



## I-073 - ASPECTOS QUÍMICOS DO CLORETO DE POLIALUMÍNIO COMO COAGULANTE NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO

**Sidney Seckler Ferreira Filho** <sup>(1)</sup>

Engenheiro Civil pela EPUSP (1988). Professor Associado do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

**Bárbara Elisabeth Waelkens**

Engenheira Ambiental pela EPUSP (2006). Pós-Graduanda do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

**Endereço** <sup>(1)</sup>: Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Almeida Prado, travessa 2, n.271 – Prédio de Engenharia Civil – Cidade Universitária – São Paulo – SP – CEP: 05508-900 – Brasil – Telefone: + 55 (11) 3091-5220 – e-mail: [ssffilho@usp.br](mailto:ssffilho@usp.br)

### RESUMO

A aplicação de coagulantes poliméricos inorgânicos no tratamento de água tem recebido maior atenção em substituição parcial ou total aos coagulantes tradicionais (sais de alumínio e ferro). Desta forma, o objetivo deste trabalho foi estudar e otimizar o uso do cloreto de polialumínio (CPA) com diferentes basicidades como agente coagulante isoladamente ou em conjunto com sais de ferro no tratamento de água bruta com elevado estado de eutrofização. Os CPAs de maior basicidade permitiram uma menor depleção no pH da fase líquida, tendo-se observado que para dosagens superiores a 2,0 mg Al/L houve a reversão da carga das partículas coloidais. O comportamento de CPAs tendem a ser bastante distintos entre si, o que reforça a necessidade de execução de ensaios experimentais específicos antes de sua aplicação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Tratamento de água, coagulação, precipitação química, cloreto de polialumínio.

### INTRODUÇÃO

A coagulação é a primeira operação unitária no processo convencional de tratamento de água para fins de abastecimento público e o modo como esta é realizada é de fundamental importância no desempenho das operações unitárias subsequentes. Os coagulantes mais empregados têm sido os coagulantes inorgânicos (sais de alumínio e ferro), e mais recentemente tem sido pesquisada a aplicação de coagulantes poliméricos orgânicos e inorgânicos com densidade de carga positiva, em substituição parcial ou total aos coagulantes inorgânicos mais comumente empregados no tratamento convencional de águas de abastecimento (Ferreira Filho et al, 2003; Dalsasso et al, 2006).

Os coagulantes inorgânicos a base de sais de alumínio e ferro (sulfato de alumínio, cloreto férrico e sulfato férrico) são denominados coagulantes de primeira geração por terem sido os primeiros tipicamente empregados no processo de tratamento de água. Mais recentemente, com o aprimoramento dos processos de produção de coagulantes e um maior conhecimento do seu comportamento químico em meio aquoso, tem sido desenvolvido coagulantes inorgânicos poliméricos que, em face de suas características, tem sido denominados coagulantes de segunda geração.

Os coagulantes inorgânicos poliméricos a base de sais de alumínio tem sido extensivamente empregados a partir da década de 80 na Europa, Japão e Estados Unidos da América, sendo que o principal atrativo com respeito à sua aplicação tem sido a eventual não necessidade de aplicação de pré-alcalinização, o que, sem dúvida, é uma grande vantagem do ponto de vista operacional quando comparado com os demais coagulantes tradicionais (AWWA, 1989). Também no Brasil, mais recentemente, já se tem reportado algumas aplicações práticas, notadamente para águas com elevado grau de eutrofização (Nunes et al, (2003); Barbosa et al, 2003).

Tradicionalmente, os cloretos de polialumínio são de mais fácil fabricação do que quando comparado com os cloretos poliférricos (Gray et al, 1995), uma vez que os compostos poliméricos formados a partir do alumínio como matéria prima são mais estáveis do que quando comparado com os compostos poliméricos produzidos a partir de sais de ferro. No entanto, recentes pesquisas têm demonstrado a viabilidade de produção de sulfatos



poliféricos (SPF) a partir do sulfato ferroso como matéria prima, o que permite uma opção a mais de coagulante inorgânico polimérico (Fan et al, 2002).

Quando um sal de alumínio ou ferro é adicionado em meio aquoso, ocorre inicialmente a sua dissociação, seguida pela reação com a água, de modo a permitir a formação de espécies mononucleares e polinucleares. Numerosos estudiosos têm se dedicado a elucidar quais espécies hidrolisadas seriam formadas preferencialmente; no entanto, não há ainda um consenso sobre quais são as espécies preponderantes, existindo ainda muita controvérsia sobre o assunto (Pernitsky et al, 2003). Algumas espécies hidrolisadas mais significativas do alumínio e suas respectivas equações de equilíbrio estão indicadas na Tabela 1.

O sulfato de alumínio é produzido a partir da bauxita ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sendo a mesma dissolvida em meio ácido por meio da adição de ácido sulfúrico. Desta forma, as soluções típicas de sulfato de alumínio apresentam caráter ácido e são produzidas de modo que as concentrações de alumínio em fase líquida sejam tais que esta esteja sempre em condições de sub-saturação a fim de que não haja a precipitação do Al no seu processo de transporte e estocagem. Tipicamente, as soluções comerciais de sulfato de alumínio no mercado são produzidas e comercializadas em torno de 50% em massa expresso na forma de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabela 1: Equações de equilíbrio de algumas espécies hidrolisadas do alumínio em meio aquoso (Snoeyink et al, 1980).**

Espécie	Equação de Equilíbrio	Constante de Equilíbrio
$\text{Al}(\text{OH})^{+2}$	$\text{Al}^{+3} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})^{+2} + \text{H}^+$	$K_1 = 10^{-5}$
$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$	$2\text{Al}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4} + 2\text{H}^+$	$K_2 = 10^{-6,3}$
$\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{+4}$	$7\text{Al}^{+3} + 17\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{+4} + 17\text{H}^+$	$K_3 = 10^{-48,8}$
$\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{+5}$	$13\text{Al}^{+3} + 34\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{+5} + 34\text{H}^+$	$K_4 = 10^{-97,4}$
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$\text{Al}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	$K_5 = 10^{-24,3}$

Por sua vez, os coagulantes inorgânicos poliméricos a base de alumínio são também produzidos a partir da bauxita, com a diferença que, durante o seu processo de produção, a solução de Al é parcialmente neutralizada por meio da adição de uma base forte, tipicamente NaOH. Assim sendo, quando ocorre a adição de íons  $\text{OH}^-$  na solução de coagulante, as reações de hidrólise da espécie  $\text{Al}^{+3}$  vão sendo favorecidas e, desta forma, a formação das espécies monoméricas e poliméricas apresentadas na Tabela 1 passam a ocorrer diretamente na solução de coagulante ao invés de ocorrerem na fase líquida. Uma vez que podem ser adicionadas diferentes concentrações molares de  $\text{OH}^-$  em relação à concentração molar de  $\text{Al}^{+3}$ , a produção de soluções de cloreto de polialumínio (CPA) podem permitir a fabricação de diferentes tipos de coagulantes e que tendem a apresentar distintas características de composição e comportamento com respeito ao processo de coagulação (Pernitski et al, 2003).

