

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

ESTUDOS DE TRATABILIDADE DAS ÁGUAS DO RIO PARAÍBA DO SUL QUE ABASTECEM O MUNICÍPIO DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS/SP

Talita Natália Ferrari¹
*Marcelo De Julio¹
Tatiane Sakamoto De Julio²
Wilson Cabral de Sousa Júnior¹

*WATER TREATABILITY STUDIES OF PARAIBA DO SUL
RIVER WHICH SUPPLY SÃO JOSÉ DOS CAMPOS/SP CITY*

Recibido el 6 de abril de 2012; Aceptado el 23 de mayo de 2012

Abstract

This paper presents the results of a study on the behavior of two coagulants, aluminium sulfate and Fenton's reagent, on the water treatment in a medium sized city in Sao Paulo State, Brazil. The water sample was collected in two different seasonal periods: wet and dry. It was varied dosages and their respective coagulation pH values and the coagulation diagrams were established, in order to choose the most appropriate pair of values 'coagulant dosage versus coagulation pH' taking into account the turbidity removal. The results shown that the Fenton's reagent was more efficient in removing turbidity, during the analysis of the diagrams and after the addition of cationic polymer and filtration, and indeed, it has provided lower concentrations of trihalomethanes at the end of treatment. However, with aluminium sulfate all measured parameters were below the Brazilian drinking water standard. The comparison has pointed out that either aluminium sulfate or Fenton's reagent can be used to treat the water samples from Paraiba do Sul river.

Key Words: Coagulation diagrams, Fenton's reagent, THM, treatability studies.

¹ Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Divisão de Engenharia Civil, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA).

² Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Taubaté (UNITAU).

*Autor correspondente: CTA – ITA – IEI – Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 - Vila das Acácias - São José dos Campos – SP – CEP 12.228-900 – Brasil. Email: dejulio@ita.br

Resumo

Este artigo apresenta os resultados de um estudo comparativo do comportamento de dois coagulantes, o sulfato de alumínio e o reagente de Fenton, no tratamento da água de abastecimento de um município de médio porte no estado de São Paulo, Brasil. As amostras de água foram coletadas em dois períodos sazonalmente distintos: o período seco e o chuvoso. Para a análise, foram variadas as dosagens e respectivos valores do pH de coagulação e elaborados os diagramas de coagulação que auxiliaram na escolha do par de valores 'dosagem de coagulante versus pH de coagulação' levando-se em consideração a remoção de turbidez da água. O reagente de Fenton durante o processo de análise dos diagramas se mostrou mais eficiente na remoção de turbidez, bem como após a adição de polímero catiônico e filtração, além de apresentar menores concentrações de trihalometanos na água final. Contudo, com o sulfato de alumínio todos os parâmetros medidos se encontraram abaixo do estabelecido pelo padrão de potabilidade brasileiro. Assim, para as águas estudadas, os resultados indicam que tanto o sulfato de alumínio como o reagente de Fenton podem ser empregados para o tratamento em ciclo completo da água oriunda do rio Paraíba do Sul.

Palavras-chave: Diagramas de coagulação, estudos de tratabilidade, reagente de Fenton, THM.

Introdução

As águas destinadas ao abastecimento humano devem passar por tratamentos específicos, para que se enquadrem no padrão de potabilidade atualmente vigente no Brasil (Portaria nº 2914/2011). De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), as tecnologias de tratamento de água podem ser resumidas em dois grupos: sem coagulação química e com coagulação química. Dentre as principais alternativas de tratamento de água, podem ser citadas a filtração em múltiplas etapas (FiME), filtração direta ascendente (FA), filtração direta descendente (FD) com ou sem pré-floculação, dupla filtração (DF), floto-filtração e tratamento em ciclo completo. A FiME é um exemplo de tecnologia de tratamento sem coagulação química e as demais com coagulação química. A qualidade da água bruta deve ser o fator decisivo na escolha da tecnologia de tratamento e cada uma implica em diferentes custos de produção.

A FiME, por empregar reduzidas taxas de filtração, requer grandes áreas para sua implantação, o que geralmente restringe seu uso para pequenas vazões. Além disto, o fato de demandar água bruta de melhor qualidade reduz ainda mais as opções de aplicabilidade desta tecnologia, principalmente em função da intensificação da degradação dos mananciais, devido, principalmente, à industrialização e ao crescimento populacional nos centros urbanos. Desta forma, as tecnologias de tratamento que empregam a coagulação química são as mais utilizadas. Dentre estas, as tecnologias de filtração direta (FA, FD e DF) demandam menores áreas em planta em relação ao tratamento em ciclo completo (por dispensarem o uso de decantadores e floculadores; exceto a FD que pode requer pré-floculação) e por empregarem o mecanismo de coagulação de adsorção e neutralização de cargas, também requerem menores dosagens de coagulante, o que traz outra grande vantagem propiciando menor geração de lodo. Contudo, também requerem água de melhor qualidade em relação ao tratamento em ciclo completo. A floto-filtração, por apresentar maior índice de mecanização (como desumidificadores, compressores, bomba de recirculação e câmara de saturação), geralmente

conduz a maiores custos de produção, sendo em geral recomendada para águas contendo grandes concentrações de algas e substâncias húmicas, em virtude dos flocos formados nestas condições possuírem menor massa específica.

