

I-321 - DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA COMO FERRAMENTAS COMPLEMENTARES PARA OTIMIZAÇÃO DA COAGULAÇÃO – ESTUDO COM ÁGUA COM TURBIDEZ ELEVADA E COAGULAÇÃO COM SULFATO DE ALUMÍNIO

Bruno Moreno Ramos da Silva⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental (UFV), Mestrando em Engenharia Civil (UFV)

Gabriela Vieira Capobiango⁽²⁾

Engenheira Ambiental (UFV), Mestranda em Engenharia Civil (UFV)

Rafael Kopschtiz Xavier Bastos⁽³⁾

Engenheiro Civil (UFJF), Especialização em Engenharia de Saúde Pública (ENSP/FIOCRUZ), PhD em Engenharia Sanitária (University of Leeds, UK), Professor Adjunto - Departamento de Engenharia Civil (UFV)

Endereço⁽¹⁾: Av. Peter Henry Rolfs, s/n, Campus Universitário - Viçosa – Minas Gerais - CEP: 36570-000 - Brasil - Tel: +55 (31) 3899-2356 - e-mail: bruno.moreno@ufv.br

RESUMO

A realização de ensaios de rotina em *jar test* constitui ferramenta valiosa para determinação da dose ótima de coagulante a ser empregada em uma estação de tratamento de água (ETA). Geralmente, esses ensaios simulam as etapas de mistura rápida, floculação e decantação, mas é possível incluir também a etapa de filtração. O potencial zeta (PZ) é indubitavelmente uma variável explicativa dos mecanismos de coagulação e pode também ser utilizada na determinação da dose ótima de coagulante. No presente trabalho apresentam-se os resultados de um estudo de coagulação com sulfato de alumínio de água de turbidez elevada, com realização de *jar test* até a etapas da filtração e controle do processo com base na turbidez da água decantada e da água filtrada por meio da construção de diagramas de coagulação, além da medida do PZ da água coagulada. A determinação do PZ auxiliou a explicar os resultados, sendo que a redução do PZ negativo mostrou-se determinante na otimização tanto da decantação quanto da filtração. Porém, as informações de turbidez da água filtrada e de PZ não trouxeram vantagens adicionais, pois, em geral, os menores valores de turbidez da água filtrada coincidiram com os menores valores de turbidez da água decantada e ambos estiveram associados aos menores valores de PZ. Por fim, confirma-se a utilidade dos diagramas de coagulação como orientação para escolha das doses a serem empregadas na realização rotineira do *jar test*

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de água, água de turbidez elevada, coagulação, otimização, potencial zeta

INTRODUÇÃO

O sucesso do tratamento de água depende de diversos fatores, tais como: características da água bruta, seleção da tecnologia adequada, projeto criterioso e controle operacional rigoroso das estações de tratamento de água (ETA). Segundo Bastos et al. (2005), o controle operacional vai muito além do monitoramento do que “entra” e o que “sai” da ETA, sendo necessária a avaliação permanente dos processos unitários do tratamento e o conhecimento dos parâmetros reais e ótimos de funcionamento da ETA. Ensaios de tratabilidade, geralmente realizados em reatores estáticos (*jar test*), são de grande importância para determinação dos parâmetros ótimos de tratamento, bem como para determinação da melhor dose de coagulante em ensaios de rotina (Di Bernardo et al., 2002). Nesses ensaios, simulam-se as variáveis operacionais de cada unidade de tratamento e são aplicadas diferentes doses de coagulante, sendo a melhor dose determinada a partir de uma variável-resposta sobre a eficiência do tratamento (turbidez, por exemplo). Em ensaios de rotina operacional, em geral, são simuladas as etapas de mistura rápida, floculação e decantação, sendo também possível a simulação da etapa de filtração quando empregados filtros de bancada acoplados ao equipamento *jar test*. Ensaios mais completos para determinação das condições ótimas de coagulação (pH de coagulação e dose de coagulante) envolvem os diagramas de coagulação, como inicialmente propostos por Amirharajah e Mills (1982) e intensamente explorados por diversos trabalhos e autores (por exemplo: DI BERNARDO et al., 1987; VAN BENSCHOTEN e EDZWALD, 1990; PERNITSKY e EDZWALD, 2006). Nesses diagramas, com a variação das doses de coagulantes e do pH de coagulação em faixas amplas de valores, é possível associar a eficiência

