30 mg/L. As tabelas 5.28 e 5.29 apresentam os resultados de DCF em diferentes valores de pH de coagulação/oxidação.

Tabela 5.29-Resultados referentes aos ensaios de oxidação química após pré-clarificação por FAD (ensaios Tipo3) em diferentes valores de pH com DCF=30 mg/L para água contendo 3,50 mg Fe/L; 0,25 mg Mn/L e 5 mg/L de ácido húmico

pH coagulação/oxidação						pos flotação				apos oxidação seguida de filtração			
	Potencial Zeta(mv)	Mobilidade Eletroforética	Cor após MR (uC)	Turbidez após MR (uF)	flotação (cm/min.) velocidade de	TURBIDEZ (uF)	COR(uC)	Fe (mg/l) (D/ND)	Mn(mg/l) (D/D)	TURBIDEZ (uF)	COR(uC)	Fe (mg/l) (D/ND)	Mn(mg/l) (D/ND)
5.47	17.1	1417	220	15.1	5	5.19	75						
					12	2.56	75	1.44/1.75	0.07/0.08	1.25	20	0.46/nd	nd/nd
					18	5.48	81						
					25	8.11	108						
					30	10.5	128						
6.36	9.8	0.798	194	15.26	5	1.11	7						
					12	0.67	8	0.7/0.01	0.15/0.13	1.23	14	0.96/nd	0.01/nd
					18	1.13	16						
					25	1.09	20						
					30	2.03	25						
6.51	6.6	0.538	156	14.1	5	0.8	14						
					12	0.72	9	1.59/nd	0.09/0.12	2.24	43	0.22/nd	0.12/0.02
					18	0.9	10						
					25	1.29	18						
					30	1.75	22						
6.67	-0.4	-0.034	251	16.9	5	2.26	30						
					12	1.18	16	0.56/0.06	0.19/0.13	1.16	14	0.19/nd	nd/nd
					18	1.36	17						
					25	2.59	35						
					30	4.62	60						
6.76	-4.3	-0.353	175	16.34	5	0.78	9						
					12	1.23	15	0.32/0.06	0.11/0.15	1.15	17	0.23/nd	nd/nd
					18	1.45	17						
					25	2.9	39						
					30	8.99	110						
7.04	-6.9	-0.564	211	15.96	5	1.14	8						
					12	1.13	12	0.40/0.18	0.1/0.14	1.05	11	0.16/nd	nd/nd
					18	2.18	34						
					25	4.46	65						
					30	10.8	180						
8.44	-9.4	-0.796	235	14.4	5	1.67	27						
					12	5.71	67	2.78/2.11	0.2/0.17	1.52	11	0.69/nd	0.02/0.02
					18	15.4	201						
					25	16	208						
					30	16.4	222						

Analisando os resultados dos ensaios Tipo3, apresentados nas tabelas 5.28 e 5.29 nota-se que, para a dosagem de cloreto férrico de 15 mg/L (Tabela 5.28), as concentrações residuais de ferro e manganês apresentaram-se, após FAD para o valor de pH de 6,64, com residuais de 0,20 mgFe/L e 0,09 mgMn/L, abaixo dos limites máximos permitidos (0,30 e 0,10 mg/L, respectivamente). Porém, após a filtração em filtro de papel 8 μ m (Watman 40), as concentrações residuais de ferro estiveram dentro do padrão de potabilidade (0,30 mg/L) para os valores de pH de 5,97 e 6,64, correspondentes a residuais de 0,16 mgFe/L para ambos os valores de pH. Para as concentrações de manganês, observa-se que após a filtração (Watman 40), além do valor de pH de 6,64, as concentrações apresentaram-se abaixo dos limites máximos para os valores de pH de 7,22 e 8,21. É interessante observar que o manganês obteve um bom resultado de remoção (concentração residual de 0,09 mg/L) após a FAD para o valor de pH de 6,64, porém após a oxidação e filtração a concentração residual permaneceu a mesma. Já para os valores de pH de 7,22 e 8,21, as concentrações, após a FAD, obtiveram resultados maiores que 0,10mgMn/L, no entanto após a oxidação e filtração, a concentração residual apresentou níveis muito baixos (<0,02 mgMn/L). Isto indica que, para as condições do ensaio Tipo3, maiores valores de pH são mais eficientes na oxidação-remoção do manganês. Além disso, como o oxidante foi aplicado após a pré-clarificação por FAD, a demanda de cloro exercida foi muito menor que nos ensaios anteriores (Tipo1 e 2). Porém, para as concentrações residuais de ferro, nos mesmos valores de pH (7,22 e 8,21), observa-se (Tabela 5.28) concentrações residuais bem acima do limite máximo (0,30 mgFe/L). Isto indica que as formas complexadas de ferro são mais difíceis de serem removidas (por FAD-oxidação-filtração) que o manganês.

Para DCF de 30 mg/L (Tabela 5.29) notou-se que, após a FAD, nenhum dos valores referentes as concentrações residuais de ferro apresentaram-se abaixo do limite máximo estabelecido (0,30 mg/L), porém para o valor de pH de 6,76, a concentração residual de ferro esteve bem

próxima (0,32 mg/L) ao limite máximo. No entanto, após a filtração as concentrações de ferro apresentaram-se abaixo do limite máximo para os valores de pH de 6,51; 6,67; 6,76 e 7,04.

Quando a dosagem de cloreto férrico estudada foi de 30 mg/L, as concentrações de manganês apresentaram-se, após a filtração, bem abaixo do limite máximo permitido (0,10 mg/L) para todos os valores de pH estudados (concentrações residuais < 0,02 mg/L), exceto para o valor de pH de 6,51.

Observando a Tabela 5.28, pode-se notar que para DCF de 15 mg/L, a turbidez remanescente após flotação, ficou menor que a unidade (<1uT) para a velocidade de flotação de 12 cm/min., em valores de pH entre 5,97 e 6,88. Para a DCF de 30 mg/L (Tabela 5.29), a turbidez residual ficou menor que a unidade (<1uT) para valores de pH entre 6,36 e 6,51.

Para a DCF de 15 mg/L (Tabela 5.24), a cor aparente residual apresentou os menores resultados (<14uC), após FAD para a velocidade de flotação de 12 cm/min, nos valores de pH entre 5,97 e 6,88. Já para a DCF de 30 mg/L (Tabela 5.29), os menores resultados de cor aparente residual, após FAD, estiveram entre os valores de pH de 6,36 e 7,04. Verificou-se que após a filtração, nenhum dos resultados de cor aparente residual ficou menor que 5 uC.

A figura 5.12 apresenta os resultados, na forma de gráficos, dos ensaios de remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês para DCF = 15 mg/L em diferentes valores de pH de coagulação. Os resultados plotados graficamente, referem-se as concentrações residuais após FAD.

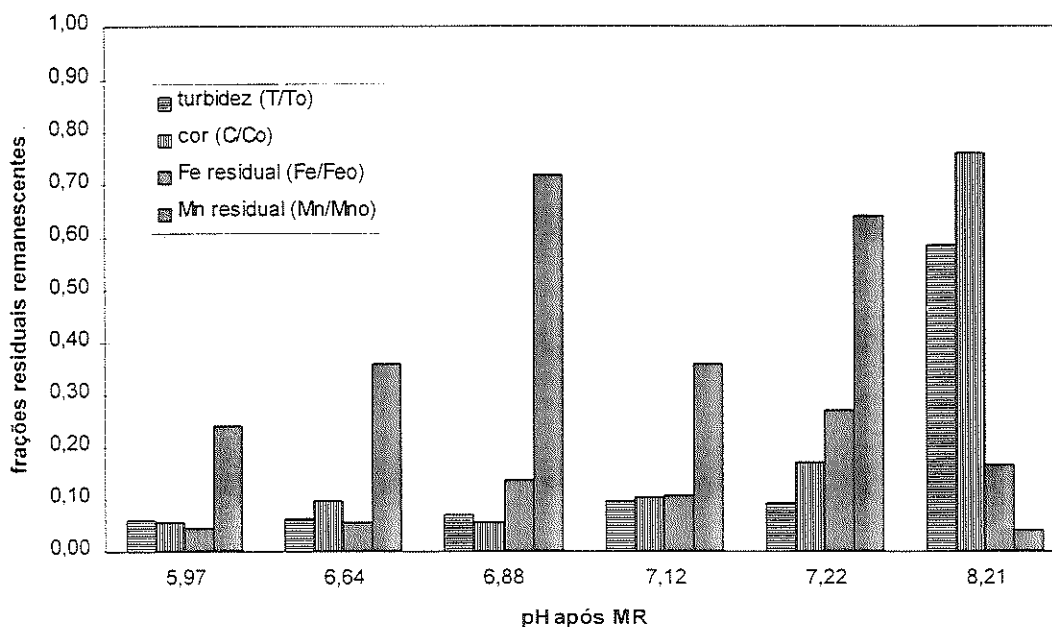


Figura 5.12- Frações residuais remanescentes de **turbidez (T/To)**, **cor aparente (C/Co)**, **ferro (Fe/Feo)** e **manganês (Mn/Mno)** em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de **15 mg/L**. Ensaio de aplicação de oxidante após pré-clarificação por FAD (Tipo3).

Ensaio realizado com o equipamento de flotateste para água de estudo com características: $V_f=12$ cm/min concentração de ácido húmico 5 mg/L; turbidez ~15uT; temperatura $20^\circ\text{C} \pm 2$; Fe ~3.50 mg/L; Mn ~0.25 mg/L; alcalinidade $18 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$.

Através da análise da Figura 5.12, verifica-se que para valores de pH maiores que 7,20, a remoção da cor aparente e turbidez ficou bastante prejudicada. A concentração residual de ferro apresentou-se menor que 10% da concentração inicial em valores de pH entre 6,00 e 6,80 e que a curva da fração remanescente de ferro apresentou um comportamento semelhante ao da curva de cor aparente, para a faixa de valores de pH entre 6,00 e 7,20, porém observou-se um acréscimo na concentração residual de ferro em valores de pH maiores que 6,80 e menores que 7,20. Para o valor de pH maior que 8,0 existe uma tendência de aumento da eficiência de remoção de ferro. Neste caso é possível que o ferro não

complexado com a matéria orgânica (presente na forma de precipitados de hidróxido) teve uma remoção mais efetiva que o ferro complexado, o que poderia contribuir para o acréscimo da eficiência de remoção do ferro total determinado.

Quanto à concentração residual de manganês, observa-se novamente, uma seqüência aleatória de resultados nos valores de pH estudados, porém existiu uma tendência de maior eficiência de remoção para valores de pH mais elevados ($\sim 8,0$). Notou-se, novamente, que o manganês apresentou uma remoção de aproximadamente 75% para valores de pH em torno de 6,0, valores bem menores que o, usualmente, recomendado para a oxidação-remoção deste metal quando o cloro é o agente oxidante utilizado ($\text{pH} > 8,5$).

Nas figuras 5.13 e 5.14 são apresentados os gráficos relativos às curvas de flotação de turbidez e cor aparente residuais para a DCF = 15 mg/L.

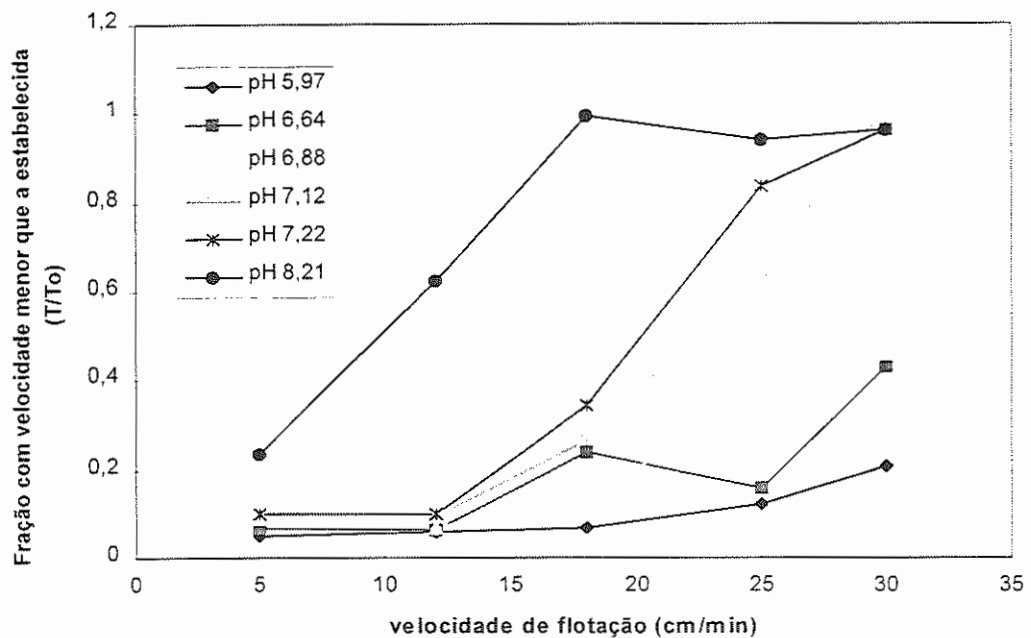


Figura 5.13- Curvas de flotação para turbidez referentes aos ensaios da segunda etapa na terceira fase de estudo com dosagem de cloreto férrico =15 mg/L. Ensaio de aplicação de oxidante após pré-clarificação por FAD (Tipo3).