A relação entre a concentração molar de  $\text{OH}^-$  adicionado em relação à concentração molar de  $\text{Al}^{+3}$  é denominada de basicidade, sendo a mesma expressa por:

$$B_{\%} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Al}]} \cdot \frac{100}{3} \quad (1)$$

B% = basicidade do coagulante expresso em porcentagem (%)

$[\text{OH}^-]$  = concentração molar de íons hidroxila adicionados na solução

$[\text{Al}]$  = concentração molar de íons alumínio ou ferro em solução.

A influência da basicidade na eficiência do coagulante na desestabilização de partículas coloidais tem sido bem documentada, o que faz com que qualquer aplicação real sempre necessite de execução de ensaios em escala de laboratório e piloto (Wang et al, 2003). O cloreto de polialumínio pode ser produzido em concentrações que podem variar de 10% a 20% em massa expresso como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o que corresponde a concentrações molares de alumínio entre 3 M a 6 M. Assumindo que todo o alumínio presente na fase líquida esteja solúvel (solução subsaturada) e admitindo a existência das espécies monoméricas e poliméricas apresentadas na Tabela 1, tem-se que, em qualquer momento, a concentração total de alumínio pode ser escrita da seguinte forma:



$$Al_T = [Al^{+3}] + [Al(OH)^{+2}] + 7.[Al_7(OH)_{17}^{+4}] + 13.[Al_{13}(OH)_{34}^{+5}] + 2.[Al_2(OH)_2^{+4}] + [Al(OH)_4^{-}] \quad (2)$$

Reescrevendo a Equação 2 de forma que todas as espécies químicas possam ser escritas em função da concentração molar de  $Al^{+3}$ , tem-se que:

$$Al_T = [Al^{+3}] + \frac{K_1 \cdot [Al^{+3}]}{[H^+]} + \frac{K_2 \cdot [Al^{+3}]^2}{[H^+]^2} + \frac{K_3 \cdot [Al^{+3}]^7}{[H^+]^{17}} + \frac{K_4 \cdot [Al^{+3}]^{13}}{[H^+]^{34}} + \frac{K_5 \cdot [Al^{+3}]}{[H^+]^4} \quad (3)$$

Desta forma, analisando-se a Equação (3), observa-se que, dada uma concentração fixa molar de alumínio total, a distribuição de suas espécies monoméricas e poliméricas é somente função do pH e, uma vez sendo esta conhecida, pode-se estimar a distribuição das espécies em fase aquosa. As Figuras 1 a 4 apresentam a distribuição das espécies de alumínio estimadas para soluções de CPA com diferentes graus de neutralização.

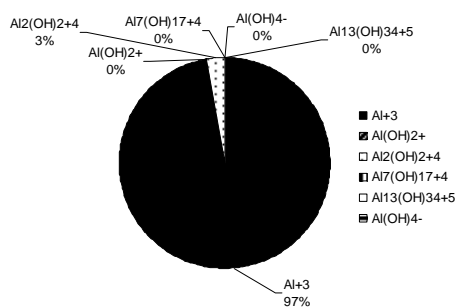


Figura 1 – Distribuição das espécies monoméricas e poliméricas de CPA para condição de pH=2

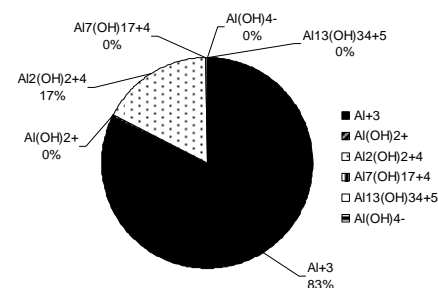


Figura 2 – Distribuição das espécies monoméricas e poliméricas de CPA para condição de pH=2,5

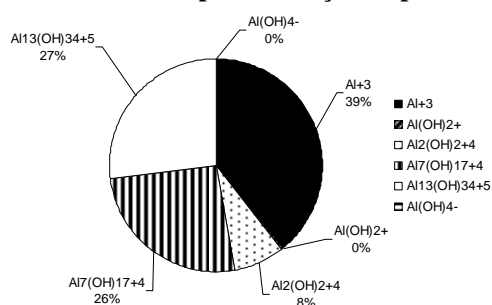


Figura 3 – Distribuição das espécies monoméricas e poliméricas de CPA para condição de pH=3

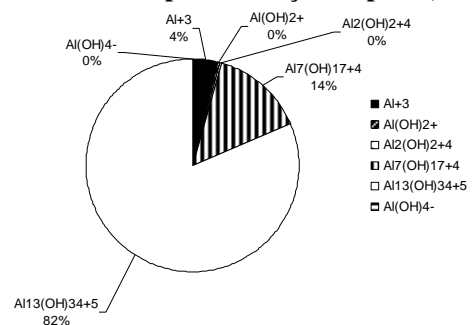


Figura 4 – Distribuição das espécies monoméricas e poliméricas de CPA para condição de pH=3,5

As soluções típicas de sulfato de alumínio produzidas em que o seu grau de neutralização seja bastante reduzido (Figura 1), isto é, para coagulantes cuja basicidade seja próxima de zero, tem-se que a concentração de molar de íons hidroxila é praticamente insignificante quando comparado com as concentrações de alumínio, o que faz com que estes estejam preponderantemente na forma de  $Al^{+3}$ . Com o aumento da basicidade do coagulante, a especiação do alumínio na fase líquida se altera, havendo a formação de espécies monoméricas e poliméricas, sendo estas espécies função do seu grau de neutralização. Observa-se que, com o aumento do pH da solução de coagulante de 2,0 para 2,5 (Figura 2), ainda assim a espécie química preponderante é o  $Al^{+3}$ , no entanto, a sua porcentagem relativa é diminuída de 97% para 83%, com conseqüente aumento na espécie  $Al_2(OH)_2^{+4}$  de 3% para 17%. Com a continuidade da neutralização da solução do coagulante, assumindo um valor de pH da fase líquida igual a 3,0 (Figura 3), tem-se que não somente há uma redução da porcentagem relativa de  $Al^{+3}$  de 83% para 39%, mas também da espécie  $Al_2(OH)_2^{+4}$  de 17% para 8%. Estas reduções de porcentagem mássica relativa das espécies monoméricas e poliméricas de baixo peso molecular correspondem a um respectivo aumento das concentrações molares das



espécies com maiores graus de hidrólise e polimerização, podendo-se citar as espécies  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{+4}$  e  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{+5}$ . Observa-se que para pH igual a 2,5 as concentrações molares de ambas as espécies é praticamente desprezível, sendo que com o seu aumento para 3,0 nota-se que as suas porcentagens relativas se elevam para 26% e 27%, respectivamente.

