



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO AMBIENTAL E
RECURSOS HÍDRICOS**

DISSERTAÇÃO

**REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO, FERRO E MANGANÊS DE ÁGUAS
DE ABASTECIMENTO ATRAVÉS DOS PROCESSOS DE DESSORÇÃO GASOSA,
NANOFILTRAÇÃO E OXIDAÇÃO COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO**

ORIENTADOR: PROF. DR. ANTÔNIO DOMINGUES BENETTI

ALUNO DE MESTRADO: DAYANA MILENA AGUDELO CASTAÑEDA

Porto Alegre-RS, 31 de maio de 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS - IPH
MESTRADO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL

**REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO, FERRO E MANGANÊS DE ÁGUAS
DE ABASTECIMENTO ATRAVÉS DOS PROCESSOS DE DESSORÇÃO GASOSA,
NANOFILTRAÇÃO E OXIDAÇÃO COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO**

DAYANA MILENA AGUDELO CASTAÑEDA

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e
Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, como requisito
parcial para a para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento
Ambiental (M.Sc.)**

Orientador: Prof. Dr. Antônio Domingues Benetti

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ruben Bresaola Junior – FEC/UNICAMP

Dra. Cristina Costa – DEPDT/CORSAN

Prof. Dr. Gino Roberto Gehling – IPH/UFRGS

Porto Alegre-RS, 31 de maio de 2010

DEDICATÓRIA

A minha família de sangue e de coração

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. Antônio Domingues Benetti, meus sinceros agradecimentos pelo incentivo, apoio, confiança, dedicação e paciência.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul –UFRGS pelo ensino e qualidade.

Ao Instituto de Pesquisas Hidráulicas - IPH pela aceitação no seu programa, pela acolhida e apoio.

À todos os funcionários do IPH que de muitas formas ajudaram no desenvolvimento da pesquisa.

Ao Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre – DMAE, pela cooperação e por permitir o desenvolvimento da pesquisa na Estação de Tratamento de Água- Lomba do Sabão.

À Bolsista de Iniciação Científica Kamila Passos pelo grande apoio e colaboração na realização dos ensaios, testes e análises.

À toda mi familia que desde Colombia me dio su apoyo emocional y espiritual durante todo este proceso, siempre me entendieron y brindaron su amor incondicional.

Ao meu namorado Fabrício, por seu amor, apoio, luta e paciência.

À todos los que conocí durante esta travesía y que hoy en día son más que amigos, mis hermanos. Me refiero a Wendy, Johe, Adri, Anya, Felipe, Angélica F, Angélica B, Adriana, Humberto, Leidy, Carlos, Fausto, Aleja, Maria, Paula, Jaime, Mónica.

Aos meus colegas que se tornaram meus grandes amigos, Fabrício, Maria Cristina, Vivi, Ester, Angélica, Magui, Diego.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo suporte financeiro do projeto (Processo 481134/2008-5, Edital MCT-CNPq 14/2008-Universal).

RESUMO

Inúmeras regiões brasileiras apresentam problemas qualitativos em seus mananciais de abastecimento, originando dificuldades para a potabilização da água distribuída nas cidades. Geralmente, os consumidores julgam a segurança da água potável que bebem através de seus sentidos organolépticos. Os processos convencionais utilizados nas estações de tratamento de água não são efetivos na remoção de muitos compostos que causam cor, gosto e odor na água. Devido a isto, é comum que as companhias de saneamento recebam reclamações por parte dos consumidores sobre a qualidade da água distribuída. Dentre os compostos que causam gosto, odor e cor na água encontram-se o sulfeto de hidrogênio, o ferro e o manganês. O sulfeto gera um odor de “ovo podre”, perceptível a concentrações que variam entre 0,05 e 0,1 mg·L⁻¹. Manganês e ferro estão associados principalmente a produção de cor e precipitados na água. Desta forma, o objetivo da pesquisa proposta foi estudar técnicas de tratamento alternativas as convencionais para controlar gosto, cor e odor na água potável pela presença de sulfeto de hidrogênio, ferro e manganês. Os processos investigados foram aeração em torre de dessorção, nanofiltração em membrana e oxidação com permanganato de potássio. Os testes foram realizados com água bruta oriunda do reservatório da Lomba do Sabão, em Porto Alegre.

Os ensaios de oxidação anteriormente à clarificação físico-química constaram de 4 etapas. Na primeira, foram testados o cloreto férrico e o sulfato de alumínio, possibilitando a elaboração de diagramas de coagulação. Na segunda etapa, foi calculada a eficiência da coagulação na remoção de Fe(II), Mn(II) e H₂S. Na terceira etapa, foi calculada a demanda do oxidante na água. Finalmente, na quarta etapa realizaram-se ensaios de oxidação do permanganato associado à clarificação físico-química. Os resultados mostraram que o processo de coagulação conseguiu remover o ferro satisfatoriamente, mas não o manganês. Nos ensaios usando permanganato os resultados mostraram que as remoções de ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio foram de 92%; 59% e 94% (pH 7), e 93%; 74% e 100% (pH 8,0), respectivamente. No caso da relação estequiométrica, as reduções foram maiores quando foi usada a relação estequiométrica de 1,0 e pH 8,0 (89% para Mn e 95% para Fe).

O protótipo de torre de dessorção, localizado na ETA Lomba do Sabão, foi operado com razões ar:água de 8 e 12 m³:m³. As remoções de ferro variaram entre 14% a 31%; para manganês, não houve redução aparente. As concentrações efluentes de sulfeto de hidrogênio foram inferiores ao limite de detecção do método analítico, mostrando que houve volatilização do gás neste processo.

O protótipo do sistema de membranas de nanofiltração foi também instalado na ETA Lomba do Sabão. Foram realizados ensaios com vazões de 2 e 4 L·min⁻¹, correspondentes a taxas de aplicação de 14 e 28 L·h⁻¹·m⁻² a 25°C. As rejeições da membrana para a taxa de 14 L·h⁻¹·m⁻² foram de 91%, 96% e 100% (<LD) para ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio, respectivamente; para a taxa de 28 L·h⁻¹·m⁻² as reduções foram de 89%, 92% e 100%.

Os três processos mostraram ser efetivos para remover sulfeto de hidrogênio. A dessorção foi particularmente ineficiente na redução de Mn(II), ao contrário da oxidação com permanganato, onde a remoção atingiu cerca de 75% ao pH 8,0. A nanofiltração, nos ensaios realizados, atingiu os maiores valores de redução dos compostos estudados.

Palavras-chave: *Gosto, cor e odor, ferro, manganês, sulfeto de hidrogênio, aeração, dessorção gasosa, nanofiltração, oxidação, permanganato de potássio.*

ABSTRACT

Many regions in Brazil have problems associated with the water quality of their supplies, which bring problems to the production of safe drinking water that is distributed in communities. Generally, consumers judge the drinking water safety through the use of their organoleptic senses. The conventional processes used in water treatment are not effective to remove many compounds that cause color, taste and odor in water. For this reason water utilities frequently receive complaints by angry consumers unsatisfied with the quality of drinking water. Among the compounds that cause taste, odor and color in drinking water are hydrogen sulfide, iron and manganese. Sulfide generates a "rotten egg" smell, perceptible at concentrations between 0.05 and 0.1 mg·L⁻¹. Manganese and iron are mainly associated with the formation of color and precipitates in water. The objective of this research was to study alternative treatment technologies to remove hydrogen sulfide, iron and manganese from drinking water. The investigated processes were air-stripping, nanofiltration and oxidation with potassium permanganate. Air stripping and nanofiltration pilot plants were supplied with water from Lomba do Sabão reservoir, located in Porto Alegre. Potassium permanganate oxidation was studied in laboratory using Jar tests systems and water from Lomba do Sabão.

Oxidation tests associated with chemical clarification were performed in four different phases. In the first, the coagulants ferric chloride and aluminum sulfate were tested, with preparation of coagulation diagrams. In the second phase, it was measured the removal of Fe(II), Mn(II) and H₂S during chemical clarification. The water oxidation demand was tested in the third experimental phase. Finally, the fourth phase encompassed tests using potassium permanganate associated with chemical clarification for the removal of Fe(II), Mn(II) and H₂S. The results demonstrated that coagulation removed iron efficiently, but not manganese. Using permanganate, reductions in iron, manganese and sulfide increased to 92%, 59% and 94% (pH 7,0), and 93%, 74% and 100% (pH 8,0), respectively. Higher removals were achieved at pH 8,0 and one time the compounds stoichiometric oxidation relation.