Ensaio realizado com o equipamento de flotatestes para água de estudo com características : concentração de ácido húmico de 5 mg/L; turbidez ~15uT; temperatura 20 ± 2 ; Fe ~3.50 mg/L; Mn ~0,25 mg/L; alcalinidade=18mgCaCO₃L⁻¹.

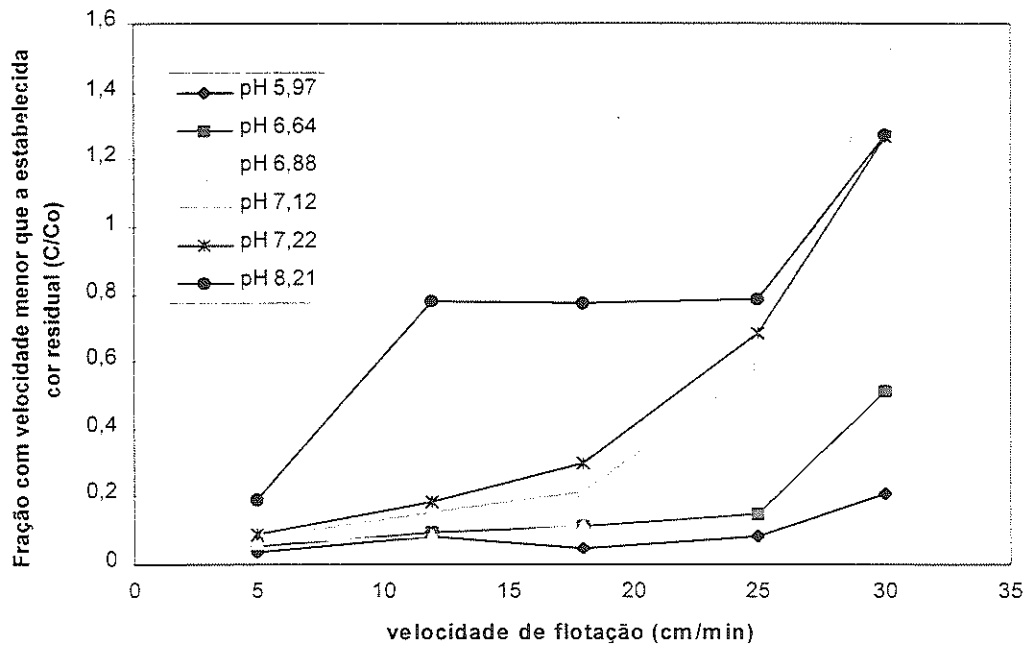


Figura 5.14- Curvas de flotação para cor aparente residual referentes aos ensaios da segunda etapa na terceira fase de estudo com dosagem de cloreto férrico =15 mg/L. Ensaio de aplicação de oxidante após pré-clarificação por FAD (Tipo3).

Ensaio realizado com o equipamento de flotateste para água de estudo com características : concentração de ácido húmico de 5 mg/L; turbidez ~15uT; temperatura 20 ± 2 ; Fe ~3.50 mg/L; Mn ~0,25 mg/L; alcalinidade=18mgCaCO₃L-1.

Através da análise das Figuras 5.13 e 5.14, referentes as curvas de flotação para turbidez e cor aparente, respectivamente, pôde-se observar que, para a dosagem de cloreto férrico de 15 mg/L, altas velocidades de flotação podem ser aplicadas (25 cm/min) em valores de pH entre 5,97 e 6,64 para a água de estudo, sem que a qualidade do efluente seja alterada significativamente em relação às velocidades inferiores. Nota-se, para ambas figuras, que o valor de pH em torno de 5,97 apresentou os melhores resultados (eficiência > 87%) para a velocidade de flotação de 25 cm/min. Com relação aos valores de pH acima de 7,22, observa-se resultados altos de residuais, tanto para cor aparente quanto para turbidez, mesmo para pequenas velocidades de flotação.

Na figura 5.12 são apresentados os resultados dos ensaios de remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês para DCF = 30 mg/L em diferentes valores de pH de coagulação. Os resultados plotados graficamente, referem-se as concentrações residuais após FAD.

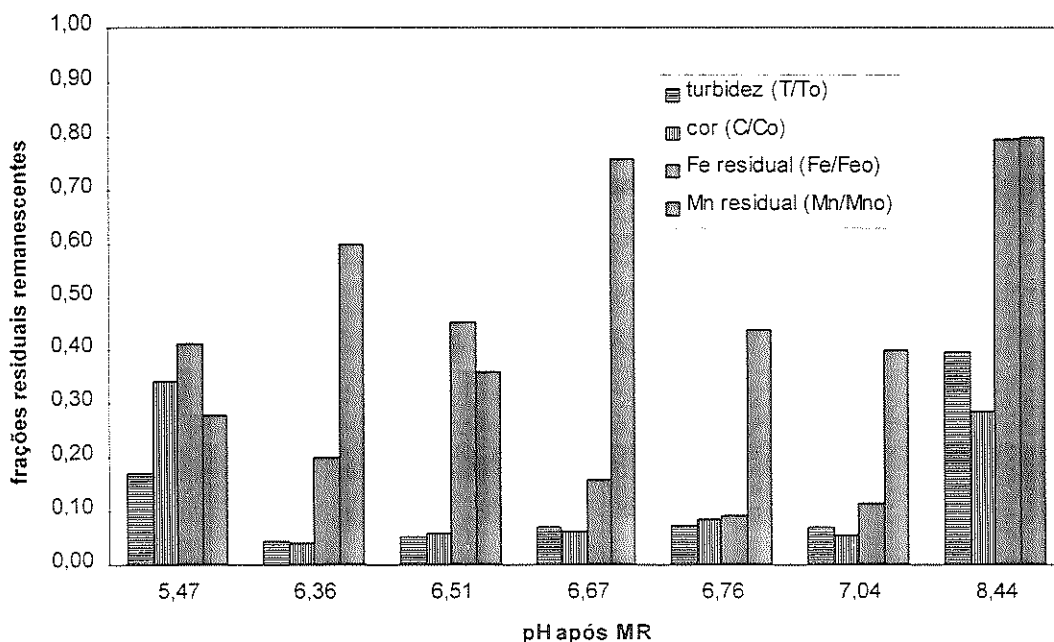


Figura 5.15- Frações residuais remanescentes de **turbidez (T/To)**, **cor aparente (C/Co)**, **ferro (Fe/Feo)** e **manganês (Mn/Mno)** em função do pH de coagulação para dosagem de cloreto férrico de **30 mg/L**. Ensaio de aplicação de oxidante após pré-clarificação por FAD (Tipo3).

Ensaio realizado com o equipamento de flotateste para água de estudo com características: Vf=12 cm/min. concentração de ácido húmico 5 mg/L; turbidez ~15uT; temperatura 20°C ± 2; Fe ~3,50 mg/L; Mn ~0,25 mg/L. alcalinidade 18 mgCaCo₃L⁻¹.

Na Figura 5.15, pôde-se observar novamente, que para valores de pH maiores que 7,00, a remoção da cor aparente e turbidez ficou bastante prejudicada. Pode-se verificar que a concentração residual de ferro apresentou-se menor que 10% da concentração inicial em valores de pH entre, aproximadamente 6,70 e 7,00. Verificou-se que, com exceção de um ponto da curva de fração residual remanescente de ferro, esta apresentou

um comportamento semelhante à curva de fração residual remanescente de cor aparente.

Quanto a concentração residual de manganês, observou-se novamente um comportamento aleatório dos resultados nos valores de pH estudados. Porém nota-se, novamente, que o manganês apresentou uma remoção de aproximadamente 70% para valores de pH em torno de 5,50, valores bem menores que os usualmente recomendados para a oxidação-remoção deste metal, quando o cloro é utilizado como oxidante (pH>8,5).

As figuras 5.16 e 5.17 apresentam os gráficos relativos às curvas de flotação para turbidez e cor aparente residuais para a DCF = 30 mg/L.

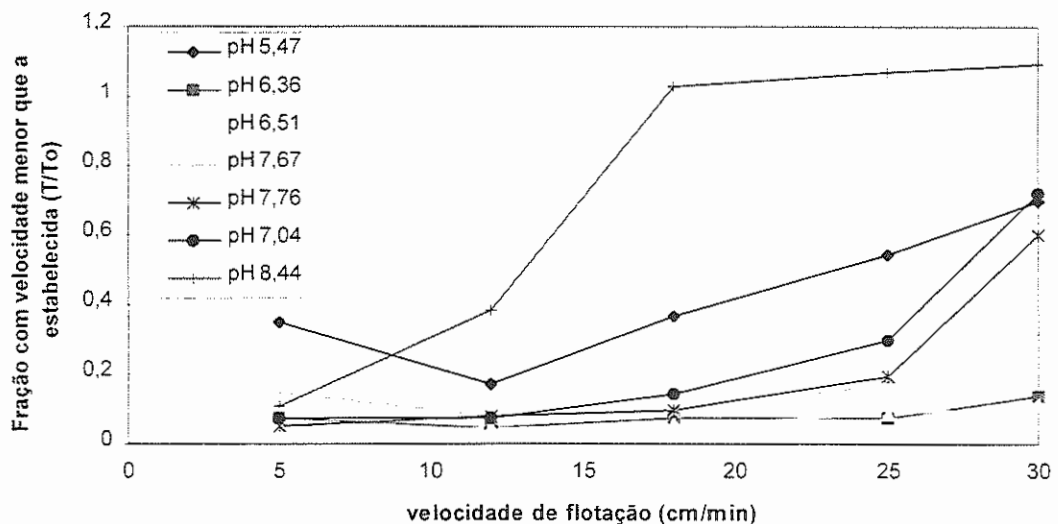


Figura 5.16- Curvas de flotação para turbidez referentes aos ensaios da segunda etapa na terceira fase de estudo com dosagem de cloreto férrico =30 mg/L. Ensaio de aplicação de oxidante após pré-clarificação por FAD (Tipo3).

Ensaio realizado com o equipamento de flotatestes para água de estudo com características: concentração de ácido húmico 5 mg/L; turbidez ~15uT; temperatura 20°C ± 2; Fe ~3,50 mg/L; Mn ~0,25 mg/L. alcalinidade 18 mgCaCO₃L⁻¹.

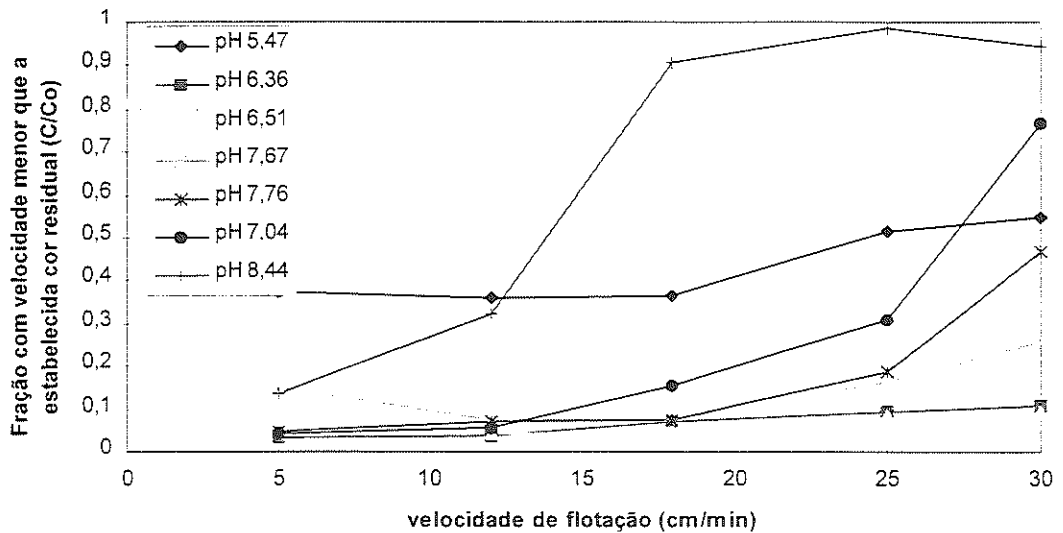


Figura 5.17- Curvas de flotação cor aparente residual referentes aos ensaios da segunda etapa na terceira fase de estudo com dosagem de cloreto férrico =30 mg/L. Ensaios de aplicação de oxidante após pré-clarificação por FAD (Tipo3).