Diante do exposto, dentre as diferentes tecnologias de tratamento empregadas na potabilização da água, o tratamento em ciclo completo, composto por coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção, é a tecnologia mais empregada no Brasil. As impurezas presentes na água, como partículas coloidais, substâncias húmicas e organismos em geral, apresentam carga superficial negativa, devendo ser desestabilizadas, o que geralmente é feito com a adição de um sal de ferro ou alumínio (coagulante), que por meio das espécies hidrolisadas formadas podem adsorver na superfície das impurezas neutralizando-as (adsorção e neutralização de cargas), propiciando a remoção por uma das tecnologias de filtração direta. Com a dosagem em excesso de coagulante e dependendo das características da água, pode ocorrer a formação de um hidróxido metálico (se empregados sais de alumínio ou ferro) que envolve as impurezas, conduzindo a formação de flocos de maiores dimensões e massa específica (em relação à adsorção e neutralização de cargas), os quais podem ser facilmente removidos por sedimentação (seguida de filtração), caracterizando o mecanismo de coagulação por varredura (Duan e Gregory, 2003), indicado para o tratamento em ciclo completo.

No tratamento, a coagulação química é uma das primeiras etapas pelas quais a água passa. Assim, o bom funcionamento desta etapa está diretamente relacionado ao sucesso das etapas posteriores, sendo, de extrema importância para o tratamento da água (Arboleda Valencia, 2000; Di Bernardo e Dantas, 2005; Edzwald, 2011). Para que se atinja o desempenho esperado na etapa de coagulação, é necessária a correta seleção do coagulante e sua dosagem, bem como do pH apropriado para sua utilização. Para isso, são realizados estudos de tratabilidade em laboratório, nos quais se utiliza a água bruta que se pretende tratar, diferentes tipos e dosagens de coagulantes, alcalinizantes, acidificantes, polímeros, pré-oxidantes, dentre outros produtos (Qasim *et al.*, 2000; Di Bernardo *et al.*, 2011).

Os resultados da variação das dosagens de coagulante em ampla faixa de pH, podem ser utilizados na elaboração de diagramas de coagulação, a partir dos quais diferentes curvas de isoefficiência são geradas, de acordo com o parâmetro de controle a ser estudado, como por exemplo, a turbidez remanescente. Assim, os diagramas auxiliam na escolha do mais apropriado coagulante e suas dosagens para a água em estudo e para o período em que foi coletada.

Desta forma, foram realizados estudos de tratabilidade com a água que abastece o município de São José dos Campos (SJC), Estado de São Paulo, Brasil, e buscou-se simular o tratamento de água em bancada, sendo adotadas as etapas de tratamento atualmente utilizadas na estação de tratamento de água (ETA) de SJC, que emprega a tecnologia de tratamento em ciclo completo, tendo o sulfato de alumínio como coagulante, sendo realizada também a pré-oxidação com cloro gasoso e a adição de polímero catiônico como auxiliar de floculação.

Portanto, este trabalho teve como objetivo geral realizar estudos de tratabilidade com a água bruta afluenta à ETA de SJC, coletada em dois períodos distintos, empregando como coagulantes, o sulfato de alumínio e o reagente de Fenton. Por meio da variação das dosagens dos coagulantes e seus respectivos valores de pH de coagulação, foram elaborados diagramas de coagulação para a velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min. Por meio destes diagramas, selecionaram-se pares de valores nos quais foram verificados os resultados mais satisfatórios para a remoção de turbidez da água e que, posteriormente, foram utilizados em ensaios para selecionar as dosagens mais apropriadas de hipoclorito de sódio (pré-oxidante; apenas para o sulfato de alumínio) e polímero catiônico. Por fim, para simular o tratamento em ciclo completo, foram acrescentadas as etapas de filtração e desinfecção, para avaliar principalmente a formação de trihalometanos (THMs) na água final.

Material e métodos

As águas empregadas no estudo são provenientes do Rio Paraíba do Sul (23°11'21,28830" S e 45°55'10,42670" W), coletadas nos dias 01 de fevereiro e 04 de julho de 2011 e correspondem a águas com características distintas, sendo a primeira característica de um período chuvoso (Água Tipo 1) e a segunda de um período de estiagem (Água Tipo 2). A coleta foi realizada nas dependências da ETA do município de SJC, operada pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), antes da adição dos produtos químicos utilizados no tratamento da água.

Neste trabalho foram empregados dois coagulantes, o reagente de Fenton (cloreto ferroso marca Bauminas, teor de Fe_2O_3 de 18,99%; peróxido de hidrogênio marca Manchester Chemical 27,5%) e o sulfato de alumínio isento de ferro (o mesmo empregado na ETA de SJC no período do estudo; marca Cimil com teor de Al_2O_3 de 8,84% para a Água Tipo 1 e 8,55% para a Água Tipo 2, marca Suall).

Os estudos de tratabilidade foram realizados em equipamento jar test (Nova Ética), sendo as soluções utilizadas preparadas com concentração de 4 g/L para o cloreto ferroso e sulfato de alumínio, 0,1 M para o peróxido de hidrogênio e 0,1 N para o ácido sulfúrico (FMaia Gold 96%) e hidróxido de sódio em escamas (IQBC Produtos Químicos). Em todos os ensaios fixou-se a temperatura da água em $25 \pm 1^\circ\text{C}$, sendo a água em estudo caracterizada nos laboratórios da SABESP de SJC de acordo com Eaton *et al.* (2005).

