

# Coagulação-floculação de águas com turbidez ou cor elevada (Parte I)

Luiz Di Bernardo (1)  
Carlos G. da Nave Mendes (2)  
Austregésilo F. Guimarães (3)

## Resumo

O presente trabalho foi dividido em duas partes. "Mecanismos de Coagulação com Sulfato de Alumínio" e "Ensaio de Floculação", nas quais se procurou fornecer os fundamentos da coagulação-floculação, utilizando-se dos avanços recentes da tecnologia de tratamento de águas de abastecimento.

Através do uso de uma instalação apropriada, foram estudadas duas amostras de água, preparadas em laboratório com caulinita e substâncias húmicas. Constatou-se que, para as duas amostras de água estudadas, a coagulação pode ser realizada eficientemente através de dois mecanismos distintos: adsorção e varredura. Para cada região de coagulação foi efetuado um estudo de floculação, procurando-se relacionar o gradiente ótimo de velocidade com o período de agitação. Adicionalmente, é discutida uma forma de utilização dos dados obtidos em laboratório para o projeto de sistemas de floculação.

## 1 Introdução

A agregação das partículas de uma suspensão coloidal ou das impurezas de uma água bruta resulta da ação conjunta de dois fenômenos: desestabilização das partículas e transporte das mesmas para permitir os contatos. Enquanto o transporte é, essencialmente, um fenômeno físico, realizado, principalmente, pela difusão, movimento do fluido e sedimentação, a desestabilização é um processo químico, controlado por características físicas e químicas do meio.

Para remover as partículas de uma suspensão, os produtos da hidrólise, devem desestabilizá-las por mecanismos atualmente aceitos como adsor-

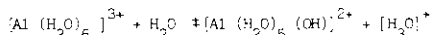
ção ou envolvimento das partículas em precipitados metálicos.

O objetivo desse trabalho é apresentar as características teóricas da coagulação e os resultados de uma investigação experimental realizada para estudar os mecanismos da coagulação de água com turbidez elevada e cor baixa e água com cor elevada e turbidez baixa.

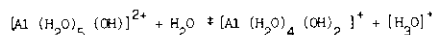
## 2 Desestabilização

### 2.1 Hidrólise do alumínio

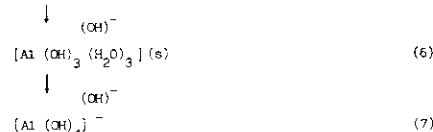
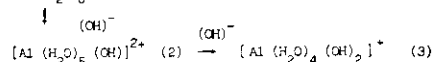
Em meio aquoso, o equilíbrio ácido-base para o alumínio é:



Quando ocorre a transferência de um próton para a molécula do solvente (H<sub>2</sub>O), ocorre sua conversão a hidróxido resultante de:



Dependendo do pH do meio aquoso e das constantes de equilíbrio envolvidas, podem ocorrer inúmeras reações de hidrólise, conforme mostrado a seguir, onde é evidente o caráter ácido do íon alumínio em solução aquosa (liberação de prótons):



Apesar da realização de muitas pesquisas sobre a hidrólise de sais de alumínio, a composição das espécies hidrolisadas não é conhecida com certeza, embora já tenham sido empregados diversos métodos com esse objetivo, como medição de pH, titulações

potenciométricas, crioscopia, difusão, cinética das reações, condutividade etc. Tem sido sugerida a formação de diversas espécies complexas de alumínio, iônicas e neutras, monomoleculares e polinucleares.

O Quadro 1 resume os principais trabalhos realizados nesse campo e as espécies sugeridas.

Algumas das espécies constantes do Quadro 1 podem ser obtidas através das reações de hidrólise mostradas no Quadro 2, onde as moléculas de água de coordenação foram omitidas por simplicidade. São apresentadas, também, as constantes de equilíbrio das diferentes reações.

A constante de equilíbrio para uma determinada reação é dada, por exemplo, pela equação:

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

### 2.2 Mecanismos da coagulação

A coagulação de águas para abastecimento, mediante o uso de sais de alumínio, ocorre com predominância de dois mecanismos (2): (I) adsorção das espécies solúveis hidrolisadas, causando a desestabilização; (II) varredura, decorrente do aprisionamento das partículas nos precipitados de alumínio.