The air-stripping tower prototype was located at the Lomba do Sabão Water Treatment Plant. It operated with air to water ratios between of 8 and 12 m³:m³. Iron removal rates varied from 14% to 31%, while there were no removal for manganese. Hydrogen sulfide concentrations in plant's effluents were below the detection level, showing full volatilization of the gas during stripping.

The nanofiltration system prototype was also installed at Lomba do Sabão Water Treatment Plant. Tests were performed using flowrates of 2 and 4 L·min⁻¹, corresponding to hydraulic application rates of 14 e 28 L·h⁻¹·m⁻² a 25°C. The rejections for the 14 L·h⁻¹·m⁻² tests were 91%, 96% and 100% (<LD) for iron, manganese and sulfide, respectively; for 28 L·h⁻¹·m⁻², the reductions achieved 89%, 92%, and 100%.

The tested treatment processes were effective for hydrogen sulfide removal. Air-stripping was particularly inefficient for Mn(II) removal; on the contrary, permanganate oxidation reached 75% at pH 8,0. Tests with nanofiltration reached the highest removal rates for the studied compounds.

Keywords: *Taste, odor, color, iron, manganese, hydrogen sulfide, air-stripping, nanofiltration, oxidation, potassium permanganate.*

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1 Objetivo geral.....	2
2.2 Objetivos específicos.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1 Cor, gosto e odor na água potável	3
3.2 Ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio em mananciais de abastecimento de água	5
3.2.1 Ferro e manganês	5
3.2.2 Sulfeto de hidrogênio	6
3.3 Sistemas de tratamento.....	7
3.3.1 Oxidação com permanganato de potássio	7
3.3.2 Torre de dessorção gasosa.....	10
3.3.3 Separação em membrana de nanofiltração.....	11
3.4 Potencial elétrico das reações de oxidação por oxigênio e permanganato de potássio	16
3.4.1 Potencial de oxidação com oxigênio.....	16
3.4.2 Potencial de oxidação com permanganato de potássio.....	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 Água de abastecimento e funcionamento dos protótipos	20
4.2 Coleta de amostras e equipamentos	21
4.3 Curvas de calibração	22
4.4 Metodologia dos processos usados na pesquisa.....	23
4.4.1 Ensaios de oxidação com permanganato de potássio.....	24
4.4.2 Ensaios na torre de dessorção com ar.....	27
4.4.3 Ensaios no sistema de separação em membrana de nanofiltração.....	28
4.5 Tratamento de dados	29
4.6 Produtos químicos utilizados	29
4.7 Limite de detecção dos instrumentos	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES:.....	31
5.1 Características físicas e concentrações naturais de ferro, manganês e sulfetos na água de estudo	31
5.2 Ensaios de oxidação e clarificação físico-química.....	35
5.2.1 Determinação dos diagramas de coagulação e das dosagens ótimas	35
5.2.1.1 <i>Diagramas de coagulação do cloreto férrico</i>	35
5.2.1.2 <i>Diagramas de coagulação do sulfato de alumínio</i>	44
5.2.1.3 <i>Escolha do coagulante para os ensaios de remoção de Fe^{+2}, Mn^{+2}, H_2S por clarificação físico-química e oxidação</i>	53
5.2.2 Estudos de remoção de ferro e manganês na clarificação física-química	53
5.2.3 Determinação da demanda de permanganato de potássio	56
5.2.4 Ensaios de oxidação com permanganato de potássio associado à clarificação físico-química.....	59
5.3 Ensaios na torre de dessorção com ar e no sistema de membranas de nanofiltração	66
5.3.1 Ensaios preliminares sem contaminação da água de estudo	67
5.3.1.1 <i>Sistema torre de dessorção com ar</i>	67

5.3.1.2	<i>Sistema de nanofiltração em membrana</i>	69
5.3.1.3	<i>Análises estatísticas</i>	71
5.3.2	Ensaio finais com contaminação da água de estudo	73
5.3.2.1	<i>Sistema torre de dessorção com ar</i>	73
5.3.2.2	<i>Sistema de nanofiltração em membrana</i>	76
5.3.2.3	<i>Análises estatísticas</i>	79
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	83
6.1	Ensaio de oxidação e clarificação físico-química.....	83
6.2	Ensaio na torre de dessorção.....	84
6.3	Ensaio sistema de membranas de nanofiltração	85
6.4	Recomendações	85
7.	BIBLIOGRAFIA	86
Anexo A:	Resultados dos ensaios jarteste usando cloreto férrico como coagulante.....	91
Anexo B:	Resultados dos ensaios jarteste usando sulfato de alumínio como coagulante	94
Anexo C:	Resultados dos ensaios para avaliação da remoção usando cloreto férrico como coagulante (jarteste).....	98
Anexo D:	Resultados dos ensaios no teste de oxidação usando o permanganato de potássio como oxidante e o cloreto férrico como coagulante	102
Anexo E:	Resultados dos ensaios na primeira etapa usando água bruta no sistema de dessorção e no sistema de nanofiltração em membrana	105
Anexo F:	Resultados dos ensaios na segunda etapa usando água de estudo adicionando sais de ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio no sistema de dessorção com ar em torre e no sistema de nanofiltração com membrana	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático de uma membrana tipo espiral.	14
Figura 2. Fluxograma de funcionamento dos protótipos (Fonte: Zat, 2009).....	21
Figura 3. Foto do equipamento jarteste usado nos ensaios de oxidação	22
Figura 4. Curva de calibração da variação do manganês manganoso (Mn^{+2}) em função da absorbância	23
Figura 5. Curva de calibração da variação do ferro ferroso (Fe^{+2}) em função da absorbância.	23
Figura 6. Protótipo da torre de dessorção gasosa instalada na ETA Lomba do Sabão	28
Figura 7. Protótipo do sistema de separação em membrana de nanofiltração.....	29
Figura 8. Variação dos valores de temperatura da água de estudo.....	31
Figura 9. Variação de turbidez e pH da água de estudo	32
Figura 10. Variação de cor aparente da água de estudo	32
Figura 11. Variação da concentração de sulfeto de hidrogênio na água de estudo	33
Figura 12. Variação da concentração de manganês manganoso na água de estudo.....	34
Figura 13. Variação da concentração de ferro ferroso na água de estudo	34
Figura 14. Diagrama de coagulação cloreto férrico: turbidez remanescente dia 1.....	37
Figura 15. Diagrama de coagulação cloreto férrico: turbidez remanescente dia 2.....	37
Figura 16. Diagrama de coagulação cloreto férrico: turbidez remanescente dia 3.....	38
Figura 17. Diagrama de coagulação cloreto férrico: turbidez remanescente dia 4.....	38
Figura 18. Diagrama de coagulação cloreto férrico: turbidez remanescente dia 5.....	39
Figura 19. Diagrama de coagulação cloreto férrico: turbidez remanescente dia 6.....	39
Figura 20. Diagrama de coagulação cloreto férrico: cor remanescente dia 1.....	41
Figura 21. Diagrama de coagulação cloreto férrico: cor remanescente dia 2.....	41
Figura 22. Diagrama de coagulação cloreto férrico: cor remanescente dia 3.....	42
Figura 23. Diagrama de coagulação cloreto férrico: cor remanescente dia 4.....	42
Figura 24. Diagrama de coagulação cloreto férrico: cor remanescente dia 5.....	43
Figura 25. Diagrama de coagulação cloreto férrico: cor remanescente dia 6.....	43