Ensaios realizados com o equipamento de flotateste para água de estudo com características: concentração de ácido húmico 5 mg/L; turbidez ~15uT; temperatura 20°C ± 2; Fe ~3.50 mg/L; Mn ~0.25 mg/L. alcalinidade 18 mgCaCO₃L⁻¹.

Nas Figuras 5.16 e 5.17, referentes as curvas de flotação para turbidez e cor aparente, respectivamente, pôde-se observar que, para a dosagem de cloreto férrico de 30 mg/L, altas velocidades de flotação (25 cm/min) puderam ser aplicadas em valores de pH entre 6,36 e 7,67 para a água de estudo, sem que ocorresse alteração significativa na qualidade do efluente em relação às velocidades inferiores. Notou-se para ambas figuras, que os valores de pH entre 6,36 e 6,51 apresentaram os melhores resultados (eficiências maiores ou iguais a 90%) em velocidade de flotação de 25 cm/min. Com relação aos valores de pH em torno de 5,47 e de 8,44, observou-se maiores valores de residuais, tanto para cor aparente quanto para turbidez, mesmo para baixas velocidades de flotação.

O Quadro 5.4 apresenta um resumo dos melhores resultados dos ensaios Tipo3 para as dosagens de 15 e 30 mg FeCl₃/L em diferentes valores de pH para a velocidade de flotação de 12 cm/min.

QUADRO 5.4 - Resumo dos melhores resultados obtidos nos ensaios Tipo3 para a velocidade de flotação de 12 cm/min. Os resultados entre parênteses () referem-se a eficiência de remoção dos parâmetros considerados.

DCF (mg/L)	15		30	
pH coagulação/oxidação	5,97		7,04	
Potencial Zeta (mV)	-8,10		-6,90	
Mobilidade Eletroforética	-0,664		-0,564	
Cor aparente após MR (uC)	213		211	
Turbidez após MR (uT)	14,50		15,96	
	após flotação (sem oxidante)	após filtração (com oxidante)	após flotação (sem oxidante)	após filtração (com oxidante)
Fe (mg/L) D/ND	0,34/nd (90%)	0,16/nd (95%)	0,40/0,18 (88%)	0,16/nd (95%)
Mn(mg/L) D/ND	0,06/0,07 (72%)	0,17/0,10 (32%)	0,10/0,14 (44%)	nd/nd (>99%)
Turbidez (uT)	0,87 (94%)	0,84 (94%)	1,13 (92%)	1,05 (93%)
Cor aparente (uC)	10 (91%)	17 (85%)	12 (90%)	11 (90%)

OBS: O tempo de oxidação total para estes ensaios foi de 10 minutos

Através da análise do Quadro 5.4 pôde-se observar que:

A remoção das concentrações de ferro foram maiores que 88% em ambas as dosagens de coagulante estudadas (15 e 30 mg/L), sendo o menor residual (0,34mgFe/L), após FAD, obtido na DCF=15mg/L. É importante salientar que nesta etapa de estudo (Tipo3) não foi aplicado oxidante antes da FAD. Ainda com relação ao ferro, pode ser observado que após a oxidação (10 minutos) e filtração (Watman 40) a concentração

residual foi de 0,16 mgFe/L (correspondente a 95% de eficiência de remoção) para ambas as dosagens de cloreto férrico estudadas.

Para a concentração de manganês, após a FAD, nota-se que o menor residual (~0,06mgMn/L) foi obtido na DCF=15 mg/L. Porém, após a oxidação e filtração, o residual aumentou consideravelmente indicando que houve contaminação das amostras após filtração. Para a DCF=30 mg/L, os residuais de manganês não foram detectados (nd) após a oxidação e filtração, indicando residuais menores que 0,003mgMn/L (limite de detecção do espectrofotômetro de absorção atômica para o manganês). Isto possivelmente deve-se ao fato do melhor valor de pH (para a DCF=30mg/L) ser de 7,04, que é mais favorável à formação de precipitados de manganês em relação ao valor de pH de 5,97 (para a DCF=15 mg/L).

Quanto à turbidez residual, nota-se que em termos de eficiência a remoção, para ambas as dosagens (DCF=15 e 30 mg/L), foi muito próxima (94% e 93%, respectivamente). Porém, em termos absolutos, os valores de turbidez para a DCF=15 mg/L foram menores que 1uT, tanto após a FAD, quanto após a oxidação e filtração. Já para a DCF=30 mg/L, a turbidez embora estivesse muito próxima, não foi menor que 1uT.

Quanto à remoção de cor aparente, verifica-se que a eficiência foi maior que 90% para as DCF de 15 e 30mg/L, porém com residuais maiores que 5uC. Verificou-se que para a DCF=15 mg/L, estranhamente, os valores de cor aparente apresentaram-se maiores após a filtração. Este fato só pode estar relacionado à uma contaminação das amostras após a filtração.

5.5 - Ensaio visando a variação da dosagem de oxidante

De posse de todos os resultados dos ensaios Tipo1,2 e 3, optou-se pela adoção da DCF de 30 mg/L, e procedeu-se a repetição dos ensaios variando a dosagem de oxidante aplicada em 0,50, 1,00 e 1,50 a dosagem correspondente a estequiometria. Todos os ensaios, correspondentes aos diferentes momentos de aplicação do oxidante, foram submetidos à filtração em filtro de papel (Watman 40) após a FAD. A monitorização dos ensaios foi realizada após a FAD e após a filtração, sendo que as determinações das concentrações residuais de ferro e manganês foram realizadas nas amostras correspondentes a velocidade de flotação de 12 cm/min.. A Tabela 5.30, 5.31 e 5.32 apresentam os resultados dos ensaios de variação da dosagem de oxidante para as condições otimizadas de coagulação, floculação visando a FAD, nos três momentos de aplicação do oxidante (ensaios Tipo1,2 e 3).

Tabela 5.30- Resultados dos ensaios do estudo de variação da dosagem de oxidante, para DCF=30mg/L, com aplicação do oxidante no momento da M.R (ensaios Tipo I). Água de estudo: Turbidez ~15uT; concentração de ácido húmico = 5mg/L; concentração de ferro total ~3,50 mg/L; concentração de manganês total ~0,25 mg/L.

Dos. Cal Ca(OH) ₂ (mg/L)	Dos. Ox. estequio metria)	Tempo Ox. total (min.)*	pH após coag.	Vel. de Flotação (cm/min.)	após flotação				após filtração			
					Turbi dez (uT)	Cor (uC)	Fe (mg/L) D/ND	Mn (mg/L) D/ND	Turbi dez (uT)	Cor (uC)	Fe (mg/L) D/ND	Mn (mg/L) D/ND
0	0,50	20	5,74	5	0,80	4,0			1,24	13,0		
				12	0,86	<2,0	0,73/0,19	0,16/0,10	1,25	10,0	nd/nd	nd/nd
				18	1,06	9,0			1,69	15,0		
				25	1,28	27,0			0,95	7,0		
				30	1,70	35,0			1,34	7,0		
0	1,00	20	5,80	5	1,31	39,0			1,46	8,0		
				12	1,04	20,0	0,33/nd	0,11/0,08	1,20	7,0	nd/nd	nd/nd
				18	0,94	33,0			1,14	6,0		
				25	1,87	41,0			1,10	8,0		
				30	1,44	44,0			1,29	8,0		
0	1,50	20	5,83	5	0,82	20,0			1,32	5,0		
				12	1,56	45,0	0,43/0,04	0,15/0,14	1,60	6,0	nd/nd	nd/nd
				18	1,54	41,0			0,93	6,0		
				25	1,09	43,0			1,39	11,0		
				30	2,19	50,0			0,91	9,0		

* Tempo de Oxidação Total = corresponde ao tempo da adição do oxidante até a flotação.

Tabela 5.31- Resultados dos ensaios do estudo de variação da dosagem de oxidante, para DCF=30mg/L, com aplicação do oxidante 5 minutos antes da M.R (ensaios Tipo2). Água de estudo: Turbidez ~15uT; concentração de ácido húmico = 5mg/L; concentração de ferro total ~3,50 mg/L; concentração de manganês total ~0,25 mg/L.

Dos. Cal Ca(OH) ₂ (mg/L)	Dos. Ox. estequio metria)	Tempo Ox. total (min.)*	pH após coag.	Vel. de Flotação (cm/min.)	após flotação				após filtração			
					Turbi dez (uT)	Cor (uC)	Fe (mg/L) D/ND	Mn (mg/L) D/ND	Turbi dez (uT)	Cor (uC)	Fe (mg/L) D/ND	Mn (mg/L) D/ND
15	0,50	25	6,70	5	1,00	13,0			1,44	17,0		
				12	0,82	4,0	0,36/0,05	0,16/0,18	1,20	10,0	nd/nd	nd/nd
				18	1,33	<2,0			1,03	4,0		
				25	3,21	43,0			0,89	20,0		
				30	7,00	95,0			0,97	15,0		
15	1,00	25	6,84	5	1,10	13,0			0,89	4,0		
				12	1,21	17,0	0,24/0,07	0,11/0,06	0,90	4,0	nd/nd	nd/nd
				18	2,05	30,0			0,72	3,0		
				25	3,71	62,0			0,86	4,0		
				30	10,10	175,0			1,29	8,0		
15	1,50	25	6,90	5	1,20	13,0			0,82	3,0		
				12	1,25	7,0	0,22/0,12	0,09/0,09	0,90	5,0	nd/nd	nd/nd
				18	3,24	7,0			0,99	8,0		
				25	10,40	115,0			0,93	6,0		
				30	16,20	189,0			1,27	8,0		

* Tempo de Oxidação Total = corresponde ao tempo da adição do oxidante até a flotação.

Tabela 5.32- Resultados dos ensaios do estudo de variação da dosagem de oxidante, para DCF=30mg/L, com aplicação do oxidante após pré-clarificação por FAD(ensaios Tipo3). Água de estudo: Turbidez ~15uT; concentração de ácido húmico = 5mg/L; concentração de ferro total ~3,50 mg/L; concentração de manganês total ~0,25 mg/L.

Dos. Cal Ca(OH) ₂ (mg/L)	Dos. Ox. estequio metria)*	Tempo Ox. total (min.)**	pH após coag.	Vel. de Flotação (cm/min.)	após flotação				após filtração			
					Turbi dez (uT)	Cor (uC)	Fe (mg/L) D/ND	Mn (mg/L) D/ND	Turb idez (uT)	Cor (uC)	Fe (mg/L) D/ND	Mn (mg/L) D/ND
15	0,50	10	6,82	5	0,96	5,0			2,56	41,0		
				12	0,88	9,0	0,49/0,24	0,19/0,16	1,63	14,0	0,50/nd	0,03/0,01
				18	0,69	24,0			2,10	26,0		
				25	5,36	76,0			1,13	10,0		
				30	13,60	188,0			1,11	10,0		
15	1,00	10	6,85	5	0,83	5,0			0,70	<2,0		
				12	0,96	9,0	0,46/0,35	0,26/0,19	1,42	10,0	0,20/nd	0,03/0,01
				18	2,50	29,0			1,10	6,0		
				25	6,08	80,0			0,83	7,0		
				30	17,10	239,0			1,01	10,0		
15	1,50	10	6,90	5	1,01	6,0			1,00	4,0		
				12	1,09	11,0	0,53/0,30	0,23/0,17	1,10	5,0	0,25/nd	0,01/0,01
				18	2,49	42,0			0,77	4,0		
				25	8,24	115,0			0,93	7,0		
				30	14,80	220,0			1,15	15,0		

* Dosagem de oxidante aplicada após pré-clarificação por flotação

** Tempo de oxidação total = corresponde ao tempo da adição do oxidante até a filtração.

Observando os resultados apresentados na tabela 5.30, referentes a variação da dosagem de oxidante para os ensaios Tipo1, nota-se que:

Após flotação por ar dissolvido:

- a remoção da turbidez variou entre 90 e 95% (residuais de 0,86 a 1,56uT) para a velocidade de flotação de 12 cm/min, tendo piores resultados em maiores dosagens de oxidante (1,5 vezes a dosagem correspondente à teórica);
- a remoção da cor aparente variou entre <2uC e 45uC, sendo que os piores resultados (20uC e 45uC) foram observados com o incremento da dosagem de oxidante;
- a remoção das concentrações totais de ferro estiveram entre 80 e 90%, correspondendo a residuais de 0,73 e 0,33, respectivamente;
- as parcelas das concentrações de ferro detectadas sem a digestão química (ND) apresentaram resultados bastante satisfatórios, indicando melhores resultados em dosagens mais elevadas de oxidante. Isto possivelmente esteve relacionado à remoção das formas de ferro como precipitados de hidróxidos;
- O manganês apresentou eficiência de remoção da ordem de 36 à 56% da concentração total presente, indicando que o processo de flotação por ar dissolvido provavelmente remove parte dos óxidos de manganês presentes como precipitados ou colóides.