Sob determinadas condições da solução do coagulante (pH, temperatura, concentração de alumínio, idade da solução etc.), os produtos da hidrólise têm cargas diferentes e são adsorvidos mais facilmente que o íon metálico não hidrolisado. Essa tendência à adsorção é pronunciada para espécies poli-hidróxido polinucleares, podendo ser atribuída aos seguintes motivos: (I) as espécies hidrolisadas são maiores e menos hidratadas que a não hidrolisada; (II) com a presença de grupos hidróxidos coordenados, há melhores condições de adsorção.

(1) Docente do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos — EESC-USP.

(2) Eng. civil, Mestre e Doutorando do Programa de Pós-graduação em Hidráulica e Saneamento — EESC-USP.

(3) Eng. Civil e Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento — EESC-USP.

Autores	Espécies Complexas de Alumínio
Brosset e Colaboradores (citados em 54)	$[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$
Matjević e Colaboradores (37, 38 ..... 4b)	$[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$
Biedermann (citado em 44)	$[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$
Stumm e O'Melia (54,55)	$[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$ $[Al(OH)_8]^{14+}$

**Quadro 1 — Espécies complexas de alumínio sugeridas**

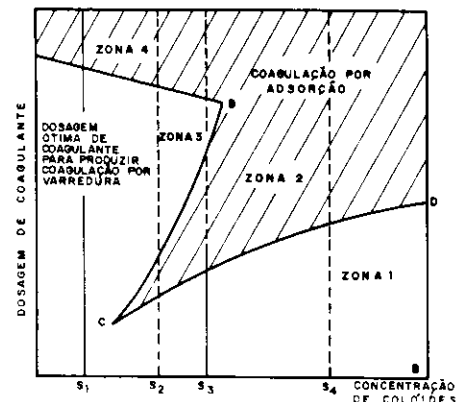
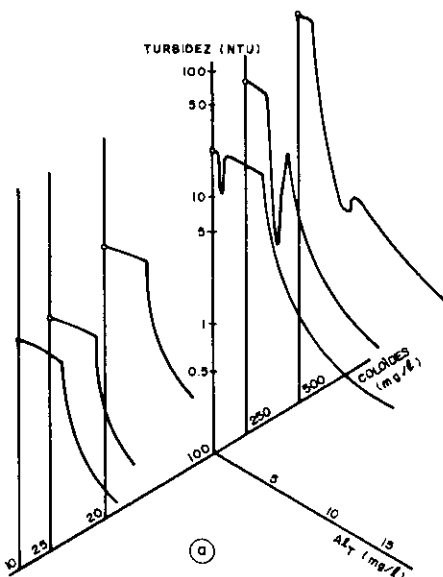
Reação	Constante de Equilíbrio
$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)]^{2+} + H^+$	- 5,03
$2Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons [Al_2(OH)_2]^{4+} + 2H^+$	- 6,27
$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3(s) + 3H^+$	- 9,1
$Al(OH)_3(s) + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^{-} + H^+$	-12,74
$8Al^{3+} + 20H_2O \rightleftharpoons [Al_8(OH)_{20}]^{4+} + 20H^+$	-68,7
$6Al^{3+} + 15H_2O \rightleftharpoons [Al_6(OH)_{15}]^{3+} + 15H^+$	-47
$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^{-}$	-32,3

**Quadro 2 — Reações de hidrólise do alumínio e constantes de equilíbrio**

Embora as dosagens de coagulante normalmente utilizadas na prática e os correspondentes valores de pH ocorram em regiões de supersaturação com respeito ao hidróxido metálico, isto não implica que a precipitação dessa espécie surja rapidamente, indicando que um certo grau de supersaturação deva ser atingido para que se tenha uma taxa elevada de precipitação, o que irá depender da temperatura e concentração dos colóides da suspensão. Na região localizada acima dessa supersaturação crítica há a formação de um precipitado amorfo, capaz de envolver as impurezas da água e removê-las por sedimentação. Imagina-se que, com baixa concentração de colóides, não há um número suficiente de partículas para fornecer a oportunidade de contato em um tempo razoável.