Figura 26. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: turbidez remanescente dia 1	46
Figura 27. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: turbidez remanescente dia 2	46
Figura 28. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: turbidez remanescente dia 3	47
Figura 29. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: turbidez remanescente dia 4	47
Figura 30. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: cor remanescente dia 1	49
Figura 31. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: cor remanescente dia 2	49
Figura 32. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: cor remanescente dia 3	50
Figura 33. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: cor remanescente dia 4	50
Figura 34. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: cor remanescente dia 5	51
Figura 35. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: cor remanescente dia 6	51
Figura 36. Curva de calibração da variação da concentração do permanganato de potássio em função da absorbância feita em um espectrofotômetro usando um comprimento de onda de 525 nm.	56
Figura 37. Concentração residual de permanganato de potássio para as diferentes dosagens e tempos de contato.	58
Figura 38. Remoções de turbidez, Fe^{+2} , Mn^{+2} e H_2S ao pH 7 nos ensaios de oxidação.....	63
Figura 39. Remoções de turbidez, Fe^{+2} , Mn^{+2} e H_2S ao pH 8 nos ensaios de oxidação.....	63
Figura 40. Remoções do ferro (II) nos ensaios de oxidação	64
Figura 41. Remoções do manganês (II) nos ensaios de oxidação	65
Figura 42. Diagrama de caixa Fe (II) para os ensaios de primeira etapa - dessorção	68
Figura 43. Diagrama de caixa Mn (II) para os ensaios da primeira etapa - dessorção.....	68
Figura 44. Diagrama de caixa H_2S para os ensaios da primeira etapa - dessorção	69
Figura 45. Percentagens de rejeição nos ensaios preliminares.....	70
Figura 46. Torre de dessorção em funcionamento	73
Figura 47. Diagrama de caixa de Fe (II), para os ensaios da segunda etapa - dessorção.....	75
Figura 48. Diagrama de caixa Mn (II) para os ensaios da segunda etapa – dessorção.....	76
Figura 49. Diagrama de caixa do H_2S para os ensaios da segunda etapa – dessorção.	76
Figura 50. Percentagens de rejeição para a vazão $2 L \cdot min^{-1}$ da segunda etapa.....	78
Figura 51. Percentagens de rejeição para a vazão $4 L \cdot min^{-1}$ da segunda etapa.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades estequiométricas da oxidação de ferro e manganês com permanganato de potássio.....	9
Tabela 2. Características físicas do material de empacotamento	11
Tabela 3. Classificação das membranas utilizadas em saneamento básico.....	13
Tabela 4. Vantagens e desvantagens da tecnologia de nanofiltração no tratamento de água.....	15
Tabela 5. Concentrações iniciais de Mn^{+2} , Fe^{+2} e H_2S planejadas nos ensaios para avaliação da remoção da clarificação físico-química.....	25
Tabela 6. Condições de ensaios escolhidas para os testes de oxidação com permanganato de potássio das formas reduzidas de manganês (Mn^{+2}), ferro (Fe^{+2}) e enxofre (H_2S)	26
Tabela 7. Produtos químicos utilizados na pesquisa	30
Tabela 8. Limites de detecção sonda multi-parâmetro.....	30
Tabela 9. Características da água bruta nos ensaios com cloreto férrico	35
Tabela 10. Dosagens ótimas e turbidez remanescente nos ensaios de coagulação com cloreto férrico.....	36
Tabela 11. Dosagens ótimas e cor remanescente para o cloreto férrico.....	40
Tabela 12. Dosagens ótimas cloreto férrico	44
Tabela 13. Valores médios de remoção para as dosagens escolhidas – cloreto férrico	44
Tabela 14. Características da água bruta nos ensaios com sulfato de alumínio	44
Tabela 15. Dosagens ótimas e turbidez remanescente para o sulfato de alumínio.....	45
Tabela 16. Dosagens ótimas e cor remanescente para o sulfato de alumínio.....	48
Tabela 17. Dosagens ótimas sulfato de alumínio.....	52
Tabela 18. Valores médios da remoção para as dosagens escolhidas – sulfato de alumínio	52
Tabela 19. Características da água de estudo coletada nos ensaios de clarificação físico-química	53
Tabela 20. Concentrações em $mg \cdot L^{-1}$ dos ensaios de coagulação antes e depois do processo.....	54
Tabela 21. Remoções de ferro, manganês e sulfeto de hidrogenio nos ensaios de coagulação - (%)..	54
Tabela 22. Remoções dos diversos compostos nos ensaios de coagulação - (%)	55
Tabela 23. Características da água de estudo usada no cálculo da demanda do oxidante.....	57
Tabela 24. Demanda do permanganato de potássio	58
Tabela 25. Características da água de estudo nos ensaios de oxidação.....	59
Tabela 26. Dosagem de permanganato de potássio nos ensaios de oxidação– Dosagem ótima $60 mg \cdot L^{-1}$ de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ a pH 7	60
Tabela 27. Dosagem de permanganato de potássio nos ensaios de oxidação– Dosagem ótima $60 mg \cdot L^{-1}$ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ a pH 8.....	61
Tabela 28. Médias de remoção nos ensaios de oxidação para cada relação estequiométrica e pH – (%)	62
Tabela 29. Médias de remoção nos ensaios de oxidação para cada relação estequiométrica - (%)	63
Tabela 30. Comparativos das remoções dos ensaios de clarificação com e sem o uso de oxidante – (%).....	65

Tabela 31. Características da água de estudo nos ensaios de dessorção e nanofiltração na primeira etapa	66
Tabela 32. Características da água de estudo nos ensaios de dessorção e nanofiltração na segunda etapa	67
Tabela 33. Características afluente e efluente dos ensaios de dessorção na primeira etapa.....	67
Tabela 34. Resultados ensaios de nanofiltração primeira etapa	69
Tabela 35. Medianas das rejeições obtidas nos ensaios de nanofiltração - primeira etapa – (%)	71
Tabela 36. Análise descritiva ferro ferroso ensaios primeira etapa.....	72
Tabela 37. Teste de Tukey para os ensaios da primeira etapa ferro ferroso	72
Tabela 38. Resultados ensaios de dessorção a uma razão ar:água de 12	74
Tabela 39. Características ensaios de dessorção a uma razão ar:água de 8.....	74
Tabela 40. Resultados dos ensaios de nanofiltração da segunda etapa – taxa de $14 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (Vazão de $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).....	77
Tabela 41. Resultados dos ensaios de nanofiltração da segunda etapa taxa de $28 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (Vazão de $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).....	77
Tabela 42. Resultados ferro, manganês e sulfeto de hidrogenio ensaios de nanofiltração.....	78
Tabela 43. Medianas das rejeições obtidas nos ensaios de nanofiltração segunda etapa – (%)	79
Tabela 44. Análise descritiva da remoção de ferro na segunda etapa	80
Tabela 45. Teste de Tukey para os ensaios da segunda etapa ferro	80
Tabela 46. Teste de Dunn para os ensaios da segunda etapa manganês	81
Tabela 47. Teste de Dunn para os ensaios da segunda etapa Sulfeto de Hidrogênio.....	82

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ABS_{Fe}	Valor da absorbância de cada leitura para cada padrão preparado, ao comprimento de onda de 510 nm
ABS_{Mn}	Valor da absorbância de cada leitura para cada padrão preparado, ao comprimento de onda de 525 nm.
C_{Fe}	Concentração do ferro ferroso em mgL ⁻¹
C_{Mn}	Concentração do manganês manganoso em mg·L ⁻¹
D	Dalton
E°	Potencial padrão de célula
e⁻	Elétron
LD	Limite de detecção
O.D.	Oxigênio dissolvido
pH	Potencial de hidrogênio
PTFE	Politetrafluoretileno
R	Coeficiente de correlação
uC	Unidades de cor (uH ou Pt-Co)
µg·L⁻¹	Microgramas por litro
uT	Unidades de turbidez

1. INTRODUÇÃO

Inúmeras regiões brasileiras apresentam problemas qualitativos em suas águas de abastecimento devido à poluição causada por esgotos domésticos e industriais, águas de drenagem urbanas e agrícolas e chorumes de resíduos sólidos, entre outros. Conseqüentemente, tem-se observado um aumento nas dificuldades encontradas para potabilização das águas nas Estações de Tratamento (ETA's). Algumas vezes, isto tem se refletido na distribuição de água com características indesejáveis de cor, gosto e odor, resultando em reclamações dos consumidores sobre a qualidade da água. A desconfiança dos consumidores com relação à qualidade da água distribuída na rede pública tem gerado um aumento substancial no consumo de água engarrafada, mesmo que esta tenha um custo muito superior ao da rede pública (ROYTE, 2008). A presença de gosto e odor em águas de abastecimento pode ser devida a diversos contaminantes, tais como ferro, manganês, sulfeto de hidrogênio, cloreto, fenóis, compostos aromáticos e metabólitos de microorganismos. As formas reduzidas de ferro, manganês e enxofre são características de ambientes redutores como o hipolímio de reservatórios e as águas subterrâneas. ETA's que captam água nestes locais freqüentemente encontram dificuldades com estes compostos. O problema pode se estender aos processos industriais, como branqueamento e tingimento (KENNETH, 1982).