A utilização do reagente de Fenton seguiu a metodologia proposta por De Julio *et al.* (2005; 2006), onde inicia-se dosando a solução de H_2SO_4 na água bruta sob constante agitação para que o pH baixe até a faixa entre 3,5 e 4,0. Passados 30 segundos adicionam-se ao mesmo tempo o cloreto ferroso e o peróxido de hidrogênio, iniciando assim a fase oxidativa. Para a medição do pH de oxidação foram coletadas amostras de água poucos segundos após o início da fase oxidativa e, passados 1 minuto e 30 segundos de mistura, adicionou-se a solução de NaOH,

momento este em que se inicia a mistura rápida. Imediatamente após a mistura rápida (10 s), coletou-se novas amostras de água para medição do pH de coagulação. Foi utilizado o mesmo gradiente de velocidade médio para as fases de oxidação e coagulação (1000 s^{-1}). Os demais parâmetros físicos utilizados nos ensaios encontram-se na Tabela 1.

Já para a utilização do sulfato de alumínio, adotou-se a metodologia proposta por Di Bernardo *et al.* (2011), onde inicialmente adiciona-se o ácido ou a base em agitação de 125 s^{-1} (100 rpm) por 30 segundos. Em seguida, dosa-se o coagulante e inicia-se a mistura rápida (10 s), com agitação de 1000 s^{-1} (420 rpm). Terminada a mistura rápida coletam-se amostras dos jarros para a medição do pH de coagulação. Para as etapas de floculação e decantação, seguiram-se os valores apresentados na Tabela 1. Foram coletados dados para cor aparente e para as velocidades de sedimentação de 3,0 e 0,5 cm/min, contudo, devido à restrição do número de páginas, estes não serão apresentados.

Tabela 1. Parâmetros adotados para a construção dos diagramas de coagulação

Parâmetro	Valor
Tempo de mistura rápida (T_{mr})	10 s
Gradiente de velocidade médio de mistura rápida (G_{mr})	1000 s^{-1}
Tempo de floculação (T_f)	20 min
Gradiente de velocidade médio de floculação (G_f)	30 s^{-1}
Velocidades de sedimentação (V_s)	$V_s = 1,5 \text{ cm/min}$

Os diagramas de coagulação, inicialmente propostos por Amirtharajah e Mills (1982) e intensamente empregados por Di Bernardo e Dantas (2005), foram construídos como conjuntos, onde as linhas delimitam a região que possuem valores de turbidez menor ou igual à indicada pela curva. De posse dos diagramas de coagulação, foram selecionados dois pares de valores para cada coagulante e por tipo de água, correspondendo cada um, a uma dosagem de coagulante e seu pH de coagulação. Nos diagramas de coagulação a notação PS significa ponto selecionado.

Com os diagramas de coagulação finalizados foram realizados ensaios por tentativa para selecionar a dosagem inicial de hipoclorito de sódio (marca Carbocloro 12%), para se obter concentração de 0,8 mg/L de cloro residual na água decantada, valor este praticado na ETA de SJC. Para se medir a concentração de cloro residual foi utilizada a titulometria volumétrica. O hipoclorito de sódio, preparado com 0,72 g NaClO/L, foi dosado apenas para o sulfato de alumínio, pois o reagente de Fenton também realiza uma etapa oxidativa. O gradiente de velocidade da etapa de pré-oxidação com o hipoclorito de sódio foi de 125 s^{-1} (100 rpm), mantido por 15 s antes do início da coagulação.

Foram testadas a adição (0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mg/L) de uma solução de polímero catiônico (Poliacrilamida marca FLOERGER, mesmo empregado na ETA de SJC), preparada com concentração de 0,5 g/L, utilizada como auxiliar de floculação. Os ensaios realizados com a adição de polímero para o sulfato de alumínio foram feitos com a dosagem de cloro antes da mistura rápida, conforme procedimento da ETA de SJC.

Encerradas as determinações das dosagens de coagulantes, acidificante, alcalinizante, cloro e polímero, foi selecionada uma combinação de dosagens de produtos químicos para cada coagulante e realizados os ensaios para seleção dos gradientes de velocidade médios e tempos de mistura rápida e floculação, além de testadas diferentes velocidades de sedimentação, resultados apresentados no trabalho de Ferrari *et al.* (2011).

Com os parâmetros selecionados foram realizados ensaios simulando o tratamento em ciclo completo, onde a água decantada foi filtrada em areia (escala de bancada) e desinfetada, sendo que amostras da água final foram analisadas medindo-se cor aparente (Espectrofotômetro, HACH DR 2500), turbidez (Turbidímetro HACH 2100P), concentrações de ferro total e alumínio total (espectrofotômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente/ICP OES, modelo Optima 5300DV, do fabricante PerkinElmer, SMEWW-3120 B) e trihalometanos –THM (Extração Líquido/Líquido, cromatografia gasosa com captura de elétrons/CG ECD, SMEWW-6232 B; modelo GC – 14B, marca Shimadzu, com limite de detecção de 0,001 mg/L). Para a realização das análises de THM, a água desinfetada foi armazenada em frascos plásticos de 1 L e mantida em local fechado sem a presença de luz. Após 30 min de armazenamento foram coletadas amostras de água, sendo estas armazenadas em frascos de vidro (10 mL) contendo ácido ascórbico em local refrigerado. O mesmo procedimento foi repetido passadas 8 h da adição do hipoclorito, por ser este o tempo médio de distribuição da água tratada nos pontos mais distantes da rede em SJC.