do processo aos mecanismos preponderantes de coagulação. Essa discussão é enriquecida quando é realizada a análise do potencial zeta (PZ) da água coagulada, como o fizeram Morfesis *et. al* (2008). No presente trabalho apresentam-se os resultados de um estudo nesse sentido, incluindo a construção de diagramas de coagulação com sulfato de alumínio para água de turbidez elevada a partir da simulação em *jar test* do tratamento até as etapas da decantação e filtração e do controle do processo com base na turbidez da água decantada e da água filtrada, além do PZ da água coagulada.

METODOLOGIA

Água Bruta

Para o presente estudo, no período de 25 de abril a 12 de maio de 2016, foram coletadas amostras de água no represamento utilizado para captação de água por uma ETA que opera em ciclo completo, localizada no estado de Minas Gerais. Durante a coleta, os sedimentos da represa próximos à margem foram revolvidos de forma a simular águas de turbidez mais elevada, ou seja, com características representativas do período chuvoso. As águas coletadas para o estudo apresentaram turbidez entre 160 e 230 uT.

Ensaio de Bancada

As amostras de água foram submetidas a ensaios de tratabilidade em equipamento *Jar Test*. O equipamento utilizado permite simular as etapas de mistura rápida, floculação e decantação, sendo que a filtração foi simulada acoplando-se filtros, também em escala de bancada, contendo como material filtrante a mesma areia dos filtros da ETA em escala real. Os testes foram realizados empregando as variáveis hidráulicas teóricas das unidades de tratamento da ETA, considerando $30 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ como vazão média de operação. Foram programadas as seguintes etapas: (i) Mistura rápida – $G_m = 1000\text{s}^{-1}$, $T_m = 10\text{s}$; (ii) Floculação – $G_{f1} = 19\text{s}^{-1}$, $T_{f1} = 669\text{s}$; $G_{f2} = 16\text{s}^{-1}$, $T_{f2} = 1316\text{s}$; $G_{f3} = 19\text{s}^{-1}$, $T_{f3} = 1305\text{s}$; $G_{f4} = 7\text{s}^{-1}$, $T_{f4} = 666\text{s}$; A velocidade de sedimentação empregada foi de $1 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram realizadas 12 baterias de testes, em que foram empregadas doses de 4 a $26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfato de alumínio líquido a 4% para os seguintes valores de pH inicial: 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0. O pH inicial da água bruta para cada ensaio foi ajustado com solução de HCl ou NaOH 1N em um recipiente de 12 L. Após as etapas de mistura rápida, floculação e decantação, eram coletadas amostras de água decantada de cada jarro, sendo o fluxo de água então direcionado para os filtros de bancada. Após 15s de filtração, eram coletadas amostras de água filtrada e realizadas as análises descritas a seguir. Os resultados foram organizados na forma diagramas de coagulação, nos quais os pares de valores de pH de coagulação (abscissas) e dose de sulfato de alumínio (ordenadas) são associados a um valor de turbidez pós-tratamento (decantação ou filtração, sendo construídas isolinhas de turbidez remanescente com uso da opção gráfico de contorno no software MINITAB 16.

Análises de Qualidade da Água

O pH inicial da água bruta e o pH de coagulação (medido em cada jarro, 10 min após a adição de coagulante) foram mensurados utilizando pHmetro Digimed DM-2P. A turbidez das amostras de água bruta, decantada e filtrada foi analisada em turbidímetro de bancada HACH 2100 AN. As amostras para determinação do potencial zeta foram coletadas 10 min após a adição do coagulante aos jarros, utilizando seis seringas de 10 mL, uma para cada jarro. A determinação do potencial zeta foi feita com o equipamento modelo Zetasizer Nano Z90, marca Malvern.