Ferro e manganês causam manchas em aparelhos sanitários, roupas e utensílios domésticos. Dependendo da concentração, o manganês produz uma cor característica que se assemelha a refrigerantes do tipo cola. O sulfeto de hidrogênio, por sua vez, produz um gosto característico de "ovo podre" (PRIANTI et al., 2005; WHO, 2006). Recente relatório da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo aponta sais de ferro e manganês como dois dos principais contaminantes que causam não conformidade das águas subterrâneas em relação à potabilidade (SÃO PAULO, 2009).

Os processos de tratamento para remoção de ferro e manganês objetivam a conversão, por oxidação, de suas formas solúveis para as insolúveis, ocorrendo a precipitação destas nas etapas de decantação e filtração. Já o sulfeto de hidrogênio pode ser removido como gás, via dessorção, ou após a oxidação. A oxidação pode ocorrer por contato com o ar, por aeração, ou empregando-se oxidantes químicos, como o permanganato de potássio, cloro, dióxido de cloro e ozônio (BRESAOLA, Jr e SAMPAIO, 1996). Contudo, o potencial de redução (potencial de eletrodo-padrão) varia dependendo do agente oxidante utilizado.

Outra técnica que vem tendo utilização crescente no tratamento da água é a de separação em membranas de micro, ultra e nanofiltração. Esta última apresenta potencial para remover, além de matéria orgânica dissolvida, cátions e ânions divalentes (TAYLOR e WIESNER, 1999).

Desta forma, a pesquisa proposta estudou três processos de tratamento para remoção de ferro e manganês divalente (solúveis) e sulfeto de hidrogênio de águas de abastecimento visando melhorar as características de aceitabilidade da água potável.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral da pesquisa foi estudar três métodos de tratamento de água para abastecimento público para a remoção de compostos que conferem gosto, odor e cor a água potável, especificamente ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos da pesquisa foram:

- Avaliar a eficiência de remoção de ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio de águas de abastecimento usando um sistema de aeração em torre de dessorção gasosa, variando as razões ar-água.
- Avaliar a eficiência de remoção de ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio de águas de abastecimento em sistema de separação em membrana de nanofiltração, variando as taxas de aplicação.
- Avaliar a eficiência de remoção de ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio de águas de abastecimento através de pré-oxidação usando o permanganato de potássio como agente oxidante.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cor, gosto e odor na água potável

Em muitas regiões do Brasil, a qualidade dos mananciais superficiais e subterrâneos tem se deteriorado devido ao aumento da descarga de despejos industriais, agrícolas, domésticos e de resíduos sólidos nas fontes de abastecimento. Segundo o Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (BRASIL, 2009), a quantidade do esgoto tratado nas grandes cidades é de apenas 32,5% dos 49,1% que são coletados. A deterioração da qualidade dos mananciais de abastecimento tem aumentado as dificuldades para a potabilização da água pelos métodos convencionais utilizados nas ETA's. Segundo Hoehn e Mallevialle (1995) os processos de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção com cloro não são efetivos para a remoção de muitos compostos que causam gosto e odor na água. Ademais, várias ETA's foram projetadas considerando uma qualidade da água diferente da atual, operando, assim, de maneira sobrecarregada (BENETTI, 2006). Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), os processos de aeração ou remoção por ar e a oxidação química são processos efetivos para a remoção de alguns contaminantes solúveis capazes de produzir gosto e odor. Kenneth (1982) explica que só um processo não garante a solução de todos os problemas em todas as ocasiões, mas que é possível dimensionar uma estação de tratamento com a flexibilidade necessária para ter vários dos métodos disponíveis e requeridos. As dificuldades aumentam também devido aos limites detectáveis de gosto e odor extremamente baixos. O problema é aumentado em alguns mananciais, devido às variações sazonais da qualidade da água (LALEZARY et al., 1984). As ETA's devem considerar estes aspectos para garantir a qualidade da água tratada e estratégias de controle para implementar de forma imediata.

Embora os problemas relacionados ao gosto, odor e cor tenham-se intensificado nas últimas décadas, uma revisão realizada por Persson (1995) indica a existência de problemas similares já na segunda metade do século 19. Em levantamento realizado pelo Programa de Modernização do Setor Saneamento (BRASIL, 2009), foi constatado que somente 34,7% dos 2918 prestadores municipais de abastecimento de água potável atendem aos padrões de potabilidade estabelecidos pelo Ministério de Saúde.

A atitude dos consumidores com relação a segurança da água potável distribuída é afetada, em grande medida, pela qualidade que é percebida através de seus próprios sentidos. É o método que os consumidores têm para julgar a qualidade e segurança dela (McGUIRE, 1995). Se a água apresentar cor, gosto ou odor desagradáveis, mesmo que estas características não tenham conseqüências diretas à saúde, os consumidores desconfiarão dela e recorrerão a fontes menos seguras (sem monitoramento) ou de maior custo (água engarrafada). Jardine et al.. (1999), comentam que nos

Estados Unidos, a indústria de tratamento da água tem aumentado seus investimentos com o fim de cumprir os novos padrões de potabilidade; mesmo assim, a compra de água engarrafada também tem aumentado. Estas tendências sugerem que os investimentos para melhorar a qualidade da água potável não geram necessariamente uma maior confiança entre o público consumidor. Portanto, o gosto ou odor na água potável deveriam ser tratados não só como um problema estético, mas como a forma de aumentar a confiança do consumidor.

A companhia de saneamento da cidade de Kaohsiung (Taiwan) realizou um estudo de satisfação da população com relação a qualidade da água distribuída. Constatou-se que a resposta dos consumidores dependeu, primariamente, da presença ou não de sabor desagradável na água (LOU et al., 2007). Nos Estados Unidos, tem sido constatado o aumento no consumo de água engarrafada principalmente pela preocupação dos consumidores com respeito à presença de gosto e sabor na água, mesmo depois de o governo ter investido no cumprimento dos Padrões de Potabilidade, mas não nos problemas de gosto e odor (McGUIRE, 1995). Outro estudo mostra que 52% das pessoas nesse país estão preocupados especificamente com o odor e gosto na água, entre os quais, 41% utilizam algum tipo de equipamento para o tratamento da água em nível domiciliar e 39% consomem água engarrafada (BAKER et al., 2006).

Em Porto Alegre, o Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) recebeu varias queixas devido a presença de gosto e odor na água potável durante o verão de 2005 (REISDÖRFER, 2005). Nesta ocasião eventos de floração de cianobactérias produziram compostos odoríferos 2-metilsisoborneol e geosmina, os quais não eram suficientemente removidos nos processos de tratamento (BENDATI et al. 2005).

A presença de cor em águas de abastecimento é devida principalmente à matéria orgânica associada aos ácidos fúlvicos e húmicos, as descargas de efluentes industriais, ao ferro e ao manganês. Estes últimos encontram-se também, junto com sulfeto de hidrogênio, entre os múltiplos compostos que contribuem para ocorrência de gosto e odor na água. Benetti et al. (2009) explicam que no hipolímnio de reservatórios e em águas subterrâneas, onde prevalecem condições anaeróbias, o ambiente redutor favorece a ocorrência das formas reduzidas solúveis de ferro, manganês e sulfato, respectivamente ferro ferroso, manganês manganoso e sulfeto de hidrogênio.