Após filtração em filtro de papel 8µm (Watman 40):

- estranhamente verificou-se um pequeno aumento dos valores de turbidez residual, sendo que a maior diferença foi verificada para a dosagem correspondente a metade da dosagem teórica (de 0,86uT após FAD para 1,25uT após filtração);

- para a dosagem de oxidante correspondente a 0,5 vezes a dosagem estequiométrica, houve uma piora na remoção da cor aparente (de 2uC para 10uC), sendo que para as dosagens correspondentes a 1,0 e 1,5 vezes a dosagem estequiométrica a cor aparente residual apresentou resultados menores (7uC e 6uC, respectivamente) que os observados após a FAD (20uC e 45uC);
- quanto as concentrações residuais de ferro e manganês observou-se que estas atingiram níveis não detectados pelo espectrofotômetro de absorção atômica. Isto indica que as concentrações foram menores que 0,005 mgFe/L (para o ferro) e menores que 0,003 mgMn/L (para o manganês), pois estes valores correspondem aos limites de detecção do espectrofotômetro de absorção atômica.

Observando os resultados apresentados na tabela 5.31, referentes a variação da dosagem de oxidante para os ensaios Tipo2, nota-se que:

Após a flotação por ar dissolvido:

- a remoção da turbidez apresentou eficiência maior que 90% (residuais menores que 1,25uT), sendo que maiores dosagens de oxidante causaram piores valores de eficiência de remoção. O menor valor de turbidez (0,82uT) foi observado para a dosagem de oxidante correspondente a metade da dosagem estequiométrica;
- a cor aparente residual apresentou piores resultados (17 uC e 7uC) com o aumento da dosagem de oxidante (1,0 e 1,5 vezes a dosagem correspondente a teórica, respectivamente);
- a eficiência de remoção das concentrações de ferro estiveram entre 90 e 93%, correspondentes à residuais de 0,36 e 0,22 mg/L, respectivamente;

- quanto a parcela da concentração de ferro presente detectada sem a digestão química (ND), verificou-se maiores valores residuais com o aumento da dosagem de oxidante;
- a eficiência de remoção das concentrações de manganês estiveram entre 36 e 64% (0,16 e 0,09 mgMn/L), com melhor resultado para a maior dosagem de oxidante aplicada (3,97mg/L);

Após a filtração em filtro de papel 8 μ m (Watman 40):

- verificou-se estranhamente, um aumento da turbidez para a dosagem de oxidante de 0,5 vezes a dosagem estequiométrica, em relação a turbidez após a flotação. Para as dosagens de 1,0 e 1,5 vezes a dosagem estequiométrica (2,65 e 3,97 mg/L) verifica-se valores de turbidez remanescentes menores que 1uT (0,90uT);
- da mesma maneira, verificou-se um aumento da cor aparente residual, em relação ao resultado obtido após a flotação, para a dosagem correspondente a 0,5 vezes a dosagem estequiométrica (1,30 mg/L). Para as dosagens de 1,0 e 1,5 vezes a dosagem estequiométrica (2,65 e 3,97 mg/L) verificou-se menores valores residuais (de 4 e 5uC, respectivamente) que os obtidos após a flotação (17 e 7uC, respectivamente);
- quanto as concentrações residuais de ferro e manganês observou-se, novamente, que estas atingiram níveis não detectados pelo espectrofotômetro de absorção atômica, ou seja, apresentaram concentração inferiores a 0,005mgFe/L (limite inferior de detecção do espectrofotômetro de absorção atômica).

Observando os resultados apresentados na tabela 5.32, referentes a variação da dosagem de oxidante para os ensaios Tipo3, nota-se que:

Após flotação por ar dissolvido:

É importante observar que os resultados apresentados após a FAD referem-se a flotação da água de estudo sem a aplicação de oxidante. Conforme já exposto, para os ensaios Tipo3, o oxidante foi aplicado após a pré-clarificação por FAD.

- a remoção da turbidez foi maior que 93% (residual menor ou igual a 1,09uT), para a velocidade de flotação de 12 cm/min;
- observou-se que, sem a adição de oxidante, a flotação removeu cerca de 85% da concentração de ferro presente (residual menor que 0,53 mg/L);
- notou-se, porém, que a parcela de ferro detectada sem a digestão química (ND), apresentou resultados superiores aos resultados obtidos nos ensaios Tipo1 e 2;
- o manganês não foi removido pela flotação quando não é aplicado um oxidante químico;
- a cor aparente apresentou resultados inferiores a 11uC para a velocidade de flotação de 12 cm/min.

Após filtração (Watman 40):

- verificou-se, estranhamente, um aumento da turbidez residual após a oxidação química seguida da filtração;
- nota-se que ocorre um incremento na cor aparente residual após a oxidação-filtração para as dosagens de oxidante correspondentes a 0,5 e 1,0 vez a dosagem estequiométrica;
- as parcelas das concentrações do ferro presente detectadas sem a digestão química (ND) apresentaram-se com os valores não

detectados (nd) após a oxidação-filtração, mesmo tendo o tempo de reação bem menor (10 min.) que os adotados nos ensaios anteriores (20 e 25 min.);

- após a oxidação-filtração, as concentrações residuais de ferro encontraram-se menores que as recomendadas (0,30 mg/L), mesmo para dosagem de 0,5 vezes a dosagem estequiométrica (1,30 mg/L). É importante notar que o tempo de oxidação foi de 10 minutos;
- as concentrações residuais do manganês ficaram bem menores que as recomendadas (0,10 mg/L), mesmo para dosagens correspondentes a 0,5 vezes a dosagem estequiométrica, no tempo de reação de 10 minutos.

Por se tratar de um processo de oxidação química onde o agente oxidante é o cloro em água contendo grande quantidade de matéria orgânica, optou-se pela realização da análise de trihalometanos para todas as seqüências de aplicação do oxidante (ensaios Tipo1, 2 e 3), nas amostras correspondentes a velocidade de flotação de 12 cm/min. Os resultados destas análises são apresentados na Tabela 5.34 no item 5.6.

5.6 - Realização dos ensaios nas melhores condições obtidas nas etapas anteriores

Esta etapa da pesquisa adveio da repetição dos melhores ensaios, realizando-se determinações mais completas do efluente final produzido para cada seqüência de aplicação do oxidante (ensaios Tipo1, 2 e 3). Foram analisados parâmetros tais como: sólidos, COT, THM, distribuição de tamanho das partículas absorvância em 254nm, além dos parâmetros usualmente determinados no presente trabalho (cor aparente, turbidez, Fe e Mn). A Tabela 5.29 apresenta os resultados dos ensaios realizados com a água bruta, enquanto à Tabela 5.30 apresenta os resultados dos três tipos de ensaios realizados no que se refere a seqüência de aplicação do

oxidante (Tipo1, 2 e 3) com a dosagem de cloreto férrico de 30 mg/L e dosagem de oxidante de 2,65 mg/L.

Tabela 5.33 - Resultados dos ensaios de caracterização realizados com a água bruta.

Parâmetros	Água Bruta
Temperatura (°C)	20±2
pH	6,5±0,5
concentração de ácido húmico (mg/L)	5
Cor aparente (uC)	150
Cor verdadeira (uC)	36
Turbidez (uT)	14
Alcalinidade (mg/L) em CaCO ₃	18
Dureza (mg/L) em CaCO ₃	11
Condutividade (µS/cm)	54,9
COT (mg/L)	2,51
Absorbância (254 nm)	0,025
Distribuição de tamanho das partículas	vide Figura 5.15
Fe (mg/L) D/ND	3,50/1,50
Mn(mg/L) D/ND	0,25/0,23
ST (mg/L)	7,6
STF (mg/L)	1,5
STV (mg/L)	6,1

Tabela 5.34- Resultados das análises realizadas nas melhores condições (DCF=30 mg/L e dosagem de oxidante = 2,65 mg/L), para os ensaios Tipo 1, 2 e 3 referentes aos diferentes momentos de aplicação do oxidante. Amostras coletadas na velocidade de flotação de 12 cm/min.

Parâmetros	Tipo1		Tipo2		Tipo3		
	após flotação com oxidação	após filtração W40 com oxidação	após flotação com oxidação	após filtração W40 com oxidação	após flotação sem oxidação	após filtração W40	
						sem oxidante	com oxidante
Temperatura (°C)	20±2	20±2	20±2	20±2	20±2	20±2	20±2
Ph	6,0±0,2	6,0±0,2	6,9±0,2	6,9±0,2	6,9±0,2	6,9±0,2	6,9±0,2
Tempo de reação (minutos)	20 (adição do oxidante no momento da mistura rápida)		25 (adição do oxidante 5 minutos antes da mistura rápida)		10 (adição do oxidante após a pré-clarificação por FAD)		
Cor aparente (uC)	10	5	21	17	06	<2	08
Turbidez (uT)	1,26	1,00	1,65	1,40	1,10	0,70	1,00
COT dissolvido (mg/L)	1,66 1,90(após MR)	-----	1,51 1,85(após MR)	-----	1,74 1,60(após MR)	-----	-----
Absorbância (254 nm)	0,007 0,013 (após MR)	-----	0,011 0,033 (após MR)	-----	0,007 0,008 (após MR)	-----	-----
THM (µg/L)	26,6	-----	31,3	-----	-----	-----	26,6
Distribuição de tamanho das partículas	vide Figura 5.19	-----	vide Figura 5.20	-----	vide Figura 5.21	-----	-----
Fe (mg/L) D/ND	0,25/nd	nd/nd	0,06/nd	nd/nd	nd/nd	nd/nd	nd/nd
Mn(mg/L) D/ND	0,05/0,10	0,05/0,05	0,03/0,04	0,04/0,04	0,09/0,10	0,11/0,11	nd/0,01
ST (mg/L)	10,60	-----	9,90	-----	erro	-----	-----
STF (mg/L)	0,01	-----	0,01	-----	erro	-----	-----
STV (mg/L)	10,59	-----	9,89	-----	erro	-----	-----

----- não investigado

De acordo com a tabela 5.34, pode-se observar que:

- observando-se os valores de cor aparente das amostras dos três ensaios realizados (Tipo1, 2 e 3), pôde-se notar que o menor valor de cor aparente após FAD foi obtido no ensaio Tipo3 (6uC). Após a filtração em filtro de papel Watman 40, notou-se que, novamente, o ensaio Tipo3 apresentou menor valor de cor aparente (<2uC) para a amostra submetida a filtração sem oxidação química. Porém, estranhamente, pode-se notar que o valor de cor aparente aumentou para 8 uC (valor maior que o obtido após a flotação, cor aparente de 6uC) quando a amostra foi submetida a oxidação química antecedendo a filtração. Este fato pode estar relacionado a quebra das moléculas de ácido húmico, o que pode ter comprometido a retenção destas no filtro de papel utilizado, no entanto a cor aparente após a filtração não poderia exceder o valor obtido após a flotação (cor aparente 6uC);

- ainda com relação a cor aparente, notou-se que os piores valores foram obtidos quando foi utilizada da pré-oxidação (ensaios Tipo2). Além disso, pôde-se observar claramente, que quando a pré-oxidação foi realizada a diferença entre a amostra após a flotação e após a filtração foi a menor obtida (de 21uC para 17uC no ensaio Tipo2 contra 10uC e 5uC para o ensaio Tipo1 e de 6uC para <2uC para o ensaio Tipo3), com exceção do discrepante resultado do ensaio Tipo3 comentado no item anterior;

- com relação aos valores de turbidez residuais das amostras dos três ensaios realizados (Tipo1, 2 e 3), pôde-se notar que o menor valor após FAD foi obtido no ensaio Tipo3 (1,10uT). Após a filtração em filtro de papel Watman 40, notou-se que, novamente, o ensaio Tipo3 apresentou menor valor de turbidez (0,70uT) para a amostra submetida a filtração sem oxidação química. Porém, para a amostra submetida a oxidação química antes da filtração o valor da turbidez foi maior (1,00uT);