Resultados e discussão

Tabela 2. Parâmetros analisados nas águas brutas Tipo 1 e Tipo 2

Parâmetro	Água Tipo 1	Água Tipo 2
Turbidez (NTU)	102	20
Cor Aparente (uH)	846	226
pH	6,9	6,43
Alumínio Total (mg/L)	0,11	< 0,05
Ferro Total (mg/L)	2,16	0,65
Temperatura (°C)	25,8	17,0
THM (mg/L)	< 0,001	0,005
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	59	15
Sólidos Dissolvidas Totais (mg/L)	106	87
Sólidos Totais (mg/L)	165	102

As águas brutas Tipo 1 e 2, logo após a coleta foram caracterizadas (Tabela 2). Em seguida deu-se início aos estudos de tratabilidade para a elaboração dos diagramas de coagulação na $V_s=1,5$ cm/min.

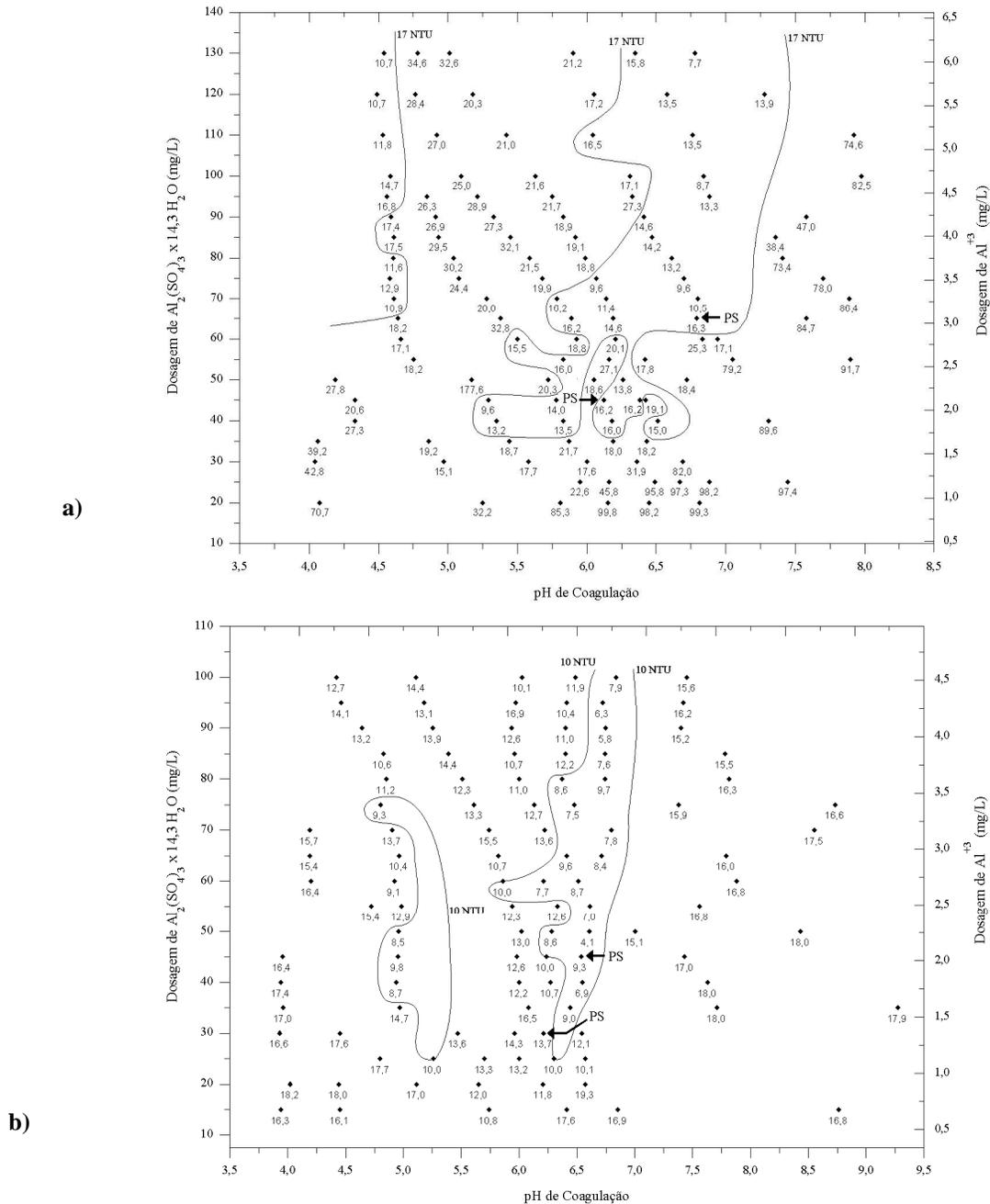


Figura 1. Diagramas de coagulação contendo as curvas de mesma turbidez remanescente (NTU) em função da doseagem de Sulfato de Alumínio x pH de coagulação ($V_s = 1,5$ cm/min). a) Água Tipo 1. b) Água Tipo 2