3.2 Ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio em mananciais de abastecimento de água

3.2.1 Ferro e manganês

A presença de ferro e manganês em águas naturais é devida, em parte, à dissolução de rochas e minerais e ao lançamento de certos resíduos industriais, que são logo tornados solúveis pela presença de dióxido de carbono e de condições anaeróbias nas águas. A maior parte do dióxido de carbono é formado pela decomposição bacteriana da matéria orgânica em águas poluídas ou pela extração do solo por lixiviação (MORANDI, 1987; AZEVEDO, 1966). Em condições anaeróbias, os agentes redutores podem reduzir os óxidos superiores de ferro e manganês aos estados ferroso (II) e manganoso (II) (MORANDI, 1987). Assim, teores relativamente altos de ferro e manganês solúveis podem ser encontrados em águas superficiais ou subterrâneas com baixos teores de oxigênio dissolvido e ricas em gás carbônico. Nestas condições, os carbonatos podem ser dissolvidos, formando bicarbonato ou sulfato ferroso ou manganoso. Geralmente, o ferro solúvel, o manganês solúvel e o sulfato encontram-se associados aos bicarbonatos, embora outros ânions possam estar presentes e ligados a estes metais. Em ambientes anaeróbios, o dióxido de manganês é reduzido a Mn^{+2} , que é solúvel na água. Também bactérias redutoras podem usar as formas insolúveis de ferro e manganês presentes na água como receptores de elétrons para obtenção de energia, transformando-os nas formas solúveis (SAWYER et al., 2003). Caso seja permitida a passagem de pequenas concentrações destes compostos para o sistema de distribuição, as bactérias redutoras podem prosperar e formar finas camadas de filmes que consumirão o cloro residual e ocasionarão problemas de gosto e odor na água (KENNETH, 1982). Sampaio (1995) também explica que estes compostos podem causar prejuízos em indústrias de papel, tecidos ou couro, devido ao surgimento de manchas nos seus produtos, assim como ocasionar o aparecimento de manchas em utensílios domésticos como porcelanas, aparelhos sanitários e em roupas.

Quando as formas reduzidas de Ferro (Fe^{+2}) e manganês (Mn^{+2}) entram em contato com o ar e absorvem oxigênio, podem oxidar-se para as formas insolúveis Fe^{+3} e Mn^{+4} , precipitando ou permanecendo em estado coloidal. A água adquire tons avermelhados no caso de ferro, e escuro, na presença de manganês. Sampaio (1995) cita vários autores, que afirmam que a taxa de oxidação, quando estes compostos são expostos ao ar, depende do valor do pH, da alcalinidade, do teor orgânico e da presença de agentes oxidantes. Também cita autores que afirmam que a remoção destes compostos pode ser feita por coagulação, sedimentação e filtração. No entanto, a remoção das suas formas solúveis (ferro ferroso e manganês manganoso) encontra maiores dificuldades.

Nos mananciais naturais uma parcela de compostos de ferro e manganês podem estar complexados à matéria orgânica presente na massa líquida, o que dificulta a oxidação (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Geralmente o ferro em solução que não está associado à matéria

orgânica pode ser facilmente removido por simples aeração. A oxidação seguida da precipitação é o método mais comum para a remoção de Mn(II) no qual o manganês passa a sua forma insolúvel (dióxido de manganês), seguida da clarificação e/ou filtração. No entanto, a remoção do manganês mediante aeração – filtração pode requerer longos períodos de detenção, portanto, o uso de um oxidante forte é necessário (ROCCARO et al. 2007).

A Portaria MS N° 518, de 25/03/2004 (BRASIL, 2004), que estabelece os padrões de potabilidade da água no Brasil, não classifica ferro e manganês dentro das substâncias químicas que representam risco a saúde. Eles estão inseridos dentro do grupo denominado de padrão de aceitação da água, com valores máximos permitidos de $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (ferro) e $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (manganês). Os padrões de aceitabilidade estão relacionados as características estéticas da água. Estas mesmas concentrações são recomendadas pela Organização Mundial da Saúde com o objetivo de manter a água aceitável pelos consumidores (WHO, 2006).

3.2.2 Sulfeto de hidrogênio

O sulfeto de hidrogênio é um gás com odor de “ovo podre” que é detectável em concentrações abaixo de $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ no ar (WHO, 2006). Na água, os limites mínimos de detecção para gosto e odor estão entre $0,05$ e $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O sulfeto de hidrogênio é um forte irritante do sistema respiratório, pode causar sensação de queimadura, tosse, respiração difícil, dor de cabeça e náusea, porém seus efeitos dependem da sua concentração e duração da exposição. Exposição contínua a baixas concentrações (15 - 20 ppm) geralmente causa irritação das membranas mucosa e conjuntiva dos olhos. Concentrações elevadas (200 - 300 ppm) podem causar dificuldades respiratórias, levando a desmaio ou coma. Exposição por mais de 30 minutos a concentrações com mais de 700 ppm são fatais. Inalação contínua de baixas concentrações pode causar fadiga do olfato, dificultando a detecção de sua presença pelo odor.

O sulfeto de hidrogênio é particularmente presente em algumas águas subterrâneas e no hipolímnio (camada mais funda) de reservatórios estratificados. Também pode ocorrer em água potável que permanece estancada dentro dos sistemas de distribuição. No ambiente anaeróbico que se desenvolve nestes locais, o sulfato dissolvido na água é reduzido para sulfeto por atividade bacteriana. Contudo, em condições aeróbicas, o sulfeto de hidrogênio é rapidamente oxidado. Assim, em fontes de água bem aeradas, sua presença é muito baixa.

Os tratamentos mais usados atualmente para a remoção do sulfeto de hidrogênio são: aeração, carvão ativado granular (GAC), filtração e oxidação (WHO, 2006). Na legislação brasileira, a concentração máxima permitida de potabilidade da água é $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (BRASIL, 2004). Como o ferro e o manganês, o sulfeto de hidrogênio está enquadrado como “padrão de aceitação”, isto é, relacionado as características estéticas da água.

3.3 Sistemas de tratamento

3.3.1 Oxidação com permanganato de potássio

O permanganato de potássio é, normalmente, usado como um pré-oxidante na sequência de processos em ETA's. O permanganato de potássio é usado no tratamento da água potável para a oxidação do ferro e do manganês, oxidação de compostos que causam gosto e odor, controle de alguns organismos e vírus, e de subprodutos da desinfecção. No caso mais usual, o permanganato é adicionado antes da clarificação físico-química, que é constituída por coagulação, floculação e sedimentação. Com frequência, o dióxido de manganês formado pela redução do permanganato pode funcionar como um auxiliar da coagulação, reduzindo a quantidade do coagulante primário necessário na clarificação (KENNETH, 1982).

A coagulação envolve a adição de um coagulante para desestabilizar as suspensões de colóides que não seriam possíveis de remover usando somente a sedimentação plena. De uma forma simplificada, na coagulação ocorrem as seguintes etapas, em forma consecutiva ou simultânea (ARBOLEDA, 1973):

- Hidrólise dos coagulantes e desestabilização das partículas suspensas
- Precipitação e formação dos polímeros dos compostos químicos
- Adsorção das cadeias poliméricas pela superfície dos colóides
- Adsorção mútua dos colóides
- Ação de varredura

Os colóides, por apresentarem um tamanho reduzido, levariam muito tempo para sedimentar. Assim, usam-se coagulantes químicos para promover a união de colóides, formando flocos. A dosagem ótima pode ser obtida usando o método de jarteste para a construção de um diagrama de coagulação. Pavanelli (2001) destaca a importância do uso desta ferramenta, podendo-se conseguir uma grande economia no consumo de produtos químicos, através da escolha das melhores dosagens.

Os coagulantes mais usados na prática do tratamento de água são os sais de ferro e de alumínio. Existem outras opções de coagulantes, alguns dos quais já encontram-se polimerizados. Também são usados como ajudantes de coagulação visando melhorar a densidade dos flocos e aumentar a velocidade de sedimentação. Kenneth (1982) recomenda realizar jartestes para otimizar as dosagens dos químicos requeridos no tratamento, incluindo o permanganato, para os diversos pH's, já que as reações do permanganato, assim como do coagulante, podem ser afetadas. Após a determinação da dosagem do permanganato de potássio mediante o jarteste, deve ser realizado um teste nos protótipos ou na estação de tratamento. As dosagens mais usadas para oxidar compostos causadores de gosto e odor estão na faixa de 0,5 até 2,5 mg·L⁻¹ (KENNETH, 1982).

O permanganato de potássio tem sido usado para o tratamento de sabor e odor em águas de abastecimento desde a década de 1960. Além disso, tem tido aplicação no controle de crescimento de algas nos pontos de captação, na formação de trihalometanos e na remoção de ferro, manganês e cor (SUFFET et al., 1995).