Posteriormente, com o aumento do pH da solução de coagulante para valores em torno de 3,5 (Figura 4), nota-se que as espécies preponderantes são o  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{+4}$  e  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{+5}$ , com 14% e 82%, respectivamente. No entanto, observa-se que para coagulantes cuja basicidade seja próxima de 100%, há a iminência de sua precipitação na forma de hidróxido de alumínio, o que faz com que, quanto maior seja a basicidade do coagulante, menor tenda a ser a sua estabilidade química na fase líquida.

Na prática, a comercialização de soluções de CPA é efetuada de forma que a sua maior basicidade não seja superior a 83%, a fim de que seja possível garantir a sua estabilidade química no transporte e estocagem e minimização dos riscos de precipitação das espécies poliméricas de alumínio na forma de hidróxidos metálicos.

Tendo em vista a diversidade de coagulantes que podem ser produzidos a partir do CPA e dada a sua potencialidade de emprego no tratamento de águas de abastecimento, faz-se de suma importância o conhecimento e definição de suas características físico-químicas que possibilitem balizar o seu adequado uso na Engenharia Sanitária e Ambiental.

## OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar, avaliar e otimizar o uso do CPA como agente coagulante isoladamente ou em conjunto com sais de ferro no tratamento de água bruta proveniente de mananciais com elevado estado de eutrofização. Deste modo, pretendeu-se mais especificamente:

- Estudar o comportamento químico de CPAs com diferentes graus de basicidade na fase líquida para águas brutas com baixa alcalinidade.
- Avaliação do comportamento do CPA como agente coagulante comparativamente com sais de ferro na redução da carga das partículas coloidais presentes na fase líquida.
- Otimização da aplicação do CPA como agente coagulante para águas brutas com elevado grau de eutrofização, isoladamente ou em conjunto com sais de ferro (sulfato férrico).

## MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida tendo-se empregado água bruta proveniente do Reservatório do Guarapiranga, sendo este um manancial superficial localizado na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Este se caracteriza por apresentar em elevado grau de eutrofização, sendo que as suas concentrações de algas podem variar de 2.000 células por mL até 100.000 células por mL em função das condições hidrometeorológicas. As amostras de água bruta foram coletadas durante o período de 18 meses (Setembro de 2004 a Dezembro de 2005), sendo que suas principais características físico-químicas estão apresentadas na Tabela 2. Todas as análises e determinações foram realizadas de acordo com APHA (2005).



Tabela 2: Caracterização físico-química da água bruta proveniente do Reservatório do Guarapiranga

Parâmetros	Reservatório do Guarapiranga
pH	7,0 a 7,4
Turbidez (UNT)	3,0 a 6,0
Cor real (UC)	10 a 15
Cor aparente (UC)	25 a 60
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	130 a 140
Alcalinidade ( $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ )	20 a 35
Nitrito ( $\text{mg}/\text{L}$ )	<0,2
Nitrato ( $\text{mg}/\text{L}$ )	<1,0
Fosfato total ( $\text{mg PO}_4^{-3}/\text{L}$ )	0,20 a 0,63
Ferro total ( $\text{mg}/\text{L}$ )	0,1 a 0,5
Manganês total ( $\text{mg Mn}/\text{L}$ )	0,06 a 0,1
Ferro solúvel ( $\text{mg}/\text{L}$ )	0,05 a 0,40
Manganês solúvel ( $\text{mg Mn}/\text{L}$ )	0,04 a 0,08
Sólidos Dissolvidos Totais ( $\text{mg}/\text{L}$ )	80 a 90
Sólidos em Suspensão Totais ( $\text{mg}/\text{L}$ )	8 a 12

Uma vez tendo sido coletada, a mesma foi acondicionada em bombonas de 20 litros de capacidade e imediatamente transportadas ao Laboratório de Saneamento “Prof. Lucas Nogueira Garcez” para a execução dos ensaios experimentais. Os ensaios conduzidos tendo por finalidade avaliar o comportamento do CPA como agente coagulante isoladamente ou em conjunto com sais de ferro no tratamento de águas de abastecimento foram executados em escala de “jar-test”, tendo-se empregado um total de três diferentes tipos de CPA, denominados doravante de CPA-0, CPA-46 e CPA-63. A principal diferença entre estes é o seu grau de neutralização, definida por sua basicidade. A Tabela 3 apresenta as principais características de todos os produtos químicos empregados na investigação experimental.

O comportamento dos diferentes CPAs empregados na investigação experimental com respeito ao seu grau de depleção do pH da fase líquida foi avaliado por meio de execução de curvas de titulação, tendo sido monitorado o pH da fase líquida em função da adição de diferentes dosagens de coagulante. A execução dos ensaios experimentais considerou o uso de um volume de amostra igual a 1.000 mL disposto em um béquer de igual capacidade e dosagem de coagulante em incrementos de aproximadamente 1,0 mg Al/L. Os ensaios referentes à determinação do potencial zeta das partículas coloidais previamente coaguladas com os diferentes CPAs e o sulfato férrico foram executados dispondo-se um volume de água bruta igual a 1000 ml em béquer com capacidade para igual volume e submetendo-a a um gradiente de velocidade superior a  $1.000 \text{ s}^{-1}$  por meio de um agitador mecanizado. A seguir, efetuava-se a adição simultaneamente de uma dosagem pré-determinada de pré-alcalinizante e do coagulante, podendo este ser o CPA de forma isolada ou em conjunto com o sulfato férrico, e após 60 segundos de mistura rápida, uma amostra de água coagulada era coletada para a determinação da carga das partículas coloidais tendo-se empregado a técnica de espalhamento eletroforético de luz (Zetasizer 2000 – Malvern Instruments). Os ensaios de determinação de potencial zeta das partículas coloidais foi efetuado de modo que pudessem ser combinados diferentes dosagens de CPA e sulfato férrico isoladamente ou em conjunto e, desta forma, pudesse ser avaliado o efeito sinérgico da combinação de ambos os coagulantes na redução da carga das partículas coloidais.