Observa-se na Figura 1(a), Água Tipo 1, curvas de isoeffiência com valores de turbidez remanescente abaixo de 17 NTU, sendo que a menor turbidez medida (7,7 NTU) corresponde a dosagem de sulfato de alumínio de 130 mg/L (6,09 mg Al^{+3} /L) e pH de coagulação de 6,78, com adição de 24 mg NaOH/L. Pode-se dizer que esta alta dosagem de coagulante não é racional para a rotina operacional de uma ETA, tanto pelo alto custo de produção, devido à elevada dosagem de coagulante e alcalinizante requerida no tratamento, quanto à elevada produção de lodo. Já para a Figura 1(b), Água Tipo 2, observa-se valores de turbidez remanescente abaixo de 10 NTU, com destaque para a dosagem de coagulante de 50 mg/L (2,26 mg Al^{+3} /L) e pH de coagulação de 6,60, que resultou em turbidez remanescente de 4,1 NTU, com a adição de 9 mg NaOH/L.

Para a Água Tipo 1, o primeiro par de valores selecionado corresponde à dosagem de coagulante de 45 mg/L (2,1 mg Al^{+3} /L) e pH de coagulação de 6,12. Este ponto está relacionado à menor dosagem de coagulante, na qual se obteve o menor valor de turbidez remanescente, sem a adição de alcalinizante ou acidificante. Esse mesmo critério de seleção foi utilizado na escolha de um dos pares de valores da Água Tipo 2 (ambos na Figura 1), sendo selecionada a dosagem de coagulante de 30 mg/L (1,35 mg Al^{+3} /L) e pH de coagulação de 6,21.

O segundo par de valores selecionado levou em consideração os resultados obtidos com a velocidade de sedimentação de 0,5 cm/min. Para a Água Tipo 1, o par de valores selecionado corresponde à menor dosagem de coagulante em que se obteve turbidez remanescente abaixo de 4 NTU, em pH semelhante ao da água bruta (6,8). Isto foi obtido com dosagem de 65 mg/L (3,04 mg Al^{+3} /L) em pH de 6,79, com adição de 12 mg/L de alcalinizante, resultando em turbidez de 3,7 NTU. Já para a Água Tipo 2, o segundo par de valores selecionado, corresponde à menor dosagem de coagulante em que se obteve turbidez remanescente abaixo de 2 NTU (curva de isoeffiência para $V_s = 0,5$ cm/min), ou seja, dosagem de coagulante de 45 mg/L (1,81 mg Al^{+3} /L), pH de coagulação de 6,53, com a adição de 9 mg NaOH/L.

Observa-se na Figura 2(a), diagrama elaborado com o uso do reagente de Fenton, que a menor turbidez remanescente obtida para a Água Tipo 1 foi de 5,3 NTU. Já para a Água Tipo 2, Figura 2(b), o menor valor de turbidez medido foi de 1,2 NTU, com menor dosagem de produtos químicos, evidenciando as diferenças na tratabilidade das duas águas. Fato similar foi observado para o sulfato de alumínio (Figura 1).