As vantagens e desvantagens do uso do permanganato de potássio como oxidante são citados por Roccaro et al. (2007) e Environmental (1999). Entre as vantagens, citam-se:

- Oxidação do ferro e do manganês
- Oxidação de compostos que causam gosto e sabor
- Facilidade no seu transporte, armazenamento e aplicação
- Remoção efetiva de alguns vírus
- Apresenta um impacto pequeno nos outros processos de tratamento da água
- É um oxidante reativo de rápida atuação, não necessitando o uso de equipamento de mistura no ponto de injeção para que seja efetivo

Entre as desvantagens, são mencionadas:

- São requeridos longos períodos de tempo
- Apresenta tendência de produzir uma cor rósea na água
- É tóxico e irritante para a pele e as mucosas

Na reação de oxidação, o permanganato (manganês com estado de oxidação +VII) é reduzido a dióxido de manganês (estado de oxidação +IV) (Equação 1)



Nas reações de oxidação pode-se observar que a alcalinidade é consumida pelo ácido, e que ela deve ser considerada quando o permanganato é usado junto com a coagulação usando sulfato de alumínio, o qual também precisa alcalinidade para formar precipitados (ENVIRONMENTAL, 1999). O dióxido de manganês formado pode funcionar também como adsorvente efetivo para o Fe^{+2} e o Mn^{+2} , entre outros (SINGER e RECKHOW, 1999). A cinética das reações de oxidação com o permanganato é mais rápida em pHs mais elevados, mas isso pode não ser economicamente viável em muitas ETA's.

Na oxidação com permanganato de potássio, as formas solúveis (Fe^{+2} , Mn^{+2}) são convertidas em compostos insolúveis de ferro (Fe^{+3}) e manganês (Mn^{+4}). Estes precipitados devem ser adequadamente removidos em um processo de separação, ou haverá formação de depósitos nos sistemas de distribuição.

Na tabela 1 são apresentados os valores estequiométricos para a oxidação de ferro e manganês pelo permanganato de potássio. Na realidade, as concentrações requeridas serão menores por causa da influencia catalítica do MnO_2 nas reações. A oxidação se desenvolve em um tempo de 5 a 10 min com pH maior de 7. Dosagens de 0,25 a 20 $mg \cdot L^{-1}$ são geralmente suficientes para a remoção de sabor e odor na água (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Tabela 1. Quantidades estequiométricas da oxidação de ferro e manganês com permanganato de potássio

Oxidação de Fe^{2+} ou Mn^{2+} com permanganato de potássio	Quantidades estequiométricas para oxidar ou requeridas por 1 mg de:	
	Ferro (Fe^{+2})	Manganês (Mn^{+2})
Permanganato de potássio requerido ($mg \cdot L^{-1}$)	0,94	1,92
Íons H^+ produzidos	0,03	0,02
Produtos de alcalinidade consumida ($mg \cdot L^{-1}$ de $CaCO_3$)	1,49	1,21

Fonte: Adaptado de DI BERNARDO e DANTAS (2005) e KENNETH (1982).

Os processos de coagulação, sedimentação, filtração e desinfecção são eficientes na remoção efetiva de turbidez, cor e bactérias, mas apresentam limitações para a redução de micropoluentes orgânicos. Nestes casos, a oxidação com ozônio ou permanganato de potássio e a adsorção com carvão ativado vem sendo usado nas ETA's para a remoção de compostos causadores de gosto e sabor. É o caso da China, onde Lu et al. (2008) estudaram o uso do permanganato de potássio para o tratamento das águas do rio Pearl.

O permanganato de potássio pode ser aplicado em diversos pontos dentro do processo de tratamento da água; no entanto, a recomendação é que deve ser no começo do tratamento, antes da adição de outros químicos, para permitir um máximo de tempo para a oxidação dos compostos causadores de gosto e odor mais resistentes (KENNETH, 1982). Em todo caso, o permanganato de potássio deve ser adicionado antes da filtração (ENVIRONMENTAL, 1999). Outros autores citam que a seqüência em que os químicos são adicionados também resulta importante no dimensionamento e operação das ETA's, de modo a evitar que água tratada com coloração rósea possa sair delas (KNOCKE et al., 1991). Tem sido reportado a aplicação de uma overdose de permanganato em algumas ETA's devido a problemas com a bomba dosadora ou pela rápida redução da demanda de permanganato. Nestes casos, produz-se uma indesejável coloração rósea na água (KENNETH, 1982).

Knocke et al. (1991) encontraram relações entre a temperatura e as taxas de oxidação do permanganato de potássio, assim como pela presença de ácidos húmicos e fúlvicos. O estudo concluiu que a taxa de oxidação do manganês solúvel (Mn^{+2}) pelo permanganato de potássio sempre foi a mesma para todos os pHs e concentrações de ácidos húmicos ou fúlvicos. A única variável que influenciou a taxa de oxidação foi a temperatura, havendo diminuição na velocidade de oxidação com a

sua redução. No caso do ferro solúvel (Fe^{+2}), os resultados foram diferentes. O estudo concluiu que a presença de ácidos húmicos e fúlvicos inibiu fortemente a eficiência de oxidação do ferro solúvel (Fe^{+2}), ao contrário da temperatura da água e o pH. O ferro complexado exige tempos de contato suficientes ($> 1\text{h}$) e uma dosagem de oxidante maior do requerido estequiometricamente para satisfazer a demanda exercida pela matéria orgânica. Portanto é necessário o uso de processos que removam matéria orgânica, como a coagulação ou a adsorção com carvão ativado.

3.3.2 Torre de dessorção gasosa

Aeração é a troca de gases e substâncias voláteis entre a água e o ar. É um processo no qual há uma transferência entre as fases gás - líquido, que ocorrem através das interfaces formadas durante o contato entre ar e água. Deste modo, as substâncias voláteis da água passam para o ar e os compostos solúveis do ar para a água. É usada para a absorção de oxigênio à água, favorecendo a oxidação de substâncias reduzidas, fazendo que passem da forma solúvel para insolúvel, precipitando-as. Este processo é usado para a oxidação do ferro e o manganês. A oxidação do manganês solúvel (Mn^{+2}) é possível a pHs elevados, em torno de 9,0. Quando ferro e manganês encontram-se complexados a compostos orgânicos, a oxidação torna-se mais difícil (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Nestes casos, a oxidação é apenas parcial, sendo necessário a adição de coagulante para remover a matéria orgânica. Apenas ferro não ligado à matéria orgânica pode ser removido por simples aeração, sem necessitar de coagulação. Entre os objetivos da aeração encontram-se, também, a remoção de gases dissolvidos, como o dióxido de carbono e o gás sulfídrico, e a absorção de oxigênio (BENETTI et al., 2009).

A intensidade de absorção ou desprendimento de um gás da água depende da temperatura, do teor de impurezas presentes, da quantidade de gás que já se encontra na água e da extensão ou forma de contato da água com a atmosfera (AZEVEDO, 1966). Também depende da constante da lei de Henry do gás, que difere para cada composto. A lei de Henry estabelece que a solubilidade do gás dissolvido na água é proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido. Este conceito tem aplicação em processos para dessorção de gases e compostos voláteis da água. Lalezary et al. (1984) acreditam que a hipótese da constante de Henry ser independente da concentração inicial não é totalmente correta, uma vez que observaram maior remoção de contaminantes voláteis da água quando estes se encontravam em concentrações mais altas. Recomendam que os valores das constantes para compostos semi-voláteis que estejam presentes em baixas concentrações devam ser usados só em uma base semi-quantitativa.

A aeração, em alguns casos, é incluída antes do tratamento principal (p. ex. coagulação química), visando a redução das concentrações de gases indesejáveis como o sulfeto de hidrogênio e compostos orgânicos voláteis, e o aumento do teor de oxigênio dissolvido, melhorando o sabor da

água. A aeração é realizada, geralmente, nos seguintes tipos de aeradores (STEVENSON, 1997): torre empacotada, cascata, aerador superficial, tabuleiro, repuxo e borbulhamento.