Esses dois mecanismos podem ser visualizados em gráficos especiais, em que são levados em conta parâmetros como dosagem do coagulante, concentração de colóides e pH. A Figura 1 mostra como a concentração de colóides influencia a coagulação, que pode ocorrer por varredura (zona 4) ou adsorção (zona 2). Na zona 1, a dosagem de coagulante é insuficiente para promover uma coagulação eficiente e, na zona 3, ocorre restabilização das partículas coloidais. A Figura 2a mostra, em gráfico tridimensional, a relação entre concentração de colóides e turbidez e dosagem necessária de coagulante para se obter eficiência satisfatória de redução da turbidez. A Figura 2b corresponde à 2a, com a diferença que se pode observar o que ocorre com a mobilidade eletroforética com a adição do coagulante.

Recentemente, foi proposta uma nova forma de apresentação dos resultados de ensaios de floculação, com a confecção de um diagrama onde se tem pH em abscissa, dosagem de coagulante em ordenada, as diversas espécies complexas de alumínio e a eficiência de remoção de turbidez ou cor



**Figura 1 — Relação entre a concentração de colóides e a dosagem de coagulante para floculação e sedimentação (2,7)**

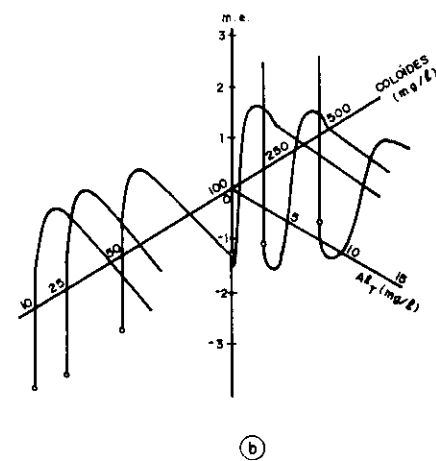
(2). A Figura 3 mostra esse diagrama, onde se verifica a ocorrência de regiões bem distintas, em função do pH final, em que a coagulação, para uma certa dosagem do coagulante, pode produzir resultados satisfatórios.

### 3 Investigação experimental

#### 3.1 Descrição da instalação

A Figura 4 apresenta, esquematicamente, a instalação utilizada para a realização do trabalho experimental. Basicamente, têm-se:

- a) Conjunto motor-reductor e agitador
  - número de conjuntos independentes: 6
  - motor de 75 w, de corrente contínua
  - reductor de 1:5,6
  - transmissão com polias, com redução de 1:3
  - agitador de paleta, tipo Phipps & Bird



**Figura 2 — Diagrama de estabilidade e avaliação da mobilidade eletroforética em pH 7.0 da sílica sintética 0 x 50 (01)**

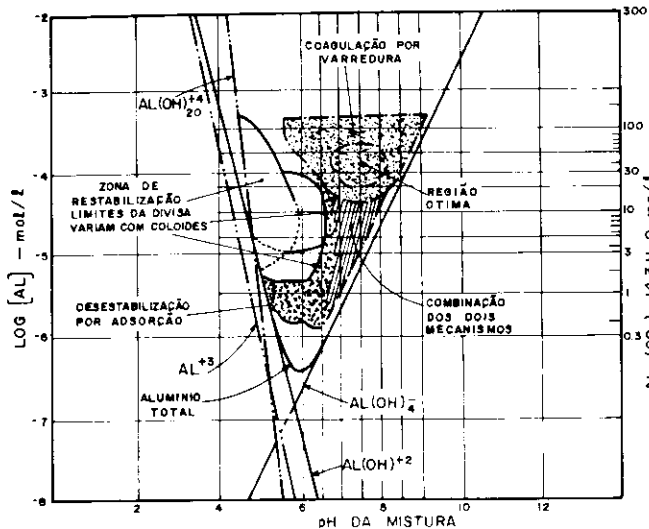
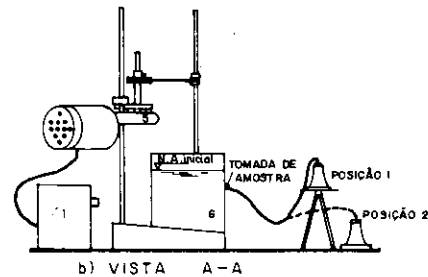
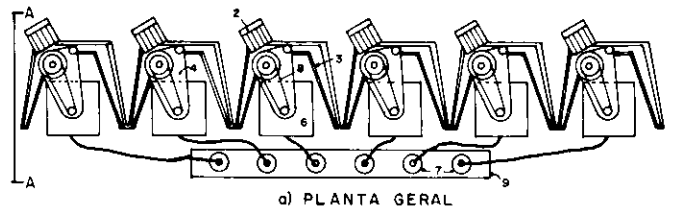