**Tabela 3: Características das soluções empregadas na investigação experimental**

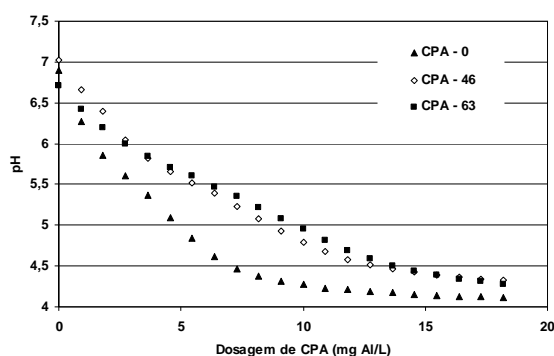
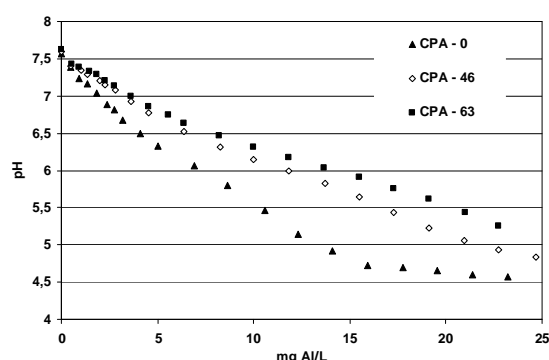
Solução	Fórmula	Concentração	Propriedades
Hidróxido de Sódio	NaOH	0,1 M	Solução
Sulfato Férrico	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	43% como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Solução Densidade: 1.550 g/L
CPA-0	Diversas fórmulas	10% como $\text{Al}_2\text{O}_3$	Basicidade: 0% Densidade: 1.000 g/L
CPA-46	Diversas fórmulas	18% como $\text{Al}_2\text{O}_3$	Basicidade: 46% Densidade: 1.000 g/L
CPA-63	Diversas fórmulas	11% como $\text{Al}_2\text{O}_3$	Basicidade: 63% Densidade: 1.000 g/L
Praestol 2500	Polímero de cadeia longa. Não iônico	100 mg/L	Sólido
Praestol 2515	Polímero de cadeia longa. Aniônico	100 mg/L	Sólido

Os procedimentos adotados na execução dos ensaios de “jar-test” foram inicialmente a transferência de um volume de 2 litros de amostra para cada um dos jarros do equipamento de “jar-test”. A seguir, a rotação do sistema de agitação era acertada para cerca de 200 rpm e, imediatamente o seu ajuste, era efetuada a adição do coagulante (CPA e ou sulfato férrico) e base para a correção do seu pH de coagulação. A correção do pH de coagulação foi efetuada mediante a adição de volumes pré-determinados de NaOH 0,1 M com base na execução de curvas de titulação específicas para cada água bruta em questão. Após 60 segundos de mistura rápida, a rotação era reduzida para 80 rpm, 50 rpm e 25 rpm e procedia-se a etapa de floculação considerando-se um tempo de mistura lenta igual a 3 minutos, 3 minutos e 4 minutos para cada respectiva rotação. Após 10 minutos de floculação, o equipamento era desligado e permitia-se a sedimentação dos flocos previamente formados, considerando-se intervalos de tempo de coletas de amostras de água decantada de modo a representar velocidades de sedimentação dos flocos iguais a 60 m/dia e 30 m/dia. Para alguns ensaios específicos de “jar-test” foram empregados polímeros sintéticos como auxiliares de floculação (Praestol 2500 e Praestol 2515) e, quando utilizados, a sua dosagem era efetuada decorrido 1 minuto após o início da etapa de floculação.

## APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

As Figuras 5 e 6 apresentam as curvas de titulação típicas obtidas para os diferentes CPAs empregados na investigação experimental tendo-se utilizado como matrizes água tratada e água bruta, respectivamente.

Observando-se as Figuras 3 e 4, pode-se notar que os diferentes CPAs possuem comportamento distinto com referência ao seu comportamento na fase líquida com respeito ao ser caráter ácido. O CPA – 0 foi o que apresentou maior caráter ácido quando comparado com os demais muito provavelmente motivado pelo fato do mesmo possuir a menor basicidade (0%).


**Figura 5 – Curvas de titulação para os CPAs empregando-se água de abastecimento como matriz**

**Figura 6 – Curvas de titulação para os CPAs empregando-se água bruta como matriz**



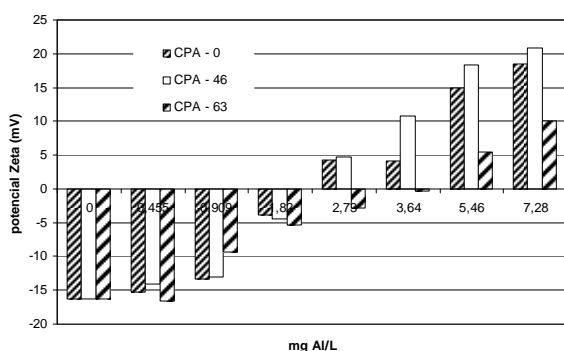


O fato do CPA – 0 possuir uma basicidade de 0% indica que as espécies de alumínio presentes em solução estejam preferencialmente na forma de  $Al^{+3}$ , o que do ponto de vista de comportamento químico na fase líquida, este deva ser semelhante a um cloreto de alumínio. Por sua vez, pode-se observar que, mantido fixa a dosagem de CPA expressa como mg Al/L, o que apresentou menor comportamento ácido na fase líquida foi o de maior basicidade (CPA – 63), tendo apresentado valores semelhantes quando comparado com o CPA – 46.

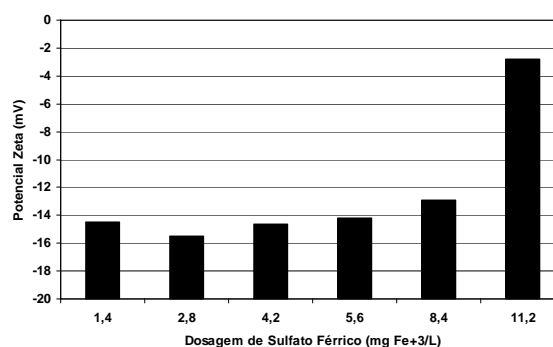
Do ponto de vista prático, pelo fato dos coagulantes a base de cloreto de polialumínio apresentarem alta basicidade e por possuírem já formadas as espécies poliméricas de alumínio, espera-se que, quando de sua adição na fase líquida, a depleção do seu pH seja reduzida, o que permita evitar o uso de pré-alcinlizantes na água coagulada, especialmente para águas brutas com baixa alcalinidade. No entanto, observando-se os resultados apresentados nas Figuras 3 e 4, se nota que a necessidade ou não do uso de pré-alcinlizantes é função não somente da alcalinidade da fase líquida, mas também das dosagens requeridas de coagulante. Portanto, mesmo os CPAs de maior basicidade também podem demandar dosagens de pré-alcinlizante, especialmente considerando-se o fato que a maior parte das águas superficiais no Brasil possuem baixa alcalinidade (valores inferiores a 40 mg  $CaCO_3/L$ ). Tendo em vista a maior solubilidade do alumínio na fase líquida quando comparado com sais de ferro, o ajuste do pH de coagulação quando do uso de CPAs faz-se de suma importância a fim de possibilitar o controle das suas concentrações residuais na fase líquida.