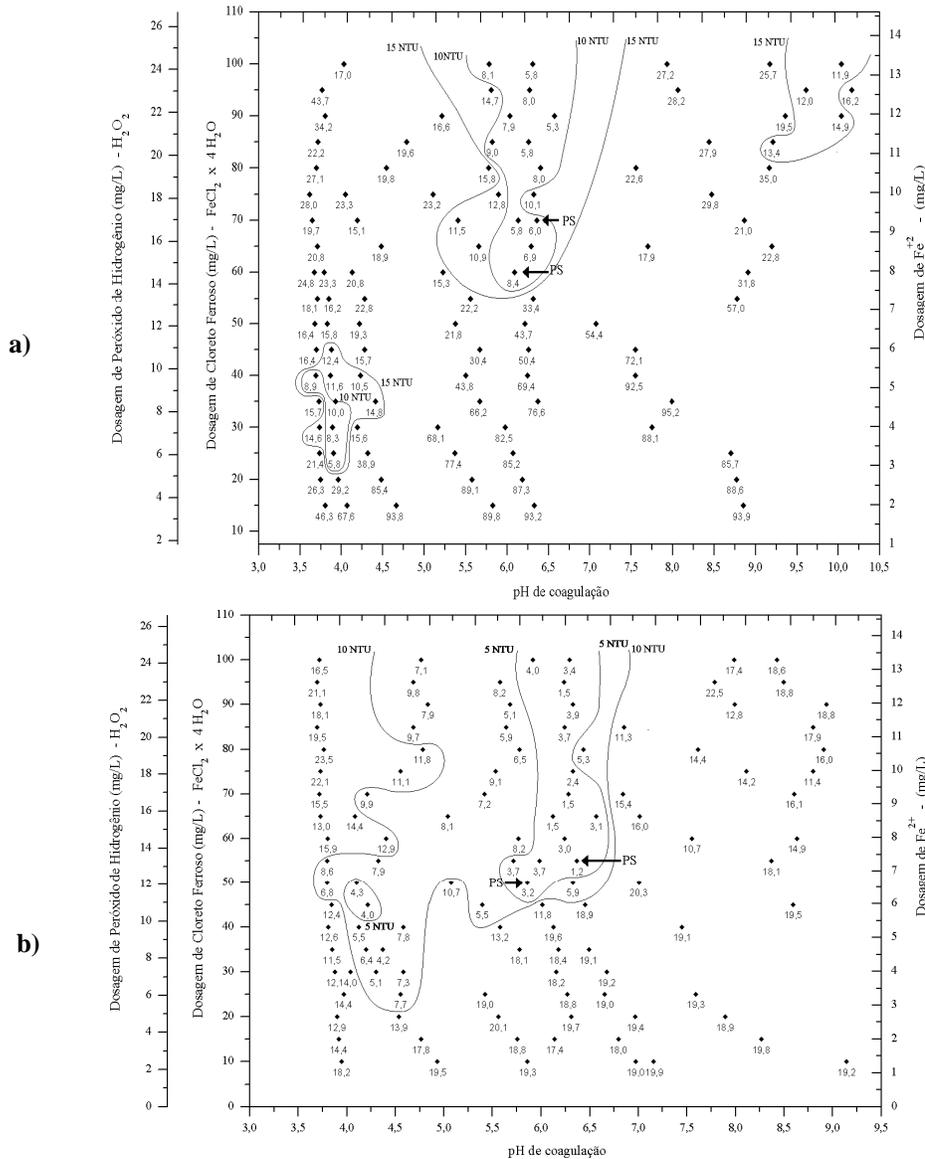


Figura 2. Diagramas de coagulação contendo as curvas de mesma turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de reagente de Fenton x pH de coagulação ($V_s = 1,5$ cm/min). a) Água Tipo 1. b) Água Tipo 2

Com a utilização do reagente de Fenton na Água Tipo 1, Figura 2(a), o primeiro ponto selecionado apresenta dosagem de 60 mg/L de cloreto ferroso (7,97 mg Fe^{+2} /L) e 14,6 mg H_2O_2 /L, 10 mg H_2SO_4 /L para acidificação do meio e ocorrência da fase oxidativa (pH 3,69) e 20 mg NaOH/L para propiciar a ocorrência da coagulação (pH 6,09). O segundo ponto selecionado da Figura 2 a) apresenta dosagem de 70 mg/L de cloreto ferroso (9,29 mg Fe^{+2} /L) e 17,0 mg H_2O_2 /L, sendo adicionado 9 mg H_2SO_4 /L, pH de oxidação de 3,66 e 22 mg NaOH/L, pH de coagulação de 6,35. Para o primeiro ponto selecionado adotou-se como critério a menor

dosagem de coagulante em que se obteve turbidez abaixo de 10 NTU, enquanto o segundo ponto selecionado do reagente de Fenton para a Água Tipo 1 corresponde ao menor valor de turbidez remanescente medido (2,47 NTU, observado para a $V_s = 0,5$ cm/min).

Já para a Água Tipo 2, Figura 2(b), os pontos selecionados correspondem à menor dosagem de coagulante em que se obteve turbidez abaixo de 5,0 NTU em pH próximo à 6, ou seja, 50 mg/L de cloreto ferroso (6,64 mg Fe^{+2}/L), 12,1 mg H_2O_2/L , com a adição de 12 mg H_2SO_4/L (pH de oxidação de 3,82) e 9 mg NaOH/L (pH de coagulação de 5,86), e ao menor valor de turbidez medido (1,2 NTU) para a $V_s=1,5$ cm/min, 55 mg/L de cloreto ferroso (7,31 mg Fe^{+2}/L), 13,3 mg H_2O_2/L , 11 mg H_2SO_4/L e NaOH/L, para um pH de oxidação de 3,81 e de coagulação de 6,36.

Observa-se nos diagramas de coagulação (Figuras 1 e 2), a formação de duas regiões com eficiências de remoção de turbidez semelhantes, o que pode ser explicado por clássicas interpretações científicas, que mencionam a existência de dois mecanismos de coagulação predominantes envolvendo íons metálicos, o de 'adsorção e neutralização de cargas' e o da 'varredura'. O primeiro mecanismo ocorre em valores de pH mais baixos, com o coagulante apresentando-se em sua forma catiônica, e o segundo mecanismo em valores de pH mais elevados e maiores dosagens de coagulante, o qual precipita como hidróxido metálico (Duan e Gregory, 2003). Dependendo da natureza da água e das propriedades dos colóides, o desempenho da coagulação poderá variar consideravelmente. Portanto, assume-se que o mecanismo de coagulação de adsorção e neutralização de cargas foi predominante na primeira região formada nos diagramas, ao passo que na segunda região o mecanismo da varredura predominou.

Verifica-se nas Figuras 1 e 2 que a Água Tipo 1 requereu maiores dosagens de coagulante, devido principalmente às características iniciais da água bruta (típica de período chuvoso), que, conforme a Tabela 2, apresentou maiores valores de turbidez, cor aparente e sólidos (se comparado aos valores obtidos com a Água Tipo 2), o que acarretou em um maior número de partículas para serem desestabilizadas no processo de coagulação. Pode-se dizer que a Água Tipo 2 (característica do período de estiagem), além de requerer menores dosagens de coagulante, proporcionar menores valores de turbidez na água decantada, também apresentaria a vantagem de gerar menores volumes de lodo. Possivelmente a Água Tipo 2 poderia ser tratada por filtração direta, proporcionando reduções adicionais na dosagem de coagulante (mecanismo de coagulação de adsorção e neutralização de cargas) e na geração de lodo, podendo a ETA ser flexível para atender à grande variação observada na qualidade da água ao longo do ano.