- pôde-se observar que, nos ensaios de pré-oxidação (Tipo2), os valores de turbidez residuais, tanto após flotação (1,65uT), quanto após a filtração (1,40uT) foram os maiores dos três ensaios realizados;
- o valor do carbono orgânico total dissolvido apresentou menores resultados após FAD, nos ensaios em que a oxidação química foi aplicada antecedendo ao processo de flotação (1,66 mg/L para ensaios Tipo1 e 1,51 mg/L para ensaios Tipo2), porém a absorvância em 254nm apresentou maior valor para o ensaio de pré-oxidação (0,011);
- nenhum dos ensaios realizados produziu valores de trihalometanos acima do limite máximo recomendado (100µg/L);
- notou-se que no ensaio Tipo2, onde foi realizado a oxidação química precedendo a FAD, o valor de THM foi maior que nos ensaios restantes;
- observou-se que no ensaio Tipo3, onde foi realizado a pré-clarificação por FAD antecedendo a oxidação química, o valor de THM foi igual ao obtido no ensaio onde a oxidação foi realizada conjuntamente com a coagulação (ensaio Tipo1). Deve-se atentar ao fato que a concentração de ácido húmico no ensaio Tipo1 era muito maior que no ensaio Tipo3. A complexação entre metais e ácido húmico, possivelmente altera a formação de THM, além disso, o processo de flotação por ar dissolvido pode estar causando “arraste” destes compostos voláteis;
- com relação às concentrações residuais de ferro após a FAD, pode-se notar que o ensaio Tipo3 apresentou os melhores resultados, tendo as concentrações não detectadas (nd) pelo espectrofotômetro de absorção atômica. O pior resultado obtido (0,25 mg/L) foi encontrado para o ensaio Tipo1, porém, mesmo para este a concentração residual de ferro apresentou-se abaixo do limite máximo (0,30 mg/L). É importante ressaltar, que para os ensaios Tipo3, a aplicação do oxidante foi realizada após a FAD. Possivelmente, as concentrações de ferro presentes estão sendo removidas conjuntamente com a cor aparente causada pelos ácidos húmicos. Para as amostras submetidas à filtração, todos os

valores das concentrações residuais de ferro apresentaram-se não detectadas (nd) pelo espectrofotômetro de absorção atômica;

- com relação as concentrações de manganês observou-se que o menor valor após a FAD (0,03 mg/L), foi obtido através do ensaio Tipo2. Verificou-se, portanto, que a pré-oxidação foi benéfica para a remoção deste metal utilizando o processo de flotação. Pode-se notar que, no ensaio Tipo3 a filtração realizada sem a oxidação química não removeu as espécies de manganês presentes em solução porém, após a oxidação química seguida da filtração, a concentração residual de manganês apresentou-se com o menor resultado obtido em todos os ensaios realizados (Tipo1, 2 e 3), mesmo sendo o menor tempo de reação realizado em todos os ensaios.

A seguir apresentam-se, na forma de gráficos, os resultados das determinações de distribuição de tamanhos de partículas para amostras da água bruta (Figura 5.18) e, para os três diferentes ensaios (Tipo1, 2 e 3) subsequente à mistura rápida (Figuras 5.19, 5.20 e 5.21) e à FAD (Figuras 5.22, 5.23 e 5.24).

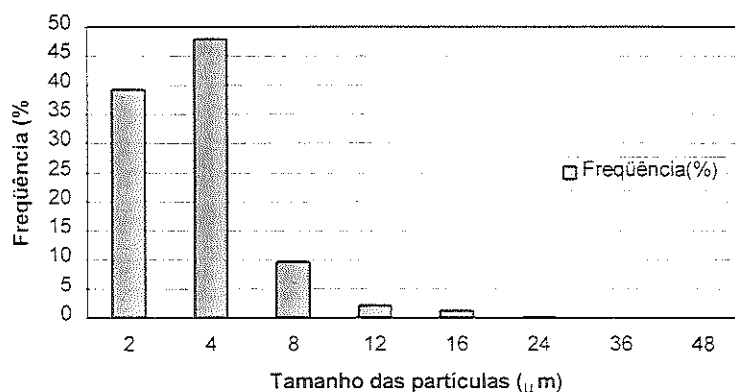


Figura 5.18: Resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas para a água bruta.

Analisando a Figura 5.18, referente aos resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas para a água estudada, pode-se observar a predominância de tamanho de partículas entre 2 e 4 μm , sendo que as partículas de 4 μm possuem predominância (~48%). Nas Figuras 5.19 a 5.21 são apresentados os resultados das determinações de distribuição de tamanhos de partículas após a mistura rápida para os ensaios Tipo1, 2 e 3 (referentes aos três momentos de aplicação de oxidante).

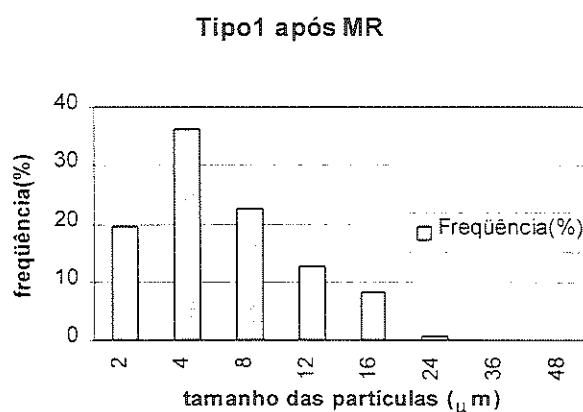


Figura 5.19: Resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas após a mistura rápida para o ensaio Tipo1.

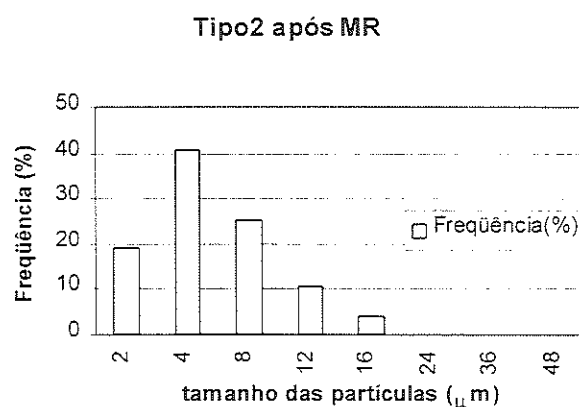


Figura 5.20: Resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas após a mistura rápida para o ensaio Tipo2.

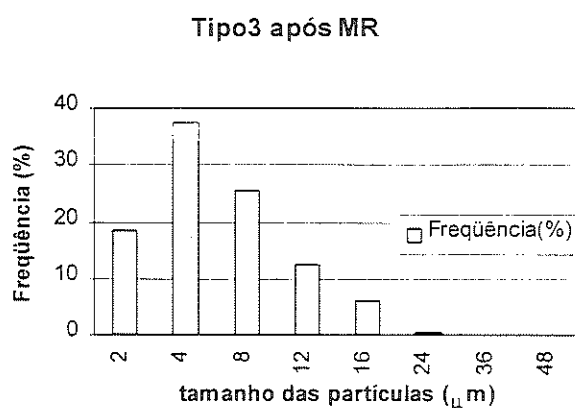


Figura 5.21: Resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas após a mistura rápida para o ensaio Tipo3.

Observando os resultados apresentados nas Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 referentes as determinações de distribuição de tamanhos de partículas após a mistura rápida para os ensaios Tipo1, 2 e 3, pode-se notar que a distribuição dos tamanhos das partículas, na faixa de valores investigadas (entre 2 e 48 μm), apresentou mudanças significativas, alterando a frequência das partículas com tamanho entre 2 e 4 μm para valores menores (entre 18% e 40%, respectivamente) que os observados para a água bruta (entre 38% e 48%, respectivamente). Como consequência houve um aumento da frequência de partículas com tamanhos de 8, 12 e 16 μm .

Nas Figuras 5.22, 5.23 e 5.24 são apresentados, na forma de gráficos, os resultados das determinações de distribuição de tamanhos de partículas após a flotação por ar dissolvido para os três diferentes momentos de aplicação de oxidante (ensaios Tipo1, 2 e 3).

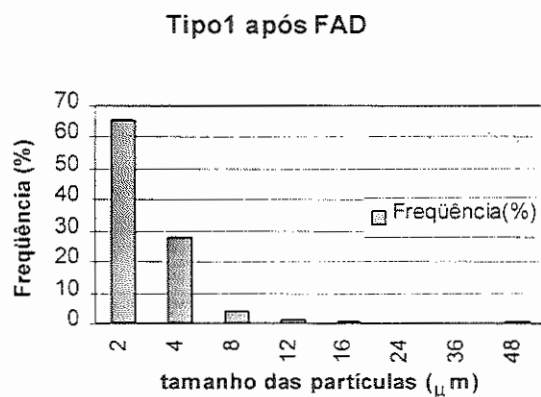


Figura 5.22: Resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas após a flotação por ar dissolvido para o ensaio Tipo1.

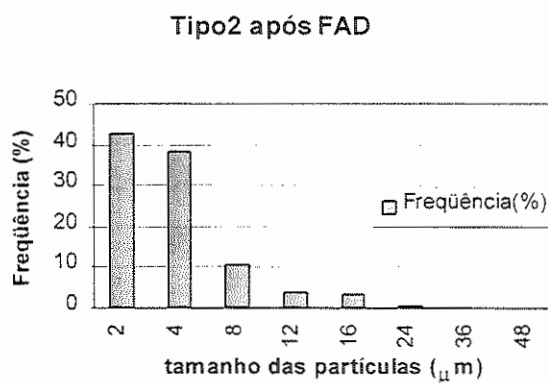


Figura 5.23: Resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas após a flotação por ar dissolvido para o ensaio Tipo2.

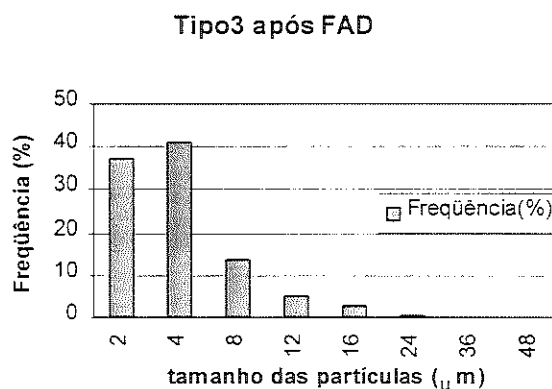


Figura 5.24: Resultados dos ensaios de determinação de distribuição de tamanhos de partículas após a flotação por ar dissolvido para o ensaio Tipo3.

Analisando as Figuras 5.22, 5.23 e 5.24 pode-se notar que, após a FAD, verifica-se diferenças de tamanhos e distribuição de partículas, variando de acordo com o momento de aplicação de oxidante.

Para os ensaios Tipo1, pode-se constatar que houve maior remoção das partículas com diâmetros maiores que $4\mu\text{m}$, predominando partículas com diâmetros de $2\mu\text{m}$. Já para os ensaios Tipo2 e 3, verifica-se que houve predomínio das partículas com diâmetros menores ou iguais à $4\mu\text{m}$, além de maiores frequências das partículas de diâmetros de 8, 12 e $16\mu\text{m}$.

Comparando-se os diferentes ensaios realizados relativos ao momento de aplicação de oxidante (ensaios Tipo1, 2 e 3) pode-se verificar que:

Os ensaios Tipo 1 apresentaram em todas as fases dos estudos bons resultados de remoção de turbidez, cor aparente, ferro e manganês após a FAD.

Os ensaios Tipo 2 apresentaram boas remoções das concentrações de ferro e manganês, porém verificou-se que a cor aparente e a turbidez foi prejudicada em relação aos resultados obtidos nos ensaios Tipo1.

Os ensaios Tipo 3 apresentaram excelentes resultados, mesmo após a FAD (sem adição de oxidante).

As Tabelas 5.35, 5.36 e 5.37 apresentam uma comparação entre os resultados dos ensaios de variação da dosagem de oxidante, apresentados no item 5.5 (para 2,65 mgCl₂/L), e os resultados dos ensaios nas melhores condições (item 5.6), para os diferentes momentos de aplicação de oxidante (ensaios Tipo1, 2 e 3).

Tabela 5.35- Comparação entre os resultados dos ensaios de variação de dosagem de oxidante e os ensaios realizados nas melhores condições obtidas para o ensaio Tipo1.