A principal aplicação de torres empacotadas no tratamento de água é a dessorção (stripping) de compostos orgânicos voláteis, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e amônia. Neste sistema, a água é bombeada desde o topo da torre, sendo conduzida por um distribuidor de líquido para fluir por gravidade no material de empacotamento. Este material fornece uma grande área interfacial ar-líquido, o que aumenta a eficiência de transferência do composto volátil da água para o ar. O ar contaminado com o composto removido sai pelo topo da torre para um tratamento posterior ou descarte na atmosfera. O material de empacotamento consiste de peças individuais colocadas de forma irregular dentro da coluna. Nestes sistemas, o ar pode ser aplicado em direção contrária ao fluxo (contracorrente) ou na mesma direção da água. Ongaratto e Rech (2006) comparam uma torre com e sem material de empacotamento. No último caso, quando se adicionou material de recheio na torre, o coeficiente de transferência de massa aumentou, provavelmente devido ao maior tempo de retenção da água, contribuindo assim para melhorar a eficiência do processo. Também encontraram que o coeficiente de transferência de massa apresenta uma relação linear apenas com a temperatura da água, e não com a vazão.

Na tabela 2 são apresentadas características de materiais plásticos usados no empacotamento de colunas de dessorção.

Tabela 2. Características físicas do material de empacotamento

Material	Diâmetro nominal	Fator de empacotamento	Superfície específica	Tensão superficial
	m		m ² /m ³	N/m
Saddles	0,0762	16,0	89,0	0,033
	0,0508	20,0	110,0	0,033
Tri-packs	0,0889	14,0	138,0	0,033
	0,0508	15,0	157,0	0,033
Pall rings	0,0508	25,0	102,0	0,033
Tellerettes	0,0508	20,0	112,0	0,033

Fonte: Adaptado de HAND et al. (1999)

3.3.3 Separação em membrana de nanofiltração

A aplicação de sistemas de membranas ao tratamento de água teve início no começo da década de sessenta, com o uso de osmose reversa para dessalinização da água do mar. Schneider e

Tsutiya (2001) explicam que nas décadas seguintes iniciaram-se aplicações da nanofiltração para remoção de dureza de águas subterrâneas no Estado da Flórida nos Estados Unidos, e remoção de cor de águas de abastecimento originadas de regiões de turfas na Noruega.

Ma et al. (1999) mencionam que há duas opções para melhorar a qualidade da água potável. Uma é aperfeiçoar o sistema central de tratamento e distribuição de água, incluindo o aqueduto. Esta opção apresenta o custo mais elevado para ser realizado em um período razoável de tempo. A outra opção é usar a rede existente como água de alimentação e distribuir água de qualidade aos clientes através de uma rede independente ou água engarrafada para beber e cozinhar. A água da rede existente é usada como água de alimentação para depois ser tratada e distribuída aos consumidores. Esta alternativa resulta atrativa devido a que precisa um investimento inicial baixo. Além disto, somente 2,5% - 5% da água consumida nas casas é usada para beber ou cozinhar, por conseqüência os custos de melhorar a qualidade da água resultam menores. É o caso da cidade de Daqing na China, que começou o projeto “Abastecimento de água de alta qualidade” (High-Quality Water Supply), que consiste no tratamento da água da rede principal usando membranas instaladas em vários bairros residenciais, para logo ser distribuída nas residências através da rede independente ou garrafas.

Uma membrana pode ser definida como um filme fino sólido, que separa duas soluções e que atua como barreira seletiva para o transporte de componentes destas soluções, quando aplicada algum tipo de força externa como a pressão, sucção (pressão negativa) ou potencial elétrico, que impulsionam a filtração (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). O fluxo de água é inversamente proporcional à espessura da membrana e a tortuosidade de seus poros e diretamente proporcional à sua porosidade. Esta relação explica os novos desenhos de membranas no quais a membrana filtrante é um filme fino depositado sobre uma estrutura de suporte muito mais porosa e com boa resistência mecânica.

Depois de ser filtrada, a água é chamada de permeado e a parcela retida é o rejeito ou concentrado. Este processo é físico, pois não acontece uma transformação química ou biológica da água. A seletividade depende principalmente do tamanho dos poros do filme da membrana e das propriedades dos polímeros que a compõem. Os principais mecanismos de rejeição da membrana são: a retenção física de partículas, íons ou moléculas com diâmetro maior do que os poros; adsorção de material no interior dos poros; atração de cátions e repulsão eletrostática de ânions pelas cargas elétricas das partículas em contato imediato com a superfície da membrana (denominado na literatura como dupla camada elétrica).

O uso desta tecnologia no tratamento de água potável vem tendo aplicação crescente considerando sua capacidade de remover uma variada gama de colóides, moléculas e íons. Os processos de membrana cuja força motriz é a pressão aplicada são: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Outro processo de membrana, a eletrodialise, tem como forma motriz a corrente elétrica. Entre as vantagens das membranas, podem ser citadas: qualidade superior da água

potável, pouco requerimento de espaço, desempenho consistente, e operação automatizada (BENNETT, 2006). A tabela 3 mostra a classificação de membranas mais utilizadas na área de saneamento básico.

Tabela 3. Classificação das membranas utilizadas em saneamento básico

Membrana	Porosidade ou peso molecular em D^a	Material retido
Microfiltração	0,1 µm – 0,2 µm	Protozoários, bactérias, vírus (maioria), partículas.
Ultrafiltração	1,000 – 100,000D	Material removido na MF + colóides + totalidade de vírus.
Nanofiltração	200 – 1,000D	Íons divalentes e trivalentes, moléculas orgânicas com tamanho maior do que a porosidade média da membrana.
Osmose reversa	< 200D	Íons, praticamente toda a matéria orgânica.

Fonte: SCHNEIDER E TSUTIYA (2001).

^a D: Dalton, medida de peso molecular, D = peso de um átomo de hidrogênio.

Os sistemas de membranas estão tornando-se economicamente viáveis e uma alternativa efetiva ao tratamento convencional em cidades (TAYLOR e WIESNER, 1999). No entanto, Liikanen et al. (2006) ressaltam que o consumo de energia aumenta de 60% até 150% quando o uso de membranas é incluído em seqüência ao tratamento convencional. Estes autores recomendam a realização de esforços para diminuir o consumo, ou usar uma energia renovável para reduzir o impacto ambiental.

Segundo Degremont (1991) e Schneider e Tsutiya (2001) as membranas são congregadas em quatro tipos de módulos. Estes são as estruturas que contêm as membranas, os sistemas de suporte da pressão, do vácuo ou da corrente elétrica; e os canais de alimentação e remoção do permeado e do concentrado. Os módulos congregam todas as estruturas necessárias para viabilizar a operação e funcionar como unidade de separação. Os tipos existentes no mercado são: placas, espiral, tubular e fibras ocas. As de placa são compostas de membranas e de pratos suportes colocados entre elas. O fluxo a tratar circula entre as membranas de dois pratos adjacentes. Além de garantir o suporte mecânico, os pratos permitem o deságüe do permeado. O tipo espiral usa uma folha porosa que está localizada entre duas membranas, e elas envolvem um tubo cilíndrico poroso que coleta o permeado. No sistema tubular as membranas são colocadas dentro de um tubo poroso que funciona como suporte. Estes tubos são postos em paralelo ou em série dentro de um cilindro. Nos sistemas de fibra oca as membranas estão empacotadas longitudinalmente ou encerradas em um vaso de pressão. A figura 1 ilustra um sistema de membranas do tipo espiral, usada para o tratamento de água.