Figura 3 — Diagrama de projeto e operação para coagulação com sulfato de alumínio (2)



- LEGENDA —  
 1-VARIADOR DE CORRENTE  
 2-MOTOR  
 3-SUPORTE  
 4-PLACA DE FIXAÇÃO  
 5-REDUTOR  
 6-JARRO DE ACRÍLICO  
 7-FRASCO PARA COLETA  
 8-AMPLIAÇÃO POR POLIAS  
 9-SUPORTE DE ACRÍLICO

Figura 4 — Características gerais da instalação

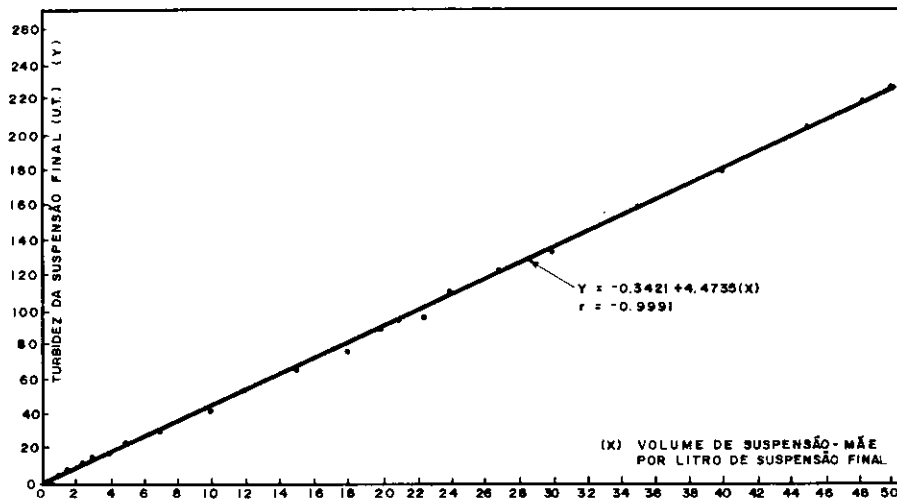


Figura 5 — Turbidez em função do volume da suspensão-mãe de argila diluído para 1 litro de suspensão final

## 3.2 Preparação das águas para estudo

### 3.2.1 Suspensão-mãe de argila

A argila utilizada possuía as seguintes características:

- tipo: Kaulin K-3 (Fisher Scientific Company)
- capacidade de troca de cátions: 8,8 m e q/100 g
- superfície específica: 68,6 m<sup>2</sup>/g
- Si O<sub>2</sub>: 45,44%
- Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> + Ti O<sub>2</sub>: 42,11%
- Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>: 0,39%

Inicialmente, foi preparada uma suspensão da argila com água destilada, da seguinte forma: (I) adição de 300 g de argila em 15 litros de água e agitação vigorosa durante 2 horas; (II) repouso por um período de 15 horas; (III) coleta do sobrenadante. A Figura 5 apresenta as características da suspensão-mãe final, utilizada para produção da turbidez de água estudada.

### 3.2.2 Substâncias húmicas

As substâncias húmicas foram extraídas de sedimentos da Represa do Broa, situada no município de São Carlos e purificada conforme metodologia proposta por Toledo (56,57). Basicamente, foi usada solução de hidróxido de sódio 0,5 N para a extração/centrifugação do sobrenadante clarificado e eliminação da fase de diálise com água deionizada e acidulada a pH igual a 2, com adição de ácido clorídrico e passagem em coluna trocadora de íons. A solução-mãe de humatos obtida foi diluída, obtendo-se uma solução-padrão. Através de novas diluições e variação do pH, foi construída a figura 6, que apresenta os valores de cor em função da absorbância.