RESULTADOS

Nas Figuras 1 e 2 são apresentados os diagramas de coagulação construídos com os valores de turbidez da água decantada (T_d) e filtrada (T_f) para diferentes combinações de pH de coagulação e dose de coagulante.

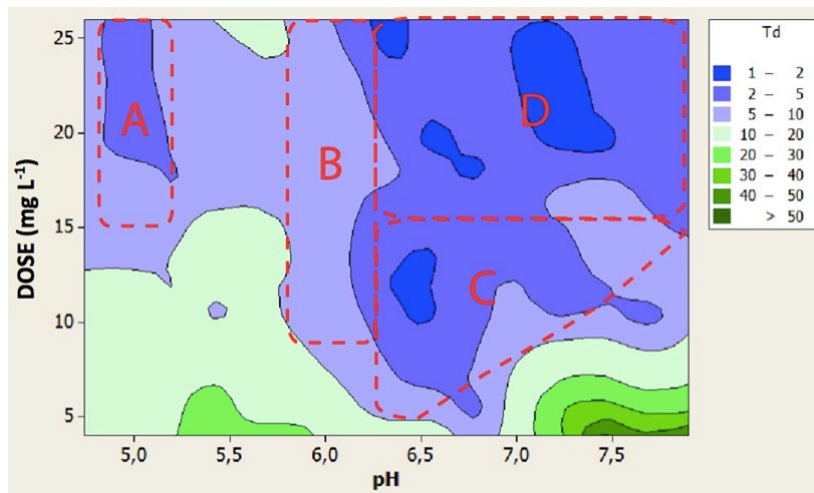


Figura 1. Turbidez (uT) da água decantada (Td) em função do pH de coagulação e da dose de sulfato de alumínio

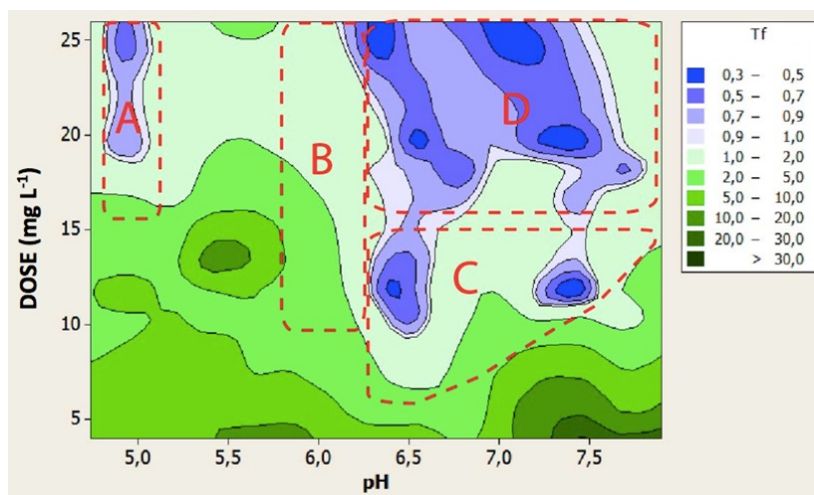


Figura 2. Turbidez (uT) da água filtrada (Tf) em função do pH de coagulação e da dose de sulfato de alumínio

As áreas delimitadas em linhas vermelhas tracejadas representam as regiões correspondentes aos possíveis mecanismos de coagulação atuantes, baseado nas observações de Amirtharajah e Mills (1982): (A) adsorção-neutralização de cargas, em que os coloides são desestabilizados pelas espécies hidrolisadas de alumínio carregadas positivamente; (B) região conhecida como “corona”, na qual os coloides são desestabilizados por neutralização de cargas pelo hidróxido de alumínio - $\text{Al}(\text{OH})_3$ - com carga positiva; (C) combinação dos mecanismos de varredura e adsorção-neutralização de cargas, onde os coloides são removidos pelo processo físico de varredura (precipitado de hidróxido de alumínio neutro) e adsorção (precipitado hidróxido de alumínio com carga positiva); (D) varredura, formação do precipitado $\text{Al}(\text{OH})_3$ neutro, um sólido gelatinoso que aglutina as partículas e fisicamente as “varre” para o fundo do decantador.