As Figuras 7 e 8 apresentam os valores de potencial zeta obtidos para as partículas coloidais presentes na água bruta quando submetidas a coagulação por intermédio dos CPAs e sulfato férrico empregados na investigação experimental, respectivamente.

Analisando-se a Figura 7, pode-se notar que, com o aumento da dosagem de CPA, independentemente de sua basicidade, ocorreu à reversão da carga das partículas coloidais da água coagulada, sendo que as dosagens de CPAs que possibilitaram a reversão de carga situaram-se entre 2,0 mg Al/L a 2,5 mg Al/L, o que corresponde a uma dosagem de 22 mg/L a 28 mg/L expresso como  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ . Particularmente, considerando-se as dosagens de CPAs que permitiram a reversão da carga das partículas coloidais, tem-se que estas podem ser consideradas relativamente elevadas e, dado que estas estão acima da solubilidade do alumínio na fase líquida, espera-se que ocorra a sua precipitação na forma de hidróxidos de alumínio. Uma vez que os cloretos de polialumínio empregados como coagulantes já possuem as suas espécies poliméricas pré-formadas quando do seu processo de produção, já era de se esperar que, com o aumento de sua dosagem aplicada como agente coagulante, ocorresse em algum momento à reversão da carga das partículas coloidais.



**Figura 7 – Potencial zeta da água coagulada em função da dosagem dos diferentes CPAs para pH da fase líquida entre 6,0 e 6,5**



**Figura 8 – Potencial zeta da água coagulada em função da dosagem de sulfato férrico para pH da fase líquida entre 6,0 e 6,5**

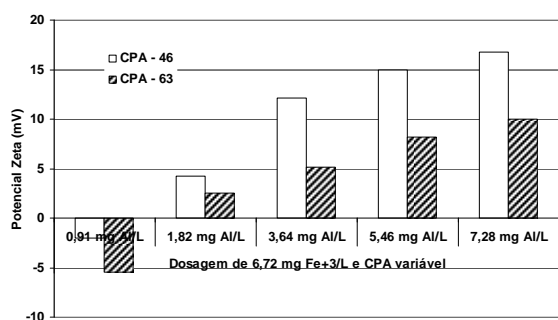
Naturalmente, como a dosagem necessária a fim de que seja possível a neutralização da carga das partículas coloidais é função de sua concentração na fase líquida, a necessidade de uma maior ou menor dosagem de CPA aplicada deve, de algum modo, estar diretamente relacionada a turbidez da água bruta. Isto significa que o uso unicamente do CPA como agente coagulante deverá requerer um especial cuidado operacional, uma vez que, em função da qualidade da água bruta, mantida constante a dosagem de CPA, a carga das partículas coloidais poderá tanto ser negativa como positiva.

Analisando-se os resultados experimentais apresentados na Figura 8 e comparando-se com os demais apresentados na Figura 7, observa-se que o comportamento do sal de ferro na desestabilização das partículas

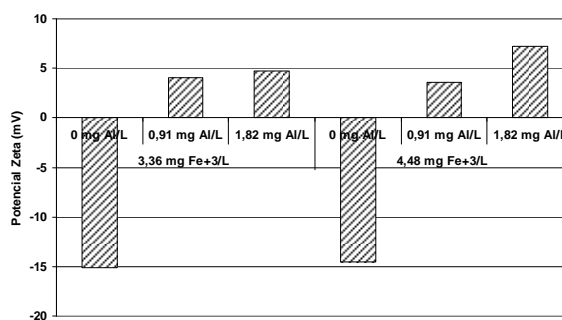
coloidais é particularmente diferente quando comparado com os CPAs. Nota-se que, com o aumento da dosagem de coagulante (sulfato férrico), há uma ligeira diminuição da carga das partículas coloidais e, para dosagens superiores a 30 mg/L, ocorre uma parcial neutralização das mesmas.

Uma vez que o ferro é altamente insolúvel em uma ampla faixa de pH tem-se que, mesmo para dosagens reduzidas de coagulante, a sua forma preponderante na fase líquida deverá ser na forma de hidróxido férrico e a sua precipitação deverá ocorrer na superfície das partículas coloidais. Desta forma, ao determinar-se o potencial zeta das partículas coloidais previamente coaguladas com sais de ferro, em verdade, está se determinando o potencial zeta do hidróxido metálico precipitado na superfície das partículas coloidais. Nota-se que, comparativamente com sais de CPA, o uso de sais de ferro como coagulante não permite a reversão da carga das partículas coloidais pelos motivos já expostos, o que o torna um coagulante particularmente interessante para o uso no tratamento de águas de abastecimento em que se requer o emprego de altas dosagens, notadamente para ETAs do tipo convencionais de ciclo completo e oriundas de mananciais com elevada concentração de partículas coloidais, tipicamente mananciais que apresentem elevado grau de eutrofização.

As Figuras 9 e 10 apresentam os valores de potencial zeta obtidos considerando-se o uso conjunto de sais de ferro e CPAs como coagulantes. Comparando-se as Figuras 8 e 9, pode-se observar que, para uma dosagem unicamente de sulfato férrico igual a 6,72 mg  $\text{Fe}^{+3}/\text{L}$  e pH de coagulação entre 6,0 e 6,5, a carga das partículas coloidais ainda apresenta-se negativa, situando-se entre -12 mV e -14 mV. No entanto, para esta mesma dosagem de sulfato férrico e pH de coagulação, com a aplicação dos CPA – 46 e CPA – 63 observou-se uma significativa redução na carga das partículas coloidais, tendo ocorrido, inclusive a sua reversão de carga para dosagens de CPA superior a 1,82 mg Al/L.



**Figura 9 – Potencial zeta da água coagulada em função da dosagem de CPA e sulfato férrico. pH da fase líquida entre 6,0 e 6,5**



**Figura 10 – Potencial zeta da água coagulada em função da dosagem de CPA - 63 e sulfato férrico. pH da fase líquida entre 6,0 e 6,5**

Desta forma, ainda que ocorra o uso conjunto de ambos os agentes coagulantes no tratamento de águas de abastecimento há a necessidade de um rigoroso controle do processo de coagulação, evitando, deste modo, a reversão da carga das partículas coloidais, com conseqüente prejuízo aos processos unitários de jusante. Do ponto de vista prático, recomenda-se que o controle do processo de coagulação em ETAs que utilizem CPAs como coagulante o seja feito não somente por intermédio das características visuais dos flocos formados durante os processos de coagulação e floculação, mas também, por meio de avaliação da carga das partículas coloidais.