Ao analisar o tipo de coagulante, pode-se dizer que o reagente de Fenton, na etapa de elaboração dos diagramas, foi mais eficiente na remoção de turbidez da água em questão, nas condições nas quais os ensaios foram realizados.

Depois de selecionados os dois pares de valores para cada coagulante, dosou-se a solução de NaClO, antes da adição do coagulante (apenas para o sulfato de alumínio), com a finalidade de se promover uma etapa pré-oxidativa, buscando-se um residual de cloro na água decantada de 0,8 mg/L, conforme ocorre na ETA de SJC.

Em seguida, avaliou-se a influência do polímero como auxiliar de floculação na remoção de turbidez, sendo este dosado após 1/3 do início do tempo de floculação. Para o sulfato de alumínio, os ensaios com polímero ocorreram com a dosagem de cloro na etapa pré-oxidativa. Foi selecionada uma dosagem de polímero para cada coagulante e para cada tipo de água estudada (Tabela 3). O critério de seleção das dosagens de polímero foi a obtenção de turbidez na água decantada menor que 3 NTU (visando aumentar a duração das carreiras de filtração) e turbidez da água filtrada menor ou igual a 0,5 NTU, conforme padrão de potabilidade brasileiro (isto não foi alcançado apenas para a água Tipo 1 com o sulfato de alumínio, provavelmente por algum problema com a areia dos filtros, a qual foi substituída para os ensaios com a água Tipo 2). Buscou-se também empregar as menores dosagens de coagulantes (lembrando-se que para cada água de estudo foram selecionados dois pares de valores nos diagramas) e não selecionar as dosagens de polímero de 0,8 e 1,0 mg/L, pois estas proporcionaram excessiva sedimentação dos flocos na etapa de floculação.

Selecionadas as dosagens de coagulante, NaClO (como pré-oxidante; apenas para o sulfato de alumínio) e polímero foram realizados estudos para a seleção dos parâmetros de mistura rápida, floculação e decantação. Em seguida foram realizados ensaios simulando o tratamento em ciclo completo, sendo apresentadas as médias aritméticas dos resultados seguidas dos desvios padrão (Tabela 3), ou seja, valores obtidos de turbidez e cor aparente da água decantada e filtrada.

Observa-se na Tabela 3, que praticamente em todas as simulações do tratamento em ciclo completo, a turbidez remanescente média da água filtrada mostrou-se abaixo de 1,0 NTU, porém o novo padrão de potabilidade brasileiro, de dezembro de 2011 (Portaria nº 2914/2011), estabelece turbidez máxima de 0,5 NTU para água submetida à filtração rápida, destacando-se assim o reagente de Fenton, que para os dois tipos de águas estudadas apresentou turbidez média próxima a 0,5 NTU, conforme determina esta nova Portaria. É válido ressaltar que a menor turbidez obtida na água filtrada durante a realização dos ensaios em ciclo completo, 0,41 NTU (desvio padrão de 0,028), se deu com o uso do sulfato de alumínio na Água Tipo 2, adicionando-se apenas 0,2 mg/L de polímero, e que, possivelmente, ocorreu algum problema com a areia (dos filtros em escala de laboratório) para a Água Tipo 1, razão pela qual ela foi substituída para os ensaios com a Água Tipo 2. Quanto à cor aparente, os dois coagulantes estudados atenderam o padrão de potabilidade brasileiro, que estabelece 15 uH o valor máximo permitido na água final a ser distribuída, porém o sulfato de alumínio conduziu a menores valores, principalmente para a água Tipo 2.

Tabela 3. Resultados dos ensaios simulando o tratamento da água em ciclo completo

Coagulante	Água	Dosagem (mg/L)	Polímero (mg/L)	pH final	Turbidez (NTU)		Cor Aparente (uH)
					Decantada 1,5 cm/min	Filtrada	Filtrada
Sulfato de Alumínio	Tipo 1	45	0,6	6,53 ±0,005	3,10 ±0,402	1,44 ±0,012	11
	Tipo 2	30	0,2	6,86 ±0,036	1,078 ±0,163	0,41 ±0,028	1
Reagente de Fenton	Tipo 1	60	0,4	6,21 ±0,012	2,0 ±0,285	0,51 ±0,033	12
	Tipo 2	55	0,4	6,52 ±0,664	0,89 ±0,218	0,46 ±0,029	13

Após a etapa de filtração, foi adicionado o NaClO (como desinfetante) para os dois coagulantes, sendo medida a concentração de ferro total (reagente de Fenton), alumínio total (sulfato de alumínio) e as concentrações de THM para as águas coletadas 30 min e 8 h após a desinfecção, sendo os resultados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultado das análises realizadas na água final

Coagulante	Água	Dosagem (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Ácido (mg/L)	Base (mg/L)	Ferro Total (mg/L)	Alumínio Total (mg/L)	THM (mg/L)	
								30 min	8 h
Sulfato de Alumínio	Tipo 1	45	-	0	0	-	< 0,05	0,015	0,026
	Tipo 2	30	-	0	0	-	< 0,05	0,010	0,023
Reagente de Fenton	Tipo 1	60	14,6	14	15	0,36	-	0,007	0,009
	Tipo 2	55	13,3	13	11	0,335	-	0,005	0,010