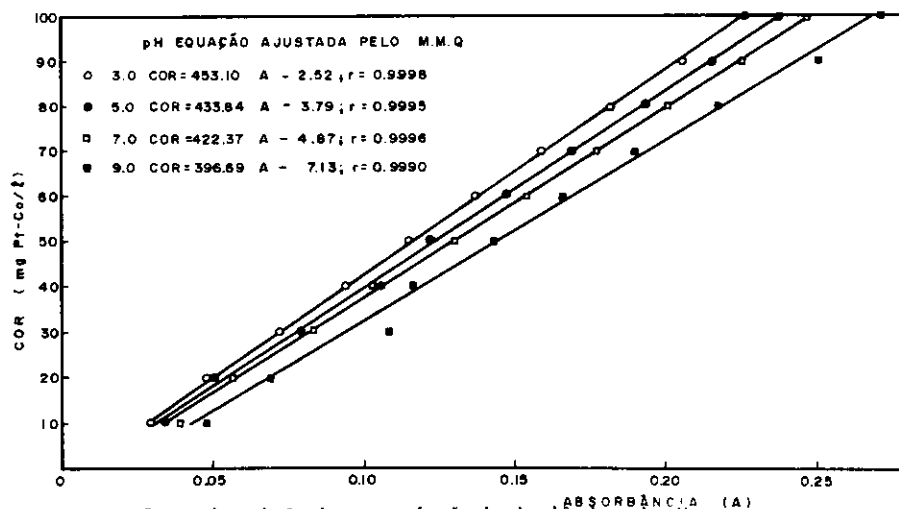


Figura 6 — Curvas de variação da cor em função da absorbância e do pH

— variador de corrente, permitindo a obtenção de rotação do agitador entre 5 e 600 rpm

#### b) Jarro

- número de jarros: 6
- material: acrílico
- volume útil: 2 litros

#### c) Estator

- número: 6
  - material: aço inoxidável
- d) Dosagem de coagulante
- sistema: simultâneo
  - número de seringas: 6
- e) Coletor de amostras
- sistema de coleta simultânea de amostras em frascos de plástico de 100 ml

### 3.2.3 Alcalinidade, Água de diluição, coagulante e ajuste do pH

A alcalinidade inicial das águas estudadas foi obtida com o uso de bicarbonato de sódio. O pH da água estudada era variado mediante o uso de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico. O coagulante estudado foi o sulfato de alumínio PA ( $Al_2 SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ ). Todas as diluições, assim como a preparação da água de estudo, foram efetuadas com água destilada.

### 3.2.4 Características das águas para estudo

O Quadro 3 apresenta as características das águas estudadas:

Quadro 3 — Características das águas estudadas

CARACTERÍSTICA	ÁGUA TIPO I	ÁGUA TIPO II
Cor aparente (un. Pt-Co)	-	132
Cor verdadeira (un. Pt-Co)	5	100
Turbidez (UT)	200	5
Alcalinidade (mg/l $CaCO_3$ )	30	40
Temperatura ( $^{\circ}C$ )	20-24	19-23
Mobilidade Eletroforética ( $\mu/s/V/cm$ )	-2,81	-
Condutância Específica ( $\mu mho/cm$ )	72,5	-
pH	7,5	7,5
Substâncias Húmicas (mg/l)	7,0	141,0

### 3.3 Características físicas iniciais dos ensaios

Através da realização de alguns ensaios preliminares, foram obtidos os seguintes parâmetros iniciais que, posteriormente, foram estudados com maior profundidade. Esses parâmetros iniciais foram utilizados no estudo dos mecanismos de coagulação.

Operação Processo	Gradiente de Velocidade ( $s^{-1}$ )		Tempo de Mistura (s)		Velocidade de Sedimentação para Coleta de Amostra ( $cm/min$ )
	Tipo I	Tipo II	Tipo I	Tipo II	
Mistura Rápida	900	900	5	5	-
Floculação	30	15	1200	1800	-
Sedimentação	-	-	-	-	1,0

## 4 Resultados, discussão e conclusões

As figuras 7 e 8 apresentam os diagramas de coagulação onde se tem o pH final em abscissas e a dosagem de coagulante (alumínio total ou sulfato de alumínio) em ordenadas para as duas águas estudadas. Com as constantes de equilíbrio do Quadro 2, foram traçadas as retas dos produtos da hidrólise do sulfato de alumínio em função do pH. A figura 9 é semelhante à figura 7, com a diferença que, ao invés da turbidez residual, em porcentagem, é apresentada, nessa última, a mobilidade eletroforética.