O comportamento dos CPAs com respeito a reversão da carga das partículas coloidais foi muito similar entre si, tendo-se observado que o CPA – 46 apresentou uma maior capacidade de neutralização da carga coloidal quando comparado com o CPA – 63. Esta diferença observada está muito provavelmente associada ao fato de que, para uma basicidade ligeiramente menor, há uma maior formação de espécies poliméricas hidrolizadas com uma maior carga coloidal positiva, o que permite que o mesmo tenha maior efetividade na neutralização da carga das partículas coloidais.

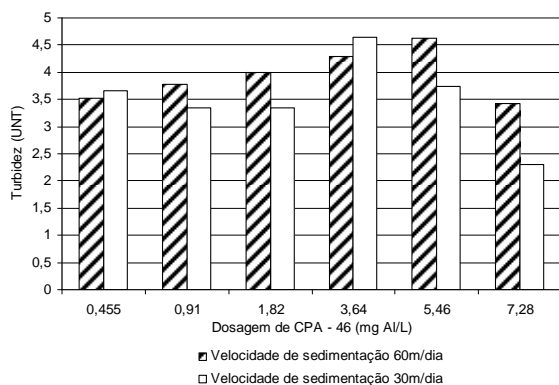
Observando-se as Figuras 8, 9 e 10, pode-se observar que, quando foi empregado unicamente o sulfato férrico como coagulante nas dosagens de 3,36 mg  $\text{Fe}^{+3}/\text{L}$  a 6,72 mg  $\text{Fe}^{+3}/\text{L}$ , não foi evidenciada uma redução significativa do potencial zeta das partículas coloidais e, no entanto, para estas dosagens de sulfato férrico, quando foram combinadas com dosagens de CAP iguais a 0,91 mg Al/L e 1,81 mg Al/L, houve a sua reversão



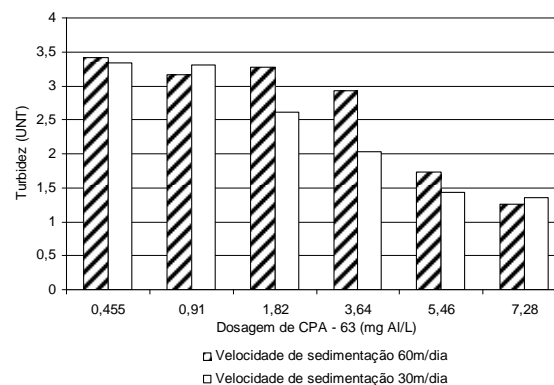


de carga, tendo-se obtido valores de potencial zeta em torno de +5 mV a +8 mV, respectivamente. Nota-se, inclusive, que a reversão da carga das partículas coloidais ocorreu em função unicamente da dosagem de CPA e não das dosagens de sulfato férrico. Da mesma forma, tem-se que a reversão da carga das partículas coloidais foi tanto maior quanto maiores foram as dosagens de CPA e, deste modo, tem-se que a ação das espécies poliméricas dos CPA – 46 e CPA – 63 na redução da carga das partículas coloidais não ocorreu unicamente mediante a interação das mesmas com as partículas coloidais presentes na água bruta, mas também, nas interações existentes com o hidróxido férrico precipitado.

As Figuras 11 e 12 apresentam os resultados dos ensaios de “jar-test” executados para os CPA – 46 e CPA – 63, tendo-se mantido uma faixa de pH de coagulação constante e dosagens de coagulante variáveis.



**Figura 11 – Remoção de turbidez para diferentes velocidades de sedimentação. CPA – 46 e pH entre 6,0 e 6,5**

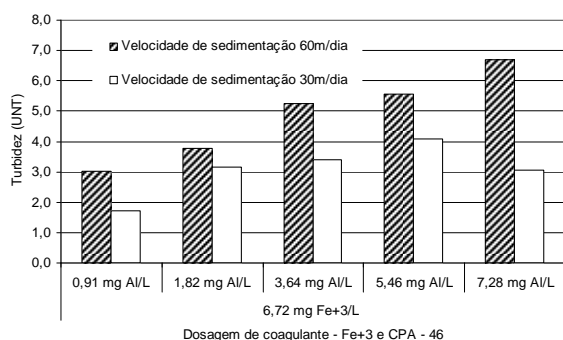


**Figura 12 – Remoção de turbidez para diferentes velocidades de sedimentação. CPA – 63 e pH entre 6,0 e 6,5**

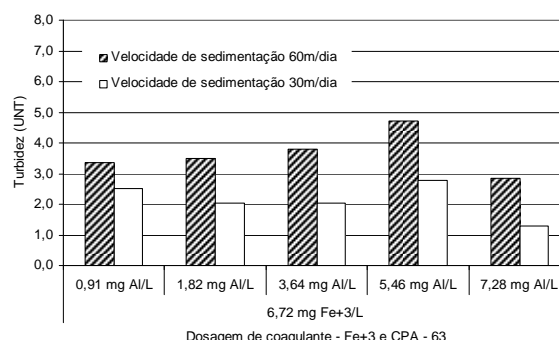
Os resultados obtidos de qualidade de água decantada quando do uso do CPA – 46 (Figura 11) quando comparado com o CPA – 63 (Figura 12) podem ser considerados relativamente piores, mesmo para altas dosagens de coagulante, tendo-se observados valores de turbidez da água decantada sempre superiores a 3,0 UNT. Deste modo, reforça-se o fato de que o comportamento de CPAs como agente coagulante tendem a ser bastante diferentes entre si, sendo extremamente difícil definir um padrão de comportamento sem que sejam conduzidos ensaios experimentais específicos. Dado que os valores de turbidez da água decantada não foram satisfatórios quando do emprego dos CPAs unicamente como agente coagulante, uma provável explicação para tal comportamento está relacionada ao fato de que, quando aplicado em concentrações superiores a sua solubilidade em meio aquoso, o alumínio aplicado na fase líquida precipita-se na forma de hidróxido de alumínio, tendo este um caráter de extrema fragilidade, sendo suscetível à ruptura para baixos valores de gradientes de velocidade e produzindo flocos com menores velocidades de sedimentação quando comparados com os flocos formados quando do uso do ferro como coagulante.

Desta forma, ao assumir a necessidade de uma dosagem elevada de CPA como agente coagulante para uma água específica, espera-se que o seu comportamento na fase líquida seja semelhante ao sulfato de alumínio, isto é, as espécies monoméricas e poliméricas do coagulante tenderão a precipitar-se na forma de hidróxido de alumínio quando o seu produto de solubilidade for atingido. A diferença fundamental existente entre ambos os coagulantes reside no fato de que, uma vez terem sido as espécies monoméricas e poliméricas previamente formadas na solução de CPA quando de seu processo de fabricação e não diretamente na fase líquida quando da adição do sulfato de alumínio como agente coagulante, a depleção no pH tende a ser menor quando do uso do CPA quando comparado com o sulfato de alumínio. Assim sendo, para ETAs que tenham limitações em seus sistemas de dosagem de pré-alcalinizantes e que não disponham de condições físicas de ampliação, ainda que apresentem maior custo de aquisição, pode-se tornar interessante o emprego do CPA em detrimento ao uso do sulfato de alumínio como coagulante.