As Tabelas de 1 a 6 apresentam os resultados de cada ensaio de jarros de forma mais detalhada, associando os valores de pH de coagulação (pH_c) e dose empregados nos ensaios com os valores de turbidez da água decantada (Td), turbidez da água filtrada (Tf) e PZ.

Tabela 1: Resultados do ensaio de tratabilidade com pH inicial de 5,5

Dose (mg.L ⁻¹)	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
pH _c	5,46	5,45	5,37	5,22	4,96	5,5	4,86	4,85	4,75	4,74	4,75	4,74
Td (uT)	28	27	25	20	16	29	7,61	7,41	7,91	8,1	8,2	8,31
Tf (uT)	10	9,8	12	6	7,8	20	2,4	1,01	1,26	1,48	1,54	1,46
PZ (mV)	-14,5	-13,6	-13,8	-13	-10,2	-14	-5,56	-5,36	-5,7	-5,7	-5,73	-5,68

Tabela 2: Resultados do ensaio de tratabilidade com pH inicial de 6,0

Dose (mg.L ⁻¹)	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
pH _c	5,73	5,66	5,54	5,32	5,06	4,98	5,22	5,08	5,02	4,98	4,93	4,89
Td (uT)	32	12	6,1	5,3	5,8	5,9	4,6	3,1	2,5	2,4	2,6	2,6
Tf (uT)	21	4,1	1,7	1,2	1,2	0,93	1,2	0,48	0,43	0,4	0,34	0,45
PZ (mV)	-14,2	-10,8	-6,85	-5,16	-3,77	-3,31	5,73	8,54	7,98	8,42	9,86	9,3

Tabela 3: Resultados do ensaio de tratabilidade com pH inicial de 6,5

Dose (mg.L ⁻¹)	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
pH _c	6,45	6,43	6,44	6,44	6,39	6,36	6,36	6,23	6,09	5,97	5,74	5,58
Td (uT)	20	3,5	1,8	1,4	1,5	1,9	4	6,3	7,5	9,2	12	14
Tf (uT)	10,8	0,51	0,38	0,27	0,32	0,4	0,78	0,67	1,3	1,7	1,8	2,6
PZ (mV)	-16,1	-9,41	-6,35	-1,48	1,82	4,82	7,45	9,71	12,2	12,2	11,7	12,9

Tabela 4: Resultados do ensaio de tratabilidade com pH inicial de 7,0

Dose (mg.L ⁻¹)	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
pH _c	6,76	6,73	6,64	6,61	6,46	6,54	6,66	6,7	6,59	6,47	6,36	6,28
Td	7	1,9	0,43	0,4	0,35	0,4	1,1	0,72	0,75	0,85	0,82	0,95
Tf	4,27	0,78	0,29	0,2	0,16	0,28	0,26	0,21	0,22	0,2	0,19	0,31
PZ (mV)	-15,8	-16,2	-11,7	-6,81	-2,17	-1,12	1,02	4,53	6,43	8,65	7,53	7,41

Tabela 5: Resultados do ensaio de tratabilidade com pH inicial de 7,5

Dose (mg.L ⁻¹)	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
pH _c	7,43	7,35	7,34	7,3	7,27	7,2	7,4	7,29	7,18	7,1	7,01	6,89
Td (uT)	51	41	17	3,4	2	1,5	10	3,8	0,72	0,75	1,6	4,8
Tf (uT)	31	23	8,4	0,96	0,52	0,92	0,45	1,2	0,32	0,66	0,4	0,4
PZ (mV)	-17,2	-15,7	-16,5	-12,6	-12,3	-11,3	-3,15	-0,56	-0,42	2,54	3,37	5,5