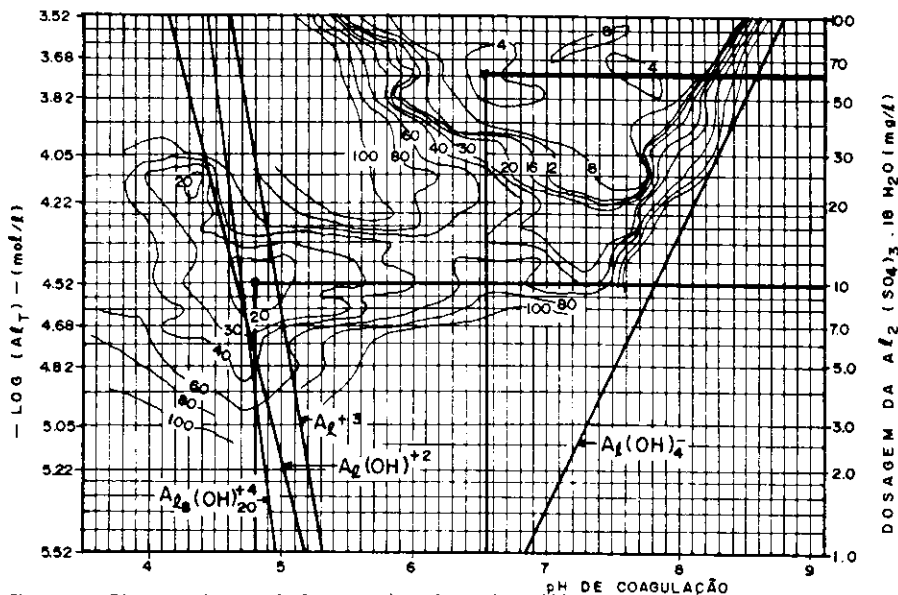


Figura 7 — Diagrama de coagulação contendo valores da turbidez residual em porcentagem da inicial — água tipo I

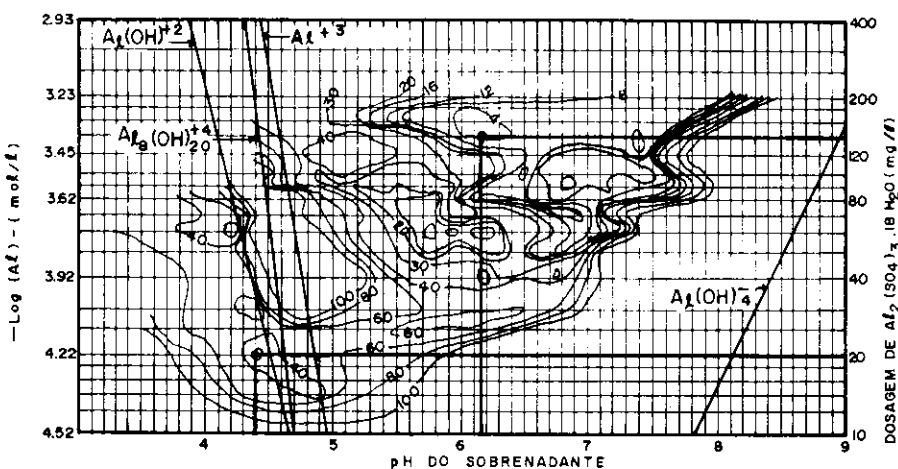


Figura 8 — Diagrama de eficiência da coagulação — água tipo II

Quadro 4 — Parâmetros obtidos em ensaios preliminares para as águas tipo I e tipo II

Obtida uma eficiência de remoção semelhante para uma dosagem de 60 mg/l, porém com um pH menor que 4,4.

A figura 9 mostra que, tanto na primeira região como na segunda, a mobilidade eletroforética (em) é próxima de zero, cuja curva dos pontos isoeletricos também é mostrada nessa figura. Os valores da em variaram de, aproximadamente, -4 a +2  $\mu mho/cm$ ; porém, nas duas regiões em que foram obtidos resultados bons, os valores da em eram ligeiramente negativos ou positivos.