As Figuras 13 e 14 apresentam os resultados experimentais dos ensaios de jar-test conduzidos com a combinação do sulfato férrico e CPA – 46 e CPA – 63 como agentes coagulantes, tendo-se mantido constante a dosagem de sulfato férrico e a faixa de pH de coagulação e variado a dosagem de CPA.



**Figura 13 – Remoção de turbidez para diferentes velocidades de sedimentação. Sulfato férrico e CPA – 46. pH entre 6,0 e 6,5**



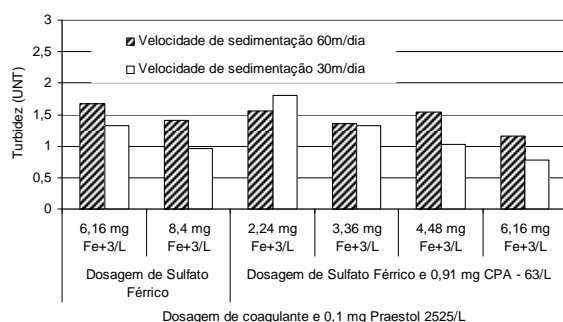
**Figura 14 – Remoção de turbidez para diferentes velocidades de sedimentação. Sulfato férrico e CPA – 63 e pH entre 6,0 e 6,5**

De um modo geral, uma vez tendo-se analisado os resultados experimentais apresentados nas Figuras 13 e 14, pode-se observar que para dosagens de CPA superiores a 2,0 mg Al/L, há uma piora na qualidade da água decantada para ambas as velocidades de sedimentação de 60 m/dia e 30 m/dia. Muito provavelmente, esta piora na qualidade da água decantada está associada à reversão da carga das partículas coloidais quando da aplicação de dosagens de CPA superiores a 2,0 mg Al/L quando combinado com o sulfato férrico, conforme discutido anteriormente (Figuras 9 e 10).

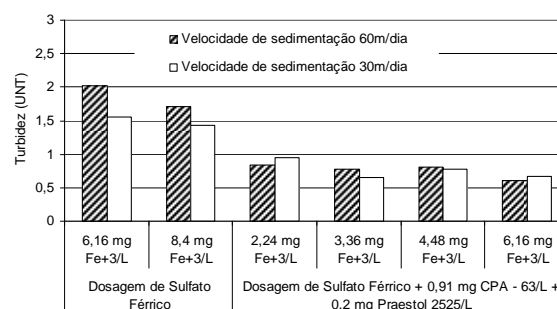
Comparando-se os resultados da turbidez da água decantada para os ensaios de coagulação conduzidos com sulfato férrico combinado com CPA, não se observou uma melhora significativa na qualidade da água decantada, muito provavelmente associada ao fato de que a formação de flocos de hidróxido de ferro associados a flocos de hidróxido de alumínio tornou o conjunto deste mais frágil e com conseqüente menor velocidade de sedimentação. No entanto, observa-se que a combinação de coagulantes a base de ferro (sulfato férrico) e CPA produziram uma melhor qualidade da água decantada quando comparado com o uso isolado de CPA como coagulante, motivado pelo fato de que os flocos de hidróxidos de ferro tendem a apresentar uma maior resistência a tensões de cisalhamento e velocidades de sedimentação quando comparado com flocos formados a partir do uso do alumínio como coagulante.

Uma vez os resultados experimentais indicaram que a combinação do CPA isoladamente ou em conjunto com sulfato férrico não permitiu a produção de água decantada com baixos valores de turbidez, foram conduzidos ensaios de “jar-test” adicionais tendo-se empregado polímeros como auxiliares de floculação. Para tanto, foram empregados dois polímeros (Praestol 2500 e Praestol 2515) fornecidos pela DEGUSSA HULLS, cujas características principais estão apresentadas na Tabela 3. Com base nos resultados experimentais, observou-se que o polímero Praestol 2515 permitiu a obtenção de água decantada com menores valores de turbidez quando comparado com o Praestol 2500 e, deste modo, as Figuras 15 e 16 apresentam alguns resultados típicos obtidos.

Comparando-se os resultados experimentais apresentados nas Figuras 13 e 14 com os dispostos nas Figuras 15 e 16, pode-se notar que a adição de dosagens de polímero Praestol 2515 iguais ou superiores a 0,1 mg/L permitiu a produção de água decantada com valores de turbidez inferiores a 1,5 UNT, valor este relativamente melhor ao obtido quando do uso do CPA isoladamente ou em conjunto com o sulfato férrico. Uma vez que o emprego do CPA como agente coagulante em dosagens elevadas permite que o produto de solubilidade do alumínio seja excedido na fase líquida, a sua posterior precipitação na forma de hidróxido de alumínio faz com que os flocos apresentem características de sedimentabilidade semelhantes quando do uso do alumínio na forma de sulfato de alumínio. Desta forma, o uso de polímeros como auxiliares de floculação faz-se de suma importância a fim de permitir a obtenção de flocos com maiores velocidades de sedimentação e resistentes a tensões de cisalhamento introduzidas pelo escoamento.



**Figura 15 – Remoção de turbidez para diferentes velocidades de sedimentação. Sulfato férrico, CPA – 63 e 0,1 mg Praestol 2525/L. pH entre 6,0 e 6,5**



**Figura 16 – Remoção de turbidez para diferentes velocidades de sedimentação. Sulfato férrico, CPA – 63 e 0,2 mg Praestol 2525/L. pH entre 6,0 e 6,5**

Pode-se observar que o aumento da dosagem de polímero Praestol 2515 de 0,1 mg/L (Figura 15) para 0,2 mg/L (Figura 16) permitiu a produção de água decantada com valores de turbidez inferiores a 1,0 UNT para ambas as velocidades de sedimentação de 60 m/dia e 30 m/dia. Pode-se observar que, em todos os jarros em que houve a combinação do sulfato férrico e do CPA e em que ocorreu a aplicação do polímero como auxiliar de floculação, os valores de turbidez da água decantada situaram-se entre 0,6 UNT e 1,0 UNT, o que evidencia a necessidade da aplicação de polímeros como auxiliares de floculação, não somente quando houver a combinação de ambos os coagulantes, mas também quando houver unicamente a aplicação de CPA.