	Turbidez (uT)		cor aparente (uC)		Fe (mg/L) D/ND		Mn (mg/L) D/ND	
	após FAD	após Filtração (W40)	após FAD	após Filtração (W40)	após FAD	após Filtração (W40)	após FAD	após Filtração (W40)
ensaios de variação da dosagem de oxidante (item 5.5)	1,04	1,20	20	07	0.33/nd	nd/nd	0.11/0.08	nd/nd
ensaios nas melhores condições (item 5.6)	1,26	1,00	10	05	0.25/nd	nd/nd	0.05/0.10	0,05/0,05

Tabela 5.36- Comparação entre os resultados dos ensaios de variação de dosagem de oxidante e os ensaios realizados nas melhores condições obtidas para o ensaio Tipo2.

	Turbidez (uT)		cor aparente (uC)		Fe (mg/L) D/ND		Mn (mg/L) D/ND	
	após FAD	após Filtração (W40)	após FAD	após Filtração (W40)	após FAD	após Filtração (W40)	após FAD	após Filtração (W40)
ensaios de variação da dosagem de oxidante (item 5.5)	1,21	0,90	17	04	0,24 /0,07	nd/nd	0,11/0,06	nd/nd
ensaios nas melhores condições (item 5.6)	1,65	1,40	21	17	0,06/nd	nd/nd	0,03/0,04	0,04/0,04

Tabela 5.37- Comparação entre os resultados dos ensaios de variação de dosagem de oxidante e os ensaios realizados nas melhores condições obtidas para o ensaio Tipo3.

	Turbidez (uT)		cor aparente (uC)		Fe (mg/L) D/ND		Mn (mg/L) D/ND	
	após FAD	após Filtração (W40)	após FAD	após Filtração (W40)	após FAD	após Filtração (W40)	após FAD	após Filtração (W40)
ensaios de variação da dosagem de oxidante (item 5.5)	0.96	1.42	09	10	0.46 /0.35	0.20/nd	0.26/0.19	0.03/0.01
ensaios nas melhores condições (item 5.6)	1.10	1,00	06	<02	nd/nd	nd/nd	0.09/0,10	nd/0,01

Analisando as Tabelas 5.35, 5.36 e 5.37 pode-se verificar que os ensaios Tipo1 e Tipo2 produziram uma boa reprodutibilidade dos resultados apresentados, sendo que os ensaios Tipo 1, apresentaram uma excelente reprodução dos resultados. Porém, no ensaio Tipo3, não foi obtida uma reprodução confiável dos resultados, principalmente com relação as concentrações residuais de ferro e manganês.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 - CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos durante a realização dos ensaios referentes a todas as etapas de estudo do presente trabalho utilizando água preparada com baixa turbidez (~15uT), cor aparente moderadamente elevada (~120uC) e concentrações de ferro e manganês parcialmente complexadas com o ácido húmico, foi possível concluir:

i) Com relação aos procedimentos de preparação da água de estudo:

- ◆ a complexação entre as formas de ferro e o ácido húmico da marca Aldrich ocorreu somente após a introdução de ácido clorídrico (1:1) no mesmo volume da solução concentrada em todos os valores de pH estudados (3,70 a 9,80);
- ◆ a complexação não ocorreu em soluções com altas concentrações de ácido húmico (5 ou 10g/L), havendo necessidade de diluição (5 mg/L). Nestas condições a complexação foi observada em todos os valores de pH estudados (de 3,70 a 9,80);
- ◆ conforme esperado, as espécies de ferro formaram com o ácido húmico, complexos mais estáveis que as espécies de manganês nos mesmos valores de pH;



- ◆ a solubilidade do Fe^{+3} foi alterada, aumentado a quantidade de ferro solúvel, quando complexos foram formados. Observou-se que mesmo acrescentando-se Fe^{+3} (portanto precipitado), os mesmos permaneciam em solução após a complexação com o ácido húmico;
- ◆ a determinação das concentrações residuais de ferro e manganês por espectrofotometria de absorção atômica foi alterada significativamente quando procedia-se a digestão química das amostras. Indicando que existiram grandes alterações na determinação dos metais quando complexados com as substâncias húmicas;
- ◆ conforme esperado, o valor de pH alterou significativamente a fração de ácido húmico, complexado com o ferro, retida durante a filtração em membrana de diâmetro médio dos poros de $0,45\mu\text{m}$ (conforme discutido no item 5.2.1, referente a preparação da água de estudo);

ii) Com relação à investigação da eficiência da oxidação para águas contendo concentrações de ferro, manganês e ácido húmico sem a aplicação de coagulante:

- ◆ a remoção das espécies de manganês através da oxidação química com cloro seguida da filtração em membrana $0,45\mu\text{m}$, foi mais efetiva que as espécies de ferro complexadas com o ácido húmico;
- ◆ não existiu relação entre a remoção de cor aparente e a remoção do ferro e manganês quando foi utilizada a oxidação química com o cloro seguida da filtração em membrana $0,45\mu\text{m}$;

iii) Com relação a flotação por ar dissolvido nas três diferentes alternativas de aplicação de oxidante estudadas:

- ◇ A flotação por ar dissolvido, sem a oxidação química com o cloro, apresentou bons resultados de remoção de ferro (na faixa de 88% de eficiência), porém a associação com a oxidação química (utilizando o hipoclorito de sódio) apresentou excelentes resultados tanto na remoção do ferro complexado, quanto na remoção do precipitado de manganês (eficiência de remoção maior que 98% para o ferro e na faixa de 80% para o manganês) nas melhores condições e após filtração, sendo aconselhável a utilização conjugada dos dois processos.
- ◇ A aplicação do oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida, apresentou melhores resultados de remoção de cor aparente (eficiência >90%) , turbidez (eficiência >90%) e concentrações de ferro (eficiência >90%) e manganês (eficiência >64%) após a FAD, embora na remoção dos metais foram apresentados resultados de concentrações residuais ligeiramente menores quando foi utilizada a pré-oxidação. Portanto, considerando-se a eficiência global do sistema, ou seja, a remoção de cor aparente, turbidez, ferro e manganês, a aplicação conjunta de oxidante juntamente com o coagulante no momento da mistura rápida, constituiu a melhor alternativa de tratamento.
- ◇ Quando existiu a complexação do ferro com o ácido húmico e a flotação por ar dissolvido foi utilizada, a formação de compostos de trihalometanos (THM) foram muito pequenas (<36µg/L), mesmo em tempos de contato de 25 minutos e na presença de grandes quantidades de ácido húmico (5 mg/L).

6.2 - RECOMENDAÇÕES

- realizar a digestão química das amostras para determinação de metais, sempre que houver presença de matéria orgânica;

- efetuar ensaios de sedimentação para a comparação com os valores dos ensaios de flotação;
- realizar ensaios que quantifiquem o “arraste” dos compostos de THM promovido pela FAD;
- aumentar o tempo de reação do oxidante, a dosagem de oxidante e utilizar outros oxidantes;
- fazer a curva de demanda de oxidante da água bruta;
- realizar ensaios de complexação com ácido fúlvico;
- realizar ensaios de formação de trihalometanos em água contendo substância húmica sem a presença de ferro e manganês;
- realizar estudos que relacionem a complexação dos metais com os processos de precipitação da matéria orgânica no processo de coagulação química;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEKSANDROVA, L. N. (1975). Nomenclature used in study of soil humus. *Soviet Soil Science*, v.7, n.1, p.96-100.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. (1990). *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 4. ed. USA : MacGraw-Hill.
- AMIRTAHARAJAH, A .; O'MELIA, C.R. (1990). Coagulation processes: destabilization, mixing, and flocculation. In: AWWA, *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 4th. ed. United States, MacGraw-Hill. Cap.6, p.269-365.
- AZIZ, H.A .; SMITH, P.G. (1992). The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. *Water Research*, v.26, n.6, p.853-855.
- × BECKETT, R. (1990). The surface chemistry of humic substances in aquatic systems. In: BECKETT, R., ed. *Surface and colloid chemistry in natural waters and water treatment*. New York, Plenum Press. p.3-20.

- BRESAOLA, R. (1993). *Influência da pré-ozonização na coagulação-floculação da água de abastecimento, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante*. Campinas. 2v. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas.
- CAMPOS, J. R.; REALI, M.A .P.; DANIEL, L.A . (1999). *Conceitos gerais sobre técnicas de tratamento de águas de abastecimento, esgotos sanitários e desinfecção*. São Carlos, EESC/USP.
- *CARLSON, K.H.; KNOCKE W.R.; GERTIG, K.R. (1997). Optimizing treatment through Fe and Mn fractionation. *Journal AWWA*, v.89, n.4, p.162-171, abril.
- CLEASBY, J.J. (1975). Iron and manganese removal: a case study. *Journal AWWA*, v.67, n.3, mar.
- *CLEASBY, J.J. (1983). *Iron and manganese removal*. Iowa State University.
- COELHO, E.R.C.; REALI, M.A.P.; CAMPOS, J.R. (1991). Emprego da flotação por ar dissolvido na clarificação de águas para abastecimento: influência da taxa de aplicação superficial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 16., Goiânia, 1991. *Anais*. Goiânia, ABES.
- COMMITTEE REPORT (1987). Research needs for the treatment of iron and manganese: trace inorganic substances committee. *Journal AWWA*, p.119-121, Sep.
- *CULP, G.L.; CULP, R.L. (1974). *New concepts in water purification*. (Van Nostrand Reinhold environmental engineering series).

- × DI BERNARDO, L. (1993). *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro, ABES, 2v.
- DOMBROSKI, S.A .G. (1996). *Influência das condições de floculação na eficiência da flotação por ar dissolvido de alta taxa aplicada ao tratamento de água de abastecimento*. São Carlos. 199p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- DOMBROSKI, S.A.G.; REALI, M.A.P.; MARCHETTO, M. (1996). Método eficiente para o tratamento de água com cor elevada e baixa turbidez: flotação por ar dissolvido. In: SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 3., Gramado, 1996. *Anais*. Gramado, ABES/ANDIS.
- EDZWALD, J.K. (1987). Coagulation-sedimentation-filtration processes for removing organic substances from drinking water. In: BERGER, B. B. ed. *Control of organic substances in water and wastewater*. USA: Noyes Data Corporation. Cap.2, p.26-61.
- EDZWALD, J.K. (1995). Principles and applications of dissolved air flotation. In: IVES, K.J.; BERNHARDT, H.J., eds. *Flotation processes in water and sludge treatment*. *Water Science & Technology*, Great Britain, v.31, n.3-4, p.1-23.
- EDZWALD, J.K.; HALF, J.D.; BOAK, J.W. (1977). Polimer coagulation of humic acid waters. *Journal of the Environmental Engineering Division*, p.979-1000, dec.

EDZWALD, J.K.; MALLEY, J.P. (1991)^a. Laboratory comparison of DAF with convencional treatment. In: *Journal AWWA. Research & Technology*, p.56-61, set.

EDZWALD, J.K.; MALLEY, J.P. (1991)^b. Concepts of dissolved-air flotation treatment of drinking waters. *Journal Water SRT-Aqua*, v.40, n.1, p.7-17.

ETTELT, G.A. (1964). *Activated Sludge Thickening by Dissolved Air Flotation*. Proceedings of the Ninettenth Industrial Waste Conference. Purdue University, Lafayette, Indiana, may.

FERGUSON, C.; LOGSDON, G.S.; CURLEY, D. (1995). Comparison of dissolved air flotation and direct filtration. *Water Science and Technology*, v.31, n.3-4, p.113-124.

✕ FILHO (1964). *Água, Tratamento e Qualidade*. Rio de Janeiro. Cap.14.

✓ GALVÍN, R.M. (1996). Occurrence of metals in waters: an overview. *Water AS*, v.22, n.1, p.7-18, jan.

✚ GLAZE, W.H. (1987). Oxidation of organic substances in drinking water. In: BERGER, B. B. ed. *Control of organic substances in water and wastewater*. USA: Noyes Data Corporation. Cap.5, p.148-170.

GOCHIN, R.J.; KITCHENER, J.A. (1981). The mechanism of dissolved air flotation for potable water: basic analysis and a proposal. *Water Research*, v.15, p.585-590.

- GOUZINIS, A . et al. (1998). Removal of Mn and simultaneous removal of NH₃, Fe and Mn from potable water using a trickling filter. *Water Research*, v.32, n.8, p.2442-2450.
- HEINANEN, J.; JOKELA, P.; ALA-PEIJARI, T. (1995). Use of dissolved air flotation in potable water treatment in Finland. In: IVES, K.J.; BERNHARDT, H.J., eds. Flotation processes in water and sludge treatment. *Water Science & Technology*, Great Britain, v.31, n.3-4, p.225-238.
- HUIXIAN, Z. et al. (1997). Formation of POX and NPOX with chlorination of fulvic acid in water: empirical models. *Water Research*, v.31, n.6, p.1536-1541.
- * JOHNSON, D.J.; JENSEN, J.N. (1986). THM and TOX formation: routes, rates, and precursors. In: *Journal AWWA. Research & Technology*. p.156-162, abr.
- KITCHENER, J.A. (1984). The froth flotation process: past, present, and future. In: NATO ADVANCED INSTITUTE ON THE SCIENTIFIC BASIS OF FLOTATION. Cambridge, England, p.5-16, Jul.
- KNOCKE, W.R. et al. (1991). Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. *Journal AWWA*, v.83, n.6, p.80-87, Jun.
- MARCHETTO, M. (1996). *Estudo de uma unidade de flotação por ar dissolvido com escoamento horizontal entre placas aplicada ao tratamento de água de abastecimento*. São Carlos. 179p.,

Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

MICHALAKOS, G.D. et al. (1997). Removal of iron from potable water using a trickling filter. *Water Research*, v.31, n.5, p.991-996.