A figura 10 mostra a turbidez residual e a mobilidade eletroforética em função da dosagem de sulfato de alumínio da água Tipo I, mantendo-se o pH constante e igual a 4,65. Na figura 11, foi fixada em 12 mg/l a dosagem de sulfato de alumínio e variado o pH final da água em estudo. A análise conjunta das figuras 10 e 11 mostra que, realmente, a maior eficiência de remoção de turbidez pode ser conseguida com valores do pH próximos de 4,8 e dosagem de sulfato de

As figuras 7 e 8 mostram que ocorrem, para as águas estudadas, duas regiões bem distintas em que a coagulação é eficiente. A primeira, de adsorção, encontra-se entre os pares de valores, dosagem de coagulante — pH iguais a, respectivamente, (8-4,6) — (12-5,1) e (15-4,2) — (30-4,9), para as águas Tipo I e Tipo II. É interessante observar na figura 7 que, para valores do pH em torno de 4,4 e dosagem do coagulante ao redor de 25 mg/l, também foram obtidos valores de turbidez residual iguais àqueles na faixa anteriormente mencionada para a água Tipo I. Para a água Tipo II, foi

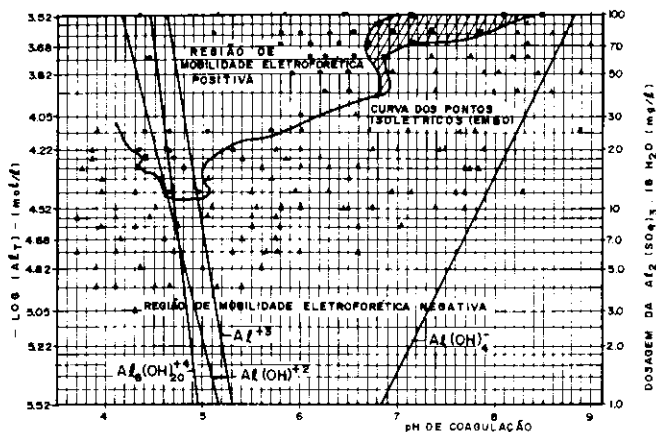


Figura 9 — Diagrama de coagulação contendo valores da mobilidade eletroforética

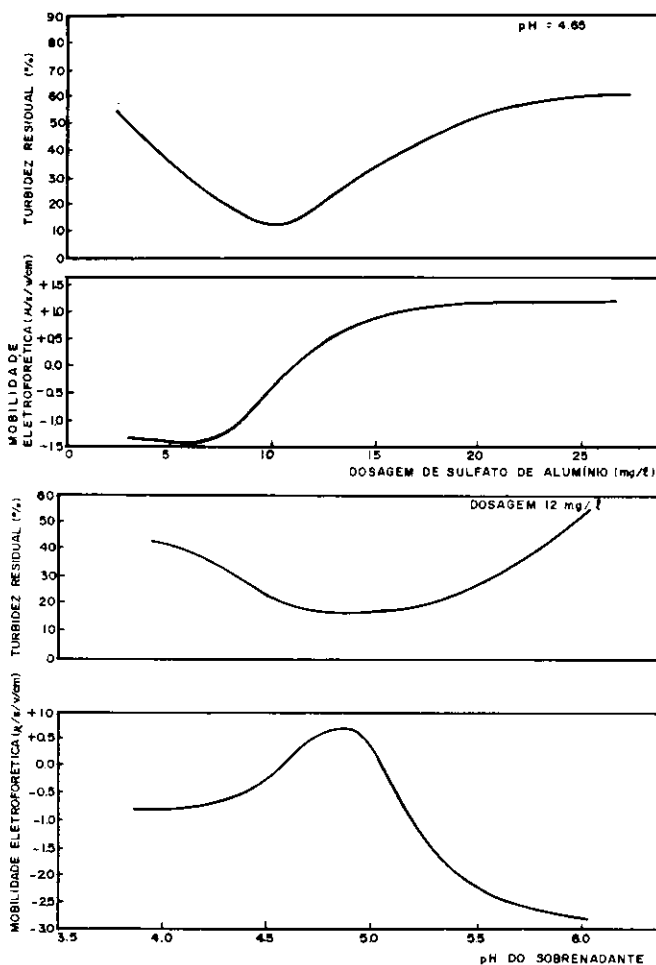


Figura 10 — Variação da mobilidade eletroforética (m.e.) e turbidez residual em função da dosagem de sulfato de alumínio para pH constante e igual a 4,65