Tabela 6: Resultados do ensaio de tratabilidade com pH inicial de 8,0

Dose (mg.L ⁻¹)	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
pH _c	7,81	7,75	7,69	7,62	7,46	7,4	7,9	7,59	7,44	7,3	7,17	7,07
Td (uT)	57	26	7,6	2,5	4,7	7,6	2,6	2,1	1,2	0,87	0,97	0,87
Tf (uT)	32	5,53	2,5	0,51	0,29	0,37	1,6	0,35	0,32	0,25	0,29	0,3
PZ (mV)	-18,5	-17	-16,1	-10	-6,49	-6,73	-5,64	-4,78	-2,2	-1,35	-1,91	2,42

A Figura 3 apresenta a influência da dose de sulfato de alumínio no PZ para diferentes valores de pH médio de coagulação (média dos valores de pH_c apresentados em cada ensaio descrito nas tabelas 1 a 6).

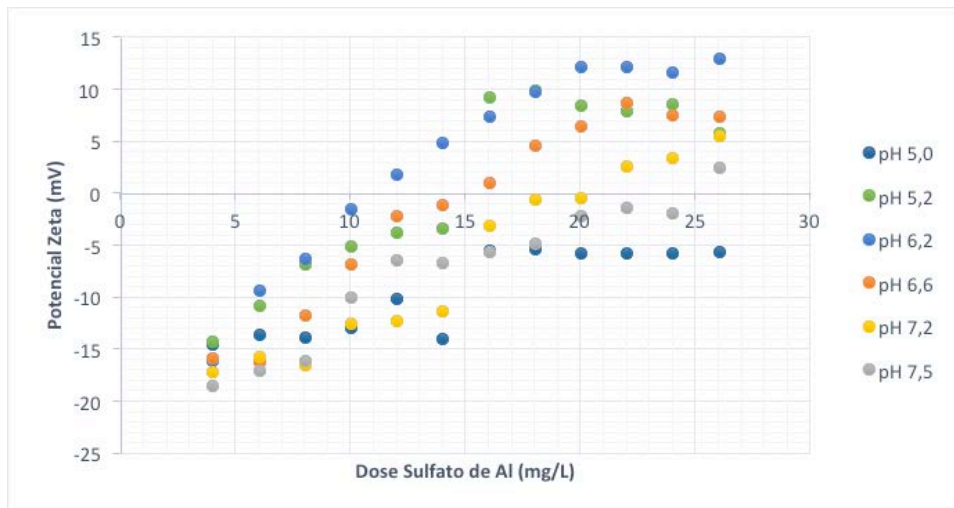


Figura 3. Influência da dose de sulfato de alumínio no PZ da água coagulada para diferentes valores de pH de coagulação

DISCUSSÃO

De maneira geral, foi obtida elevada eficiência de remoção de turbidez em amplas faixas de turbidez e de dose de coagulante, sendo que, na maioria dos ensaios, para doses acima de 10 mg.L^{-1} a turbidez da água decantada atingiu valores abaixo de 10 uT . A remoção de turbidez na decantação se viu comprometida em valores de dose e de pH mais baixos, mais nitidamente com doses abaixo de 8 mg.L^{-1} e pH abaixo de 5,8. Essa combinação certamente resultou em insuficiência de cargas positivas e, ou na formação inadequada de hidróxidos precipitados para a coagulação de água com elevada turbidez. Doses baixas, mesmo em valores mais elevados de pH, também resultaram em baixa eficiência de remoção de turbidez, neste caso, muito provavelmente, pela formação de espécies de alumínio com carga negativa: $\text{Al}(\text{OH})^4$. As regiões A, B, C e D na Figura 1 representam as condições de coagulação em que foi obtida remoção de turbidez mais elevada, sendo que a região de maior remoção (turbidez da água decantada entre 0,4 a 5 uT) está associada ao mecanismo de varredura (Região D), entre os valores de pH de coagulação de 6,3 a 7,8 e doses de 16 a 26 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio. Esse mecanismo é o mais adequado para o tratamento em ciclo completo de águas de elevada turbidez e baixa cor, pois os flocos formados possuem tamanho e densidade adequados para serem removidos nos decantadores (CEPIS, 2004). Notam-se ainda elevadas eficiências de remoção de turbidez na região de combinação de mecanismos (C) e, em faixa mais estreita, na região A, correspondente a doses elevadas com pH baixo, isto é com formação de flocos com capacidade adsorptiva, mecanismo este típico da chamada coagulação melhorada (EDZWALD e TOBIASON, 1999).