MYNENI, S.C.B. et al. (1999). Imaging of humic substance macromolecular structures in water and soils. *Science*, v.286, n.12, nov.

* O'CONNOR, J.T. (1971). Iron and manganese. In: AWWA. *Water quality and treatment. A Handbook of Public Water Supplies*. 3. ed. Cap.11, p.378-396.

O'MELIA, C.R. (1972). Coagulation and flocculation. In: WEBER JR., W.J., ed. *Physicochemical processes for water quality*. New York, Wiley Interscience, v.2, p.61-107.

OLIVEIRA, W.E. (1973). Importância do abastecimento - a água na transmissão de doenças. In: *Técnica de abastecimento e tratamento de água*. 2. ed. São Paulo, CETESB/ASCETESB. v.2, p.1-28.

PANKOW, J.F. (1991). *Aquatic chemistry concepts*. Oregon, Lewis Publishers.

PAULI, F. (1966). Physico-chemical methods in modern humus research. *Jena Review*, v.11, n.1, p.3-6.

PLECHANOV, N. (1983). Studies of molecular weight distributions of fulvic and humic acids by gel permeation chromatography. Examination of the solute molecular composition using IR, UV,

fluorescence and weight measurement as detection techniques. *Organics Geochemistry*, v.5, n.3, p.143-149.

REALI, M.A .P.; DOMBROSKI, S.A .G. (1996). Influência da floculação sobre a flotação por ar dissolvido. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 25., México, D.F., 1996. *Anais*. México, nov.

\ REALI, M.A.P. (1984). *Aplicação da flotação por ar dissolvido ao tratamento de águas de abastecimento*. São Carlos. 186p., Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

× REALI, M.A.P. (1991). *Concepção e avaliação de um sistema compacto para tratamento de águas de abastecimento utilizando o processo de flotação por ar dissolvido e filtração com taxa declinante*. São Carlos. 373p., 2v. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

REALI, M.A.P.; CAMPOS, J.R. (1992). Projeto de câmaras de saturação de sistemas de flotação por ar dissolvido com recheio de anéis de PVC. In: XVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA, 23., La Habana, Cuba, 22-28 de novembro de 1992. *Anais*. La Habana, Cuba, AIDIS. v.2, p.283-296.

REALI, M.A.P.; CAMPOS, J.R. (1995). Optimization of color removal using a batch flotation test. In: WORLDWIDE SYMPOSIUM: POLLUTION IN LARGE CITIES - science and technology for planning environmental quality. OMS/OPS, Venice, 1995. *Proceedings*. SIBESA, 2., Venice, ABES/ANDIS, p.199-210.

- REALI, M.A.P.; MARCHETTO, M. (1996). Unidade de flotação por ar dissolvido com escoamento horizontal entre placas aplicada ao tratamento de água. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 25., México, D.F., 1996. Anais. México, D.F., AIDIS.
- REES, A.J.; RODMAN, D.J.; ZABEL, T.F. (1979). Evaluation of dissolved air flotation saturador performance. Medmenham (Water Research Centre Technical Report - Technical Report TR-143).
- ✕ RICHTER, C.A .; AZEVEDO NETTO, J.M. de. (1991). *Tratamento de água: tecnologia atualizada*. São Paulo, Edgard Blücher.
- ROZEMA, T. (1998). *Toxicidade de metais em humanos*. *Revista de Oxidologia*, p.22-30, nov/dez.
- SAMPAIO, C.A . do A . (1995). *Remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento de águas de abastecimento com permanganato de potássio*. Campinas. p.1-148. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas.
- SANTAELLA, S.T. (1987). *Caracterização e propriedades coloidais de ácido húmico*. São Carlos. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.
- ✕ SANTAELLA, S.T. (1993). *Remoção de cor causada pela presença de substâncias húmicas em águas, empregando tratamento*

biológico. São Carlos. 161p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

× SCHNITZER M., KHAN, S.U. *Humic Substances in Environment*. Dekker, New York, 1972.

× SNOEYINK, V.L.; JENKINS, D. (1980). *Water chemistry*. New York, John Wiley & Sons..

STAHL, N.S.P. (1996). *Influência do uso de carvão ativado em pó no pré-tratamento de águas de abastecimento*. Campinas. p.1-161. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER (1995). 19. ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation.

STEELINK, C. (1963). What is humic acid ? *Journal of Chemical Education*, v.40, n.7, p.379-384.

STEVENSON, F.J. (1982). *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. New York, John Wiley & Sons.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1981). *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. 2nd ed. New York, John Wiley & Sons.

- ✕ TOLEDO, A .P.P. (1973). *Contribuição ao estudo físico-químico de ácido húmico extraído de sedimento*. São Paulo. 122 p. Dissertação (Mestrado) -Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- TOLEDO, A .P.P. (1976). *Estudo das interações de íons cúpricos com os ácidos húmicos e fúlvicos*. São Paulo. 166 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- WALDE, D.H.G. (1985). Geologia do ferro. In: *Principais depósitos minerais do Brasil*. v.2, Cap. 1, p.3-6.
- WALDE, D.H.G. (1985). Geologia do manganês. In: *Principais depósitos minerais do Brasil*. v.2, Cap. 10, p.123-126.
- ✕ WHITE, C. (1972). Handbook of chlorination, p.331-336.
- ✕ WONG, J.M. (1984). Chlorination-filtration for iron and manganese removal. In: *Journal AWWA. Research & Technology*, p.76-79, jan.
- ZABEL, T. (1985). The advantages of dissolved-air flotation for water treatment. *Journal AWWA Management and Operations*, p.42-46, May.
- ZABEL, T.F. (1979). Water clarification by flotation. *Water Research Centre*, p.7-56, apr.
- ZABEL, T.F.; HYDE, R.A . (1976). *Factors influencing dissolved air flotation as applied to water clarification*. Presented at Water Research Cenetr Conference on flotation for Water and Waste Treatment. Henley, England, paper 8, p.180-218.

ZIRSCHKY, J.; CARLSON, L. (1984). Overland flow for iron removal from potable water. In: *Journal AWWA. Research & Technology*, p.80-83, jan.

ANEXOS

ANEXO 1

**BATERIA DE ENSAIOS REALIZADOS VISANDO OBTENÇÃO DE
PROCEDIMENTO DE COMPLEXAÇÃO DO FERRO COM O ÁCIDO HÚMICO
COMERCIAL DA MARCA ALDRICH**

1ºensaio

Ensaio de complexação do Fe com matéria orgânica (ácido húmico ALDRICH)

ENSAIOS PRELIMINARES Fe inicial 15 mg/l
data ensaio 03/09/1999
pH poço 6,00

Amostra	pH1	ácido húmico	tempo	Fe medido*
A	5,50	1,4 mg/l	1min.	15 mg/l
B	6,04	1,4 mg/l	5min.	15mg/l
C	6,48	1,4 mg/l	10min.	15mg/l
D	6,97	1,4 mg/l	20min.	15mg/l
E	7,62	1,4 mg/l	30min.	15mg/l
F	8,40	1,4 mg/l	60min.	15mg/l

* as amostras não digeridas antes da determinação Fe

2ºensaio

Ensaio de complexação do Fe com matéria orgânica (ácido húmico ALDRICH)

Fe inicial 15 mg/l
 pH poço 5,90
 data ensaio 09/09/1999

Amostra	Ácido húmico mg/l	pH1 corrigido	pH2 final	Fe medido* (mg/L) em 10/09/1999
A	1,40	4,89	5,36	15,00
B	1,40	7,60	6,58	6,90
C	1,40	8,30	6,65	8,67
D	1,40	9,49	6,88	12,00
E	3,90	4,89	5,36	15,00
F	3,90	7,60	6,58	13,00
G	3,90	8,30	6,65	13,00
H	3,90	9,49	6,88	12,00

* as amostras não digeridas antes da determinação Fe

3ºensaio

Ensaio de complexação do Fe com matéria orgânica (ácido húmico ALDRICH)

PROCEDIMENTO

- 1º correção do pH (água do poço)
- 2º acrescentar ácido húmico
- 3º acrescentar 15mg/l Fe
- 4º diminuir rpm~150 (15min.)
- 5º medir novamente pH
- 6º medir Fe

solução ácido húmico 0,1%
acrescer 1,4 mg/l p/ cor ~22uC

*cor=39uC

Ensaio:

Feinicial = 15mg/l

Ensaio nº	data ensaio	temperatura	pH poço	pH1 corrigido	pH2 final ensaio	Fe final (mg/l)* medido 17/09/1999
1	15/09/1999	22,5°C	6,25	5,5	6	13,35
2	15/09/1999	22,5°C	6,25	6,08	6,36	11,8
3	15/09/1999	22,5°C	6,25	6,52	6,52	12,1
4	15/09/1999	22,5°C	6,25	6,91	6,63	12,35
5	15/09/1999	22,5°C	6,25	7,66	6,64	12,5
6	15/09/1999	22,5°C	6,25	8,76	6,77	12,55
7	16/09/1999	19,0°C	6,32	5,4	5,97	13,2
8	16/09/1999	19,0°C	6,32	6,08	6,39	13,2
*9	16/09/1999	19,0°C	6,32	6,51	6,61	13
10	16/09/1999	19,0°C	6,32	7,08	6,62	11,8
11	16/09/1999	19,0°C	6,32	7,46	6,75	11,7
12	16/09/1999	19,0°C	6,32	8,36	6,78	12,1

* determinações realizadas sem a digestão química

OBS1: Amostras 1,2,3,4,7,8,9 (clarificadas)

Amostras 5,6,10,11,12 (amareladas)

OBS2: Todas apresentaram flocos sedimentados

CORREÇÃO DO pH

baixar com HCl

subir com NaOH (1N)

DE	PARA	acrescer (ml)
6,32	5,4	6,5
6,32	6,08	3
6,25	5,5	6
6,25	6,08	1,5
6,32	6,51	0,1
6,25	6,34	0,1
6,52	6,91	1gota

4ºensaio

ENSAIOS DE COMPLEXAÇÃO COM FERRO METÁLICO DISSOLVIDO

Técnica de Solubilização do Fe metálico:

pesa-se 1g do Fe (pó)

dissolve-se em 20ml de ácido clorídrico na proporção 1:1

dilui-se em 1000ml de água destilada

1ml de solução contém 1mg de Fe⁺⁺

monitoramento: Digerir amostra e determinar Fe
Determinar Fe sem digerir amostra

OBS: FAZER DUPLICATA DE TODAS AS AMOSTRAS

Fe inicial ~3,0mg/l

Temperatura 18°C

Data ensaio 23/09/1999

Data análise

do Fe 24/09/1999

Amostra	pH poço	pH corrigido	pH após 2h c/ ác. hum.	pH final	Fe medido mg/l	OBS
1	6,35	5,28			2,9	amostras coleta das p/ conferir conc. inicial de Fe
2	6,35	5,28			2,94	
3	6,35	6,58			2,4	
4	6,35	6,58			2,42	
5	6,35	5,02	5,48	3,78	3,12/3,12	manteve-se inal- terada(visual/te)
6	6,35	5,02	5,48	3,78	3,10/3,05	
7	6,35	6,35	6,65	5,89	0,80/0,80	precipitou e re- moveu sub. hum
8	6,35	6,35	6,65	5,89	0,81/0,81	
9	6,6	5,02	5,48	3,78		p/ digerir
10	6,6	5,02	5,48	3,78		p/ digerir
11	6,6	6,35	6,65	5,89		p/ digerir
12	6,6	6,35	6,65	5,89		p/ digerir
13	6,6	6,6			n.d.	verificar conc.
14	6,6	6,6			n.d.	Fe poço

5ºensaio

Ensaio de complexação utilizando Fe metálico

Procedimento:

- 1º - coletou-se água do poço
- 2º - corrigiu-se o pH
- 3º - acrescentou-se solução de Fe metálico dissolvido
- 4º - coletou-se amostras sem ácido húmico
- 5º - deixou-se a solução descansar por 24 horas em pH menor 3,5
- 6º - acrescentou-se ácido húmico
- 7º - alterou-se o pH de um dos jarros para ~7,0 de modo a favorecer a oxidação do Fe⁺⁺ para Fe⁺⁺⁺
- 8º - posteriormente abaixou-se o pH para 1,8 nos dois jarros
- 9º - coletou-se as amostras

Resultados:

pH poço 6,19

T 24°C

início ensaio 27/09/1999

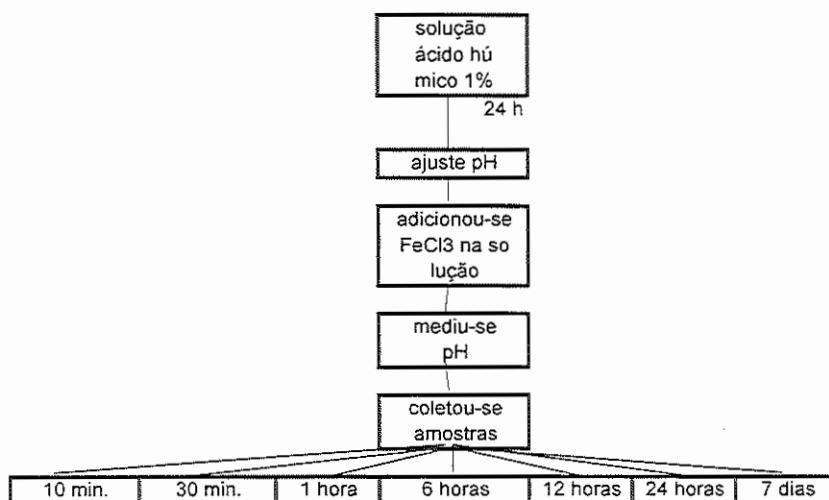
Amostras	pH corrigido	Data coleta	Fe medido mg/l	OBS
A1	6,93	27/Set	6,3	branco
A2	6,93	27/Set	6,2	branco
A3	1,85	28/Set	5,66	
A4	1,85	28/Set	5,56	
A5	1,85	29/Set	6,1	
A6	1,85	29/Set	6,24	
A7	1,81	01/Out	6,22	
A8	1,81	01/Out	6,45	
B1	3,74	27/Set	6,77	branco
B2	3,74	27/Set	6,64	branco
B3	1,82	28/Set	6,83	
B4	1,82	28/Set	7,05	
B5	1,82	29/Set	6,93	
B6	1,82	29/Set	6,93	
B7	1,81	01/Out	6,91	
B8	1,81	01/Out	7,13	

6ºensaio

ensaios de complexação do Fe com substâncias húmicas utilizando FeCl₃

Procedimento:

- 1º - Preparou-se uma solução de 1% (10g/l) de ácido húmico com água destilada
- 2º - Deixou a solução descansar por 24 horas
- 3º - Mediu-se o pH e posteriormente ajustou-o para pH 2
- 4º - Preparou-se uma solução de cloreto férrico concentrada
- 5º - Adicionou-se 5ml da solução de cloreto férrico de modo a obter uma concentração de 320 mg/l na solução contendo ácido húmico
- 6º - coletou-se amostras em tempos diferentes de modo a verificar a complexação de metal



Resultados:

início ensaio 30/09/99

Fe inicial 320 mg/l

Amostras	Tempo de coleta	Fe medido mg/l
A1	10 min.	320
A2	10 min.	290
B1	30 min.	300
B2	30 min.	300
C1	1 hora	290
C2	1 hora	300
D1	6 horas	290
D2	6 horas	310
E1	12 horas	290
E2	12 horas	270
F1	24 horas	290
F2	24 horas	300
G1	7 dias	300
G2	7 dias	290

OBS: como era de se esperar o pH abaixou após adição de cloreto férrico
pH final ensaio 1,88

Ensaio de complexação do Fe metálico e Mn com substância húmica

Procedimento:

Preparar solução de ácido húmico 1% (10g/l)

Deixar em repouso por 24 horas

Acrescer solução de 0,1 N de ácido clorídrico em um volume de solução igual ao da solução de ácido húmico

Deixar em repouso por mais 12 horas

Proceder a diálise da solução mergulhando pequenos volumes envoltos em papel celofane em um grande volume de água destilada

Trocar várias vezes o volume de água destilada afim de aumentar a velocidade do processo

Depois de 24 horas retirar a solução dialisada

Acrescer Fe⁺⁺ metálico (previamente dissolvido) e Mn deixando agitar a 30rpm por 1 hora

deixar descansar por mais 24 horas

Preparar água de estudo acrescentando 2ml da solução de ácido húmico (5mg/l)

Alterar o pH para ~9,0 de modo que o Fe passe de Fe⁺⁺ para Fe⁺⁺⁺

Deixar em agitação por cerca de 30 minutos

deixar descansar por mais 24 horas

coletar amostras

Separar o precipitado de ferro filtrando a amostra em papel 0,45 micrômetro

coletar amostras

fazer as determinações de ferro das amostras digeridas e não digeridas

Ensaio com a solução mãe

Resultados:

data do início do ensaio 22/10/99

Temperatura 20°C

pH da solução ~2,0

análises com a solução mãe

amostras	Fe total medido (mg/l)	Mn total medido (mg/l)	OBS
1	273	38,5	sem digerir
2	315	38,4	sem digerir
3	250	38	sem digerir
4	252	34,8	digeridas
5	360	42	digeridas
6	306	34,6	digeridas

Resultados:

data do início do ensaio 29/10/99

Temperatura 21°C

pH da solução alterou-se com NaOH para 7,5

análises com a solução mãe

amostras	Fe total medido (mg/l)	Mn total medido (mg/l)	OBS
7	230 / 257	41,5 / 42,5	sem digerir
8	257 / 276	42,5 / 42,0	sem digerir
9	249 / 262	40,8 / 39,8	sem digerir

OBS1: As barras separando os valores indicam que as leituras das amostras foram obtidas sem acidificar / acidificando de modo a observar a interferência neste procedimento de leitura

8ºensaio

Análise comparativa entre água preparada em laboratório e água bruta coletada na ETA Fonte Luminosa no município de Araraquara

Resultados:

data do início do ensaio 11/11/99

Temperatura 22°C

pH da solução mãe ~ 7,5

análises com a água preparada a partir da solução mãe

pH após diluição 7,13

pH corrigido 9,27

Água de laboratório

amostras	Fe total medido (mg/l)	Mn total medido (mg/l)	OBS
1	0,20 / 0,20	0,01 / 0,01	sem digerir
2	0,20 / 0,20	N.D / N.D	sem digerir
3	1,49	0,01	digeridas
4	1,35	0,01	digeridas
5	N.D / N.D	N.D / N.D	sem digerir
6	N.D / N.D	N.D / N.D	sem digerir
7	0,89	0,02	digeridas
8	0,56	N.D	digeridas

OBS: As barras separando os valores indicam que as leituras das amostras foram obtidas sem acidificar / acidificando de modo a observar a interferência neste procedimento de leitura

OBS1: As amostras de 1 a 4 foram analisadas a partir da coleta da água preparada, enquanto as amostras de 5 a 8 foram coletadas após filtração em papel 0,45 micrômetro

Resultados:

data do início do ensaio 11/11/99

Temperatura 22°C

análises com a água coletada em Araraquara

pH 7,18

pH corrigido 9,37

Água de Araraquara

amostras	Fe total medido (mg/l)	Mn total medido (mg/l)	OBS
9	1,40 / 1,30	0,01 / 0,01	sem digerir
10	1,38 / 1,30	0,01 / 0,01	sem digerir
11	2,36	0,01	digeridas
12	1,96	0,04	digeridas
13	0,10 / 0,08	N.D / N.D	sem digerir
14	0,10 / 0,07	N.D / N.D	sem digerir
15	1,21	N.D	digeridas
16	1,25	0,01	digeridas

OBS: As barras separando os valores indicam que as leituras das amostras foram obtidas

sem acidificar / acidificando de modo a observar a interferência neste procedimento de leitura

OBS1: As amostras de 9 a 12 foram analisadas a partir da coleta da água preparada, enquanto as amostras de 13 a 16 foram coletadas após filtração em papel 0,45 micrômetro

ANEXO 2

ENSAIOS PRELIMINARES DE OXIDAÇÃO (SEM A UTILIZAÇÃO DE AGENTE REDUTOR)

OXIDAÇÃO PRELIMINARES

ensaio 1

Fe TOTAL ~1,40 mg/l
 Mn TOTAL ~0,05 mg/l
 pH ensaio 7,43
 concentração ácido húmico 5mg/l
 Oxidante utilizado=Cloro
 Gradiente de dispersão de oxidante 800s-1
 Tempo de dispersão de oxidante 20 s
 Gradiente de agitação(tempo de reação) 60s-1

AMOSTRA	DOS. OX. (mg/l)	TEMPO OX. MIN	Fe (mg/l) D/ND	Mn(mg/l) D/ND	COR(uC)
1.1.5	0,45	5	0,98/ND	0,05/ND	20
1.1.10	0,45	10	0,64/ND	0,04/ND	19
1.1.15	0,45	15	0,34/ND	ND/ND	35
1.2.5	0,9	5	0,64/ND	0,01/ND	27
1.2.10	0,9	10	0,55/ND	ND/ND	16
1.2.15	0,9	15	0,22/ND	0,02/ND	21
1.3.5	1,8	5	0,51/ND	ND/ND	18
1.3.10	1,8	10	0,62/ND	0,03/ND	22
1.3.15	1,8	15	1,1/ND	0,03/ND	24
1.4.5	2,7	5	0,5/ND	ND/ND	18
1.4.10	2,7	10	0,45/ND	ND/ND	18
1.4.15	2,7	15	XX/ND	XX/ND	18

OXIDAÇÃO PRELIMINARES

ensaio 2

Fe TOTAL ~1,40 mg/l
 Mn TOTAL ~0,05 mg/l
 pH ensaio 7,99
 concentração ácido húmico 5mg/l
 Oxidante utilizado=Cloro
 Gradiente de dispersão de oxidante 800s-1
 Tempo de dispersão de oxidante 20 s
 Gradiente de agitação(tempo de reação) 60s-1

AMOSTRA	DOS. OX. (mg/l)	TEMPO OX. MIN.	Fe (mg/l) D/ND	Mn(mg/l) D/ND	COR(uC)
2.1.5	0,45	5	3,11/ND	0,03/ND	30
2.1.10	0,45	10	0,84/ND	0,02/ND	17
2.1.15	0,45	15	2,38/ND	0,01/0,01	21
2.2.5	0,9	5	0,31/ND	ND/ND	54
2.2.10	0,9	10	0,98/ND	0,02/ND	18
2.2.15	0,9	15	0,67/ND	ND/0,03	16
2.3.5	1,8	5	0,36/ND	ND/ND	26
2.3.10	1,8	10	0,48/ND	ND/ND	21
2.3.15	1,8	15	0,4/ND	0,01/ND	30
2.4.5	2,7	5	0,52/ND	ND/0,03	25
2.4.10	2,7	10	XX/ND	XX/0,03	28
2.4.15	2,7	15	0,5/ND	0,01/0,03	26

OXIDAÇÃO PRELIMINARES

ensaio 3

Fe TOTAL ~1,40 mg/l
 Mn TOTAL ~0,05 mg/l
 pH ensaio 8,48
 concentração ácido húmico 5mg/l
 Oxidante utilizado=Cloro
 Gradiente de dispersão de oxidante 800s-1
 Tempo de dispersão de oxidante 20 s
 Gradiente de agitação(tempo de reação) 60s-1

AMOSTRA	DOS. OX. (mg/l)	TEMPO OX. MIN.	Fe (mg/l) D/ND	Mn(mg/l) D/ND	COR(uC)
3.1.5	0,45	5	1,52/ND	0,02/ND	32
3.1.10	0,45	10	0,55/ND	0,04/ND	23
3.1.15	0,45	15	0,58/ND	ND/ND	21
3.2.5	0,9	5	0,57/ND	0,01/ND	17
3.2.10	0,9	10	0,63/ND	ND/ND	23
3.2.15	0,9	15	0,7/ND	0,03/ND	17
3.3.5	1,8	5	1,07/ND	ND/0,01	25
3.3.10	1,8	10	1,09/ND	ND/ND	21
3.3.15	1,8	15	0,97/ND	0,02/ND	25
3.4.5	2,7	5	0,64/ND	ND/ND	26
3.4.10	2,7	10	0,55/ND	ND/ND	20
3.4.15	2,7	15	0,47/ND	ND/ND	30