Nota-se na Tabela 4, com relação ao parâmetro ferro total, que o reagente de Fenton apresentou valor máximo permitido (VMP) acima do estabelecido pelo padrão de potabilidade brasileiro (0,3 mg/L), diferentemente do que ocorre com a concentração do alumínio total, pois em todas as amostras ela se encontra bem abaixo do VMP (0,2 mg/L). Contudo, o novo padrão de potabilidade em vigência no Brasil (Portaria nº 2914/2011) permite concentração de ferro acima do VMP de 0,3 mg/L desde que o elemento ferro esteja complexado com produtos químicos comprovadamente de baixo risco à saúde, os VMPs dos demais parâmetros não sejam violados e a concentração de ferro não ultrapasse 2,4 mg/L. Desta forma, isto não se configura um empecilho ao emprego do reagente de Fenton para as águas em estudo.

Para os resultados das medições das concentrações de THM (Tabela 4), pode-se afirmar que todos se encontram abaixo do valor máximo permitido pela Portaria nº 2914/2011 para a água de consumo humano (0,1 mg/L), com destaque para o reagente de Fenton.

A estratégia para a seleção das dosagens dos produtos químicos foi realizada a partir da avaliação de uma variável por vez. Devido às interações entre as variáveis, este tipo de seleção não garante ter sido encontrada a melhor condição de operação para o processo. Um planejamento experimental do tipo fatorial e o emprego de superfícies de resposta poderiam conduzir a uma melhor aproximação da melhor condição de operação. Contudo, dependendo do tamanho da amostra, mesmo um planejamento experimental do tipo fatorial poderia não conduzir à melhor combinação de dosagens de produtos químicos. A metodologia empregada neste trabalho, proposta por Di Bernardo *et al.* (2011), vem sendo extensivamente empregada por pesquisadores, consultores e projetistas brasileiros há décadas, apresentando bons resultados na obtenção de condições apropriadas para o tratamento de diferentes tipos de água bruta em diferentes regiões do Brasil e mesmo de outros países. No entanto, salienta-se (independentemente da metodologia empregada nos estudos de tratabilidade) que a etapa de pré-operação da estação deve ser feita por técnicos qualificados, sendo o *start up* da ETA de suma importância para otimização e refinamentos na operação da ETA em escala real.

Conclusões e recomendações

Na etapa de elaboração dos diagramas de coagulação (água decantada) e nos ensaios do tratamento de água em ciclo completo (água decantada e filtrada), pode-se dizer que, em geral, a utilização do reagente de Fenton se mostrou mais eficiente na remoção de turbidez da água, além de proporcionar os menores valores de THM medidos nas águas finais.

O uso do sulfato de alumínio como coagulante para a Água Tipo 2 alcançou a menor turbidez média para esta etapa do estudo, 0,41 NTU na água filtrada, e, ao se analisar os resultados obtidos na água final, pode-se dizer que sua utilização se destacou com menores concentrações residuais de metais, ficando bem abaixo do valor máximo permitido para o alumínio, além de menores valores medidos de cor aparente.

Portanto, conclui-se que, para as águas em estudo, nas condições em que os ensaios foram realizados, tanto o sulfato de alumínio como o reagente de Fenton podem ser empregados para o tratamento em ciclo completo da água oriunda do rio Paraíba do Sul.

Agradecimentos. – À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) e à empresa Nova Ética.

Referências bibliográficas

- Amirtharajah, A., Mills, K.M. (1982) Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *Journal AWWA*, **74**(4), 200-216.
- Arboleda Valencia, J. (2000) *Teoría y práctica de la purificación del agua*. McGraw-Hill, Colômbia, acodal, 793 pp.

- Brasil. Ministério da saúde. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Disponível em: <http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_2914-11.pdf>. Acesso: 4 jan. 2012.
- De Julio, M., Di Bernardo, L., Neves, E.F.A. (2005) Remoção de substâncias húmicas de água por meio do reagente de Fenton e da flotação por ar dissolvido. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, ABES, Campo Grande.
- De Julio, M., Neves, E.F.A., Trofino, J. C., Di Bernardo, L. (2006) Emprego do reagente de fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **11**(3), 260-268.
- Di Bernardo, L., Dantas, A.D.B. (2005) *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2ª ed., 2 vol., Rima, São Carlos, 1565 pp.
- Di Bernardo, L., Dantas, A.D.B., Voltan, P.E.N. (2011) *Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. LDiBe, São Carlos, 453 pp.
- Duan, J., Gregory, J. (2003) Coagulation by hydrolysing metal salts. *Adv. Colloid interface Sci.*, 475-502.
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W., Greenberg, A.E. (ed.) (2005) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21ª ed. USA: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 1368 pp.
- Edzwald, J.K. (ed.) (2011) *Water quality & treatment – a handbook on drinking water*. 6ª ed. USA: American Water Works Association and McGraw-Hill, 1429 pp.
- Ferrari, T.N., De Julio, T.S., De Julio, M. (2011) Avaliação da influência dos parâmetros de mistura rápida, floculação e decantação no tratamento da água bruta afluyente à ETA do município de São José dos Campos/SP. In: *26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, ABES, Porto Alegre.
- Qasim, S.R., Motley, E.M., Zhu, G. (2000) *Water works engineering: planning, design & operation*. Prentice Hall PTR, 844 pp.