Tem-se, portanto, que o uso do CPA como agente coagulante, embora apresente vantagens operacionais quando comparado com o sulfato de alumínio, ainda sim apresenta comportamento semelhante com respeito à produção de hidróxidos de alumínio com baixa velocidade de sedimentação dos flocos, o que exige a sua utilização conjunta com polímeros como auxiliares de floculação quando da operação de ETAs do tipo convencional de ciclo completo. Com base nos custos dos coagulantes tradicionalmente disponíveis no mercado nacional (sulfato de alumínio, sulfato férrico, cloreto férrico e CAP), tem-se que a maior vantagem do CPA reside no fato deste não permitir a ocorrência das reações de hidrólise diretamente na fase líquida com posterior depleção do pH da fase líquida. Como as espécies hidrolisadas formadas e presentes na solução de CPA apresentam elevada capacidade de neutralização da carga das partículas coloidais na água bruta, a sua maior aplicabilidade está direcionada para ETAs do tipo filtração direta ou filtração em linha e não para ETAs do tipo convencional de ciclo completo.

Como ETAs do tipo convencional de ciclo completo necessitam da formação de hidróxidos de alumínio e dado que estes apenas tendem a ocorrer quando o mecanismo de coagulação é operado na varredura, as vantagens do CPA em relação aos tradicionais sais de alumínio e ferro tendem a ser reduzidas, uma vez que o seu custo de aquisição é sensivelmente maior quando comparado com o sulfato de alumínio e sulfato férrico. A maior justificativa para o uso de CPAs em ETAs do tipo convencional associa-se a águas brutas com baixa alcalinidade e que necessitem de elevadas dosagens de pré-alcalinizantes para o controle do pH de coagulação. Como muitas ETAs apresentam grandes limitações em seus sistemas de dosagem de pré-alcalinizantes, o uso de CPA isoladamente ou em conjunto com sais de ferro ou sulfato de alumínio pode ser atrativa do ponto de vista operacional, compensando o aumento dos custos com produtos químicos.

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados experimentais, pode-se concluir que:

- A depleção no pH da fase líquida observada para os CPAs empregados na investigação experimental foi inversamente proporcional a sua basicidade, isto é, quanto maior foi o seu valor, menor a queda no pH da fase líquida.
- Para todos os CPAs avaliados, independentemente de sua basicidade, observou-se que para dosagens superiores a 2,0 mg Al/L houve a reversão da carga das partículas coloidais, o que indica a necessidade de um controle do processo de coagulação tendo por base a determinação da carga das partículas coloidais quando do seu emprego no tratamento de águas de abastecimento.



- Embora a coagulação com sais de ferro não tenha permitido a reversão da carga das partículas coloidais, quando combinado com CPAs, observou-se a sua reversão de cargas, o que indica a interação das espécies poliméricas de alumínio não somente com a superfície das partículas coloidais, mas também com o hidróxido férrico precipitado.
- Os valores de turbidez da água decantada obtidos quando do emprego de CPAs com diferente basicidade foram distintos entre si, o que reforça o fato de que o comportamento de CPAs como agente coagulante tendem a ser bastante diferentes entre si, sendo extremamente difícil definir um padrão de comportamento sem que sejam conduzidos ensaios experimentais específicos.
- A utilização do CPA em dosagens elevadas favorece a precipitação do alumínio na forma de hidróxidos, o que faz com que os flocos formados apresentem características de sedimentabilidade semelhantes quando do uso do alumínio na forma de sulfato de alumínio como coagulante. Desta forma, torna-se atrativo o uso de polímeros como auxiliares de floculação a fim de permitir a obtenção de flocos com maiores velocidades de sedimentação e resistentes a tensões de cisalhamento introduzidas pelo escoamento.
- A maior aplicabilidade dos CPAs está direcionada para ETAs do tipo filtração direta ou filtração em linha e não para ETAs do tipo convencional de ciclo completo, uma vez que, tendo em vista a necessidade de formação de flocos de hidróxido de alumínio que possam ser passíveis de remoção em unidades de sedimentação, torna-se indiferente o seu uso quando comparado com o sulfato de alumínio.

A maior justificativa para o uso de CPAs em ETAs do tipo convencional associa-se a águas brutas com baixa alcalinidade e que demandem elevadas dosagens de coagulante. Deste modo, em face da necessidade de aplicação de elevadas dosagens de pré-alcalinizantes para o controle do pH de coagulação, pode-se justificar o emprego de CPAs com vistas a redução dos problemas operacionais impostos por deficiências nos sistemas de preparo e dosagem de pré-alcalinizantes.

## AGRADECIMENTOS

A FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio financeiro concedido (Processo 2004/03178-6) e Bolsa de Iniciação Científica (Processo 2004/03177-0).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21º ed. Washington, D.C., USA, 2005
2. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. *Polymeric inorganic coagulants*. American Water Works Association Research Foundation, Denver, 91 p. 1989.
3. BARBOSA, A.B.D., MENDES, M.J., BAYLÃO, T.W.S. *Emprego do policloreto de alumínio em uma estação de filtração direta com água proveniente de manancial em processo de eutrofização*. In: 22 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1., JOINVILLE, 2003.
4. DALSSASSO, R.L., SENS, M.L. Filtração direta com pré-Floculação e coagulação com sulfato de alumínio e hidroxiclreto de alumínio: estudo com água de manancial eutrofizado. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n.3, p. 241-249, 2006
5. FAN, M., SUNG, S., BROWN, R.C., WHELOCK, T.D., LAABS, F. Synthesis, characterization, and coagulation of polymeric ferric sulfate. *Journal of Environmental Engineering*, v. 128, n. 6, June, 2002
6. FERREIRA FILHO, S.S., MENDES, R.L., SINELLI, P.H., CIPRIANI, M.J.I., FERNANDES, A.N. *Aplicação de polímeros catiônicos em conjunto com coagulantes inorgânicos como auxiliares de coagulação para a otimização de estações de tratamento de água*. In: 22 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1., JOINVILLE, 2003.
7. GRAY, K.A., YUO, C., O'MELIA, C.R. Inorganic metal polymers: preparation and characterization. *Journal American Water Works Association*, p.136-146, April. 1995.
8. NUNES, L.M.S., AVELINO, F.F., REBOUÇAS, G.P., PÁDUA, V.L. *Influência da basicidade do hidróxi-cloreto de alumínio na filtração direta descendente*. In: 22 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1., JOINVILLE, 2003.



9. PERNITSKY, D.J., EDZWALD, J.K. Solubility of polyaluminium coagulants. *Journal of Water Supply: Research and Technology*, v.52, n.3, p. 395-406, 2003
10. SNOEYINK, V.L., JENKINS, D. *Water chemistry*. New York, John Wiley & Sons, 463p, 1980.