Figura 11 — Variação da mobilidade eletroforética (m.e.) e turbidez residual em função do pH para dosagem de sulfato de alumínio constante e igual a 12 mg/l

alumínio de 10 mg/l. Para essas condições, os principais produtos da hidrólise do alumínio que podem estar causando a desestabilização das partículas coloidais são:  $[Al_3(OH)_2(OH)_2]^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $[Al(OH)]^{2+}$ .

A segunda região de coagulação, a da varredura, é mais eficiente que a de adsorção para efeito de sedimentação, conforme se pode observar nas figuras 7 e 8 para as duas águas. Nessa região, a remoção de turbidez começa a ser acentuada para dosagens de coagulante superiores a 15 mg/l e valores de pH maiores que 6 para a água Tipo I e dosagens de coagulante superiores a 50 mg/l e valores de pH maiores que 5,5 para a água Tipo

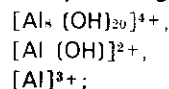
II. Nota-se que essa região está claramente delimitada pelos seguintes produtos de alumínio  $Al^{3+}$  e  $[Al(OH)_4]$ , indicando que deve ter sido realmente formado o precipitado  $Al[(OH)_3]_s$ . Analisando-se, também, a figura 9, verifica-se, para a água Tipo

I, a ocorrência da restabilização para valores do pH inferiores a 7,5 e dosagens do coagulante superiores a 25 mg/l, causando diminuição da eficiência da remoção de turbidez à medida que o pH diminui. A maior eficiência de remoção de turbidez na região de coagulação por varredura foi obtida para dosagem de sulfato de alumínio igual a 60 mg/l e pH de 6,55 para a água Tipo I. Para a água Tipo II, a maior eficiência de remoção de cor ocorreu para a dosagem de sulfato de alumínio igual a 140 mg/l e pH de 6,15.

Uma vez definidas essas duas regiões de coagulação, estudou-se a influência dos parâmetros físicos da mistura rápida e floculação, tendo sido obtidos resultados distintos em função do mecanismo de coagulação, conforme mostra o Quadro 5, cuja metodologia será apresentada na parte 2.

Utilizando-se de sulfato de alumínio como coagulante e água com turbidez ou cor elevada, o trabalho experimental realizado permite concluir que:

- há duas regiões de coagulação bem caracterizadas, quais sejam, adsorção e varredura;
- a região de adsorção é caracterizada por valores de pH e dosagem de coagulante bem menores que os da região da varredura;
- a remoção de turbidez ou cor através da sedimentação, com velocidade de 1 cm/min, é maior no mecanismo da varredura que no de adsorção;
- a faixa de valores — dosagem de coagulante — pH final, que produz resultados satisfatórios, é bem mais estreita para o mecanismo de adsorção, em comparação com o da varredura;
- as condições ótimas de mistura rápida e floculação não são necessariamente as mesmas quando são diferentes os mecanismos de coagulação;
- na região de adsorção, os compostos de alumínio, responsáveis prováveis pela coagulação, são:



g) na região da varredura, o composto de alumínio, responsável principal pela coagulação, é o  $[Al(OH)_3]_s$ ;

PARÂMETRO	MECANISMO DE COAGULAÇÃO			
	ÁGUA TIPO I		ÁGUA TIPO II	
	ADSORÇÃO	VARREDURA	ADSORÇÃO	VARREDURA
Mistura Rápida				
- Gradiente de velocidade ( $s^{-1}$ )	500	500	500	900
- Tempo de mistura (s)	5	2	5	5
Floculação				
- Gradiente de velocidade ( $s^{-1}$ )	8,9	12,6	8,8	5,4
- Tempo de mistura (min)	30	20	70	30

Quadro 5 — Parâmetros otimizados da mistura rápida e floculação