Em geral, os menores valores de turbidez da água filtrada ocorreram nas mesmas regiões de menor turbidez da água decantada (Figura 2) - nas regiões de adsorção-neutralização de cargas, ou “coagulação melhorada” (A), de combinação de mecanismos (C) e, principalmente na região referente ao mecanismo de varredura (D), atingindo valores entre 0,16 e $1,6 \text{ uT}$. Valores mais restritivos como $0,3 \text{ uT}$ e $0,5 \text{ uT}$ (valores referência para remoção de protozoários presente em diversas normas de potabilidade da água) foram obtidos quando a água decantada apresentou valores inferiores a 5 uT .

Em cada ensaio de jarros, a relação entre os valores de PZ e de turbidez variaram em função do pH. Os valores de pH representado nas curvas da Figura 3 são referentes ao valor médio de pH de coagulação de cada um dos seis ensaios representados nas Tabelas de 1 a 6. A curva referente ao pH médio de 5,0 na Figura 3 (pH inicial 5,5 - Tabela 1) está, provavelmente, associada ao predomínio de espécies hidrolisadas do alumínio, porém com carga /concentração iônica insuficientes para neutralizar o potencial zeta das partículas, pois os valores de PZ mantiveram-se sempre negativos, para todas as doses, sendo mais baixa também a remoção de turbidez. Na Tabela 2 (pH inicial de 6) são apresentados resultados referentes à região A, associada ao mecanismo de adsorção-neutralização de cargas, ou coagulação melhorada. Nessa região, para se obter turbidez da água decantada inferior a 5 uT , foi necessária a aplicação de doses acima de 14 mg.L^{-1} e pH_c de aproximadamente 5, quando o PZ passa a assumir valores positivos, entre 5,7 e $9,3 \text{ mV}$ (curva de pH médio 5,2 na Figura 3). Na

mesma região, para doses acima de 16 mg.L^{-1} , foi possível obter água filtrada com turbidez inferior a $0,5 \text{ uT}$, ou seja, os flocos remanescentes na água decantada apresentaram boas características de aderência ao leito filtrante. No entanto, do ponto de vista prático, nessa região haveria dificuldades de controle operacional, considerando que para se obter a eficiência desejada deve-se controlar pH e dose em faixas bem estreitas. Os resultados das Tabelas 3 e 4 (respectivamente, pH inicial de 6,5 e 7, correspondentes às curvas de pH médio de coagulação 6,2 e 6,6 na Figura 3) mostram que na região referente à combinação dos mecanismos de varredura e adsorção-neutralização de cargas foi possível obter turbidez da água filtrada inferior a $0,5 \text{ uT}$ em ampla faixa de doses e valores de pH_c entre 6,3 e 6,6. Os valores de PZ nessa região variaram de $-11,7$ a $8,7 \text{ mV}$, mas os melhores resultados de turbidez de água filtrada foram obtidos com PZ mais próximos à neutralidade ou positivos.

De forma similar, como mostrado na Tabela 5 (pH inicial 7,5 e pH médio de coagulação 7,2 na Figura 3) e na Tabela 6 (pH inicial 8 e pH médio de coagulação 7,5 na Figura 3), correspondentes ao mecanismo de varredura, foi possível obter turbidez da água filtrada inferior a $0,5 \text{ uT}$ em ampla faixa de doses e pH. Nessa região, com valores mais elevados de pH, o PZ variou entre $-6,49$ e $5,5 \text{ mV}$, mas água filtrada com a referida qualidade foi, em geral, obtida para valores de turbidez da água decantada abaixo de 5 uT e valores de PZ mais próximos de 0 mV , isto é, flocos bem desestabilizados ($\text{PZ} \approx 0$) são desejados também quando predomine o mecanismo de varredura, pois apresentam melhor aderência ao leito filtrante e, por conseguinte, menor tendência ao trespasse.

CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho indicam que, para as condições hidráulicas e de qualidade da água estudadas (turbidez elevada), a realização de ensaios de tratabilidade simulando apenas as etapas de mistura rápida, floculação e decantação comprovou-se suficiente para a otimização da coagulação em ensaios de rotina, pois a dose ótima determinada seria a mesma utilizando como critério a turbidez da água decantada ou da água filtrada. O PZ apresentou boa relação com a turbidez para a determinação da dose ótima. Em geral, os menores valores de turbidez da água filtrada coincidiram com os menores valores de turbidez da água decantada e ambos estiveram associados ao menor valor de PZ (valores em negrito nas tabelas 1 a 6); ou seja, embora a determinação do PZ ajude a explicar os resultados, também não constituiu informação determinante para escolha da dose. É bem verdade que o PZ é determinado através de análises mais rápidas, no entanto, com custos ainda elevados e distantes da realidade da grande maioria das ETAs brasileiras. Naturalmente, são necessários mais estudos para melhor compreender o comportamento do PZ em águas de qualidade distinta (diferentes valores de turbidez) na faixa de valores de pH e doses empregados pela ETA, até porque aqui foi possível atingir elevada eficiência de remoção de turbidez em ampla faixa de valores de PZ. Por fim, confirmase que diagramas de coagulação constituem ferramentas valiosas para identificação das regiões de maior eficiência do tratamento, servindo para orientação da escolha da faixa de doses a serem testadas na rotina de operação de uma ETA.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa, pelo apoio à participação no congresso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMIRTHARAJAH, A., MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of Alum coagulation. Journal American Water Works Association, v.74, n.4, p.210-216, 1982.
2. BASTOS R.K.X.; OLIVEIRA, D.C.; FREITAS A.G.; NASCIMENTO, L.E. Ensaio de tratabilidade e avaliação de desempenho. Recursos fundamentais de projeto e operação de ETAs com vistas à otimização do tratamento e da qualidade da água. In: EXPOSIÇÃO DE EXPERIÊNCIAS MUNICIPAIS EM SANEMANTO, VIII, 2005, Belo Horizonte-MG.
3. CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE – CEPIS/OPS. Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida. Manual I: Teoría. Lima, Peru: CEPIS/OPS, 2004.

4. DI BERNARDO, L.; MENDES, C. G. N.; GUIMARÃES, A. F.; Coagulação – Floculação de águas com turbidez ou cor elevada. Revista DAE, v.47, n.150, p. 227-231, 1987.
5. DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. Ensaios de tratabilidade de água e de resíduos gerados em estações de tratamento de água. São Carlos-SP: Rima, 2002, 237 p.
6. DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2ª. ed. São Carlos: RiMa, 2005, 792 p.
7. EDZWALD, J. K., THOBIASON, J. E. Enhanced coagulation: US Requirements and a broader view. Water Science and Technology, v.40, n.9, p.63-70, 1999.
8. MORFESIS, A.; JACOBSON, A.M.; FROLLINI, R.; HELGESON, M.; BILLICA, J.; GERTIG, K.R.. Role of zeta (ζ) potential in the optimization of water treatment facility operations. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.48, n. 5, p.2305-2308, 2008.
9. PERNITSKY, D.J.; EDZWALD, J.K. Selection of alum and polyaluminum coagulants: principles and applications. Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, v.55, n.2, p.121-141, 2006.
10. VAN BENSCHOTEN, J. E.; EDZWALD, J. K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts – II – Coagulation of fulvic acid using alum and polyaluminum chloride. Water Research, v.24, n.12, p.1527 - 1535, 1990