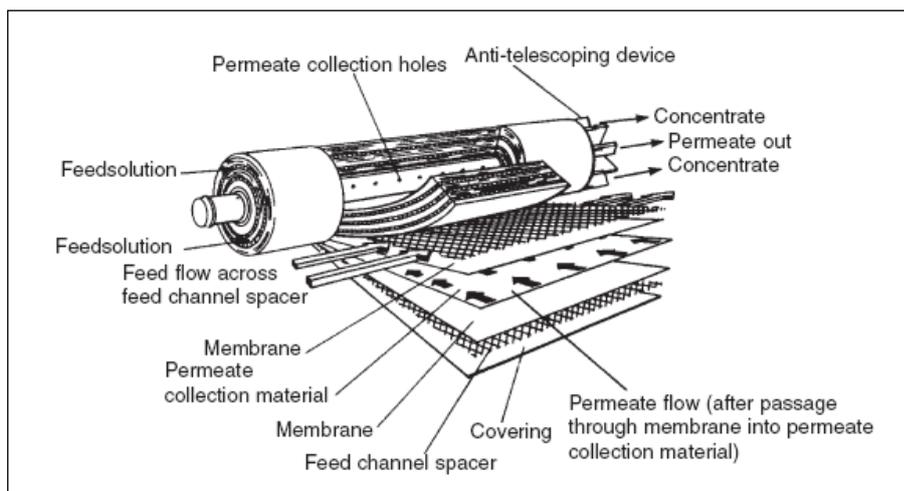


Figura 1. Diagrama esquemático de uma membrana tipo espiral.
Fonte: Najafpour (2007)

Os materiais usados para fabricação de membranas são diversos. No entanto, o mercado de saneamento básico é dominado pelos polímeros orgânicos. O alto custo de fabricação ainda restringe o uso de membranas inorgânicas como as de cerâmicas de óxidos de zircônio, alumínio ou titânio e aço inoxidável (SCHNEIDER E TSUTIYA, 2001). Os polímeros orgânicos mais utilizados na fabricação de membranas orgânicas comerciais são: acetato de celulose, polisulfona, polietersulfona, polivinilpirolidona, polipropileno, poliacrilonitrila, poliamida, poliacrilamida e polivinildenefluoreto.

A nanofiltração, uma variação da osmose reversa, é um processo de filtração sob pressão no qual os solutos de baixo peso molecular (1000 daltons) são retidos, mas os sais passam de forma total ou parcial. Este processo retém solutos que a ultrafiltração permitiria passar e deixa passar sais que são retidos pela osmose reversa. Em algumas aplicações, a seleção de um sistema de membranas complementares é importante para o êxito na separação de contaminantes. Permitindo a passagem dos íons monovalentes, a membrana de nanofiltração reduz o incremento do gradiente da pressão osmótica causada pelos sais monovalentes, possibilitando a produção de uma quantidade maior de água filtrada (ENVIRONMENTAL, 2003). A separação por nanofiltração usa tamanhos de poro e pressões de operação que situam-se entre os valores da ultrafiltração e da osmose reversa. As pressões de operação típicas oscilam entre 70 e 200 psi (483 a 1379 kPa). As membranas de nanofiltração removem grande parte da matéria orgânica nas águas naturais, além de reter uma porção dos sólidos dissolvidos (principalmente íons divalentes). Nederlof et al. (2005) consideram que a nanofiltração é uma técnica apropriada para a remoção de elevadas concentrações de dureza, cor, sulfato e outros micropoluentes orgânicos.

Liu et al. (2008) demonstraram que a nanofiltração, mesmo tendo baixas pressões, apresentam uma capacidade relativamente alta de rejeição dos sais, e atingem um alto fluxo do permeado. A tabela 4 mostra as diferentes vantagens e desvantagens do uso desta tecnologia.

Tabela 4. Vantagens e desvantagens da tecnologia de nanofiltração no tratamento de água.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Não produz lodo • Manutenção mínima, comparado com as outras tecnologias. • Demanda de cloro reduzida em relação às outras tecnologias. • Plantas modulares, maior facilidade para expansão da capacidade instalada. • Pouco ou nenhum impacto visual. • Plantas compactas. • Excelente qualidade da água tratada. • Remoção de contaminantes biológicos, orgânicos e inorgânicos. • Operação simples. • Fácil automação. • Tecnologia que oferece a maior possibilidade de se adequar às legislações futuras mais restritas. • Baixo consumo de produtos químicos. 	<ul style="list-style-type: none"> • A água bruta deve conter baixa quantidade de sólidos e de compostos que podem entupir as membranas. • Tratamento de águas superficiais depende de pré-tratamento. • Produção de concentrado.

Fonte: adaptado de SCHNEIDER E TSUTIYA (2001).

Nederlof et al. (2004) explicam que uma das desvantagens do uso desta tecnologia é a disposição final do rejeito ou concentrado, pois devem atender os padrões de lançamento de efluentes. Há necessidade de uso de processos para remoção de compostos específicos do concentrado antes do seu lançamento, além de cuidados para a disposição final do concentrado no ambiente.

Reiss et al. (1999), ressaltam que as membranas podem se entupir rapidamente se um tratamento preliminar não é realizado. As susceptíveis de biodegradação, como as de acetato, a aplicação de um agente desinfetante é necessária para o controle do crescimento biológico no filtro. No entanto, deve-se ter cuidado no caso de uso da pré-cloração, uma vez que o cloro livre pode danificar os nanofiltros. Assim, deverá ser escolhida uma técnica adicional como o uso de carvão ativado para a remoção do cloro. Outras membranas de nanofiltração, como as de poliamida, não são susceptíveis à degradação biológica. O termo “fouling” define o bloqueio da superfície e dos poros por material particulado ou formação bacteriana. A taxa de acumulação de resíduos (fouling) depende da natureza do material a ser processado, a natureza da membrana e da pressão aplicada (NAJAFPOUR, 2007). Na prática, a taxa de permeado diminui com o tempo devido ao fouling. Águas com índices excessivos de fouling podem causar bloqueio irreversível de módulos espirais, e devem ser submetidas a algum tipo de pré-tratamento que produza um efluente com características adequadas. Schneider e Tsutiya (2001) explicam que o fouling é um dos principais fatores de encarecimento do processo, devido à redução do fluxo de operação e, portanto, ao aumento da área necessária das membranas para produzir o mesmo volume de produto; à necessidade de implementação de pré-tratamentos; às interrupções do processo durante a limpeza química e custo dela; e à redução da vida útil.

Também é analisado o risco de precipitação de sais na superfície da membrana de nanofiltração, uma vez que é um problema que ocorre com frequência. Os compostos que oferecem mais risco de precipitação são: sílica, sulfato de cálcio, sulfato de estrôncio e sulfato de bário. No entanto, os bicarbonatos, carbonatos, hidróxidos, óxidos e hidróxidos do ferro, do manganês e do enxofre também podem precipitar na superfície da membrana (TAYLOR E WIESNER, 1999). Portanto, se recomenda fazer uma análise dos componentes da água de alimentação que podem precipitar na superfície da membrana.

3.4 Potencial elétrico das reações de oxidação por oxigênio e permanganato de potássio

A oxidação das formas reduzidas de ferro, manganês e enxofre pelo oxigênio e permanganato pode ser avaliada pela análise dos potenciais de redução das meias-reações envolvidas. Estes potenciais são medidos com relação a um eletrodo de referência, que é o eletrodo padrão de hidrogênio. O potencial padrão de célula, denotado como E° , é o potencial da célula galvânica quando os reagentes e produtos estão em seus estados padrões, em formas puras, concentração igual a 1,0 M e temperatura de 25°C. No caso de um gás participar do eletrodo, sua pressão deve ser igual a 1 atm. (McMURRY e FAY, 1995). Reações redox podem ser desdobradas em duas semi-reações, uma de redução e outra de oxidação. A reação global da célula eletroquímica é a soma das duas meias-reações.

3.4.1 Potencial de oxidação com oxigênio

A capacidade do oxigênio em oxidar Fe^{+2} , Mn^{+2} e H_2S pode ser avaliada através dos potenciais elétricos das respectivas semi-reações, de acordo com as equações (2) e (3).

a) Oxidação de Fe^{+2}

Meias reações



Observa-se que o potencial de redução do O_2 é maior que o do Fe^{3+} . Desta forma, o O_2 oxida o Fe^{2+} . A meia-reação do Fe^{3+} é escrita na forma inversa e multiplicada por 4 para igualar número de elétrons da meia-reação de redução (equação 4).



Como o potencial elétrico da reação global é maior que zero, equação (6), a reação de oxidação do ferro pelo oxigênio é favorável em condições padrões.

b) Oxidação de Mn⁺²

Meias reações



Neste caso, os potenciais de redução padrão destas reações são iguais. Escrevendo-se a meia-reação do manganês na forma de oxidação e multiplicando-se por 2, para igualar o número de elétrons, tem-se as equações (9) e (10).



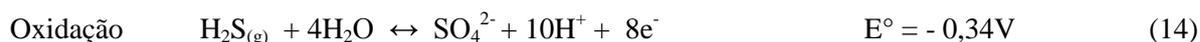
Neste caso, para condições padrões, a reação global (Equação 11) encontra-se em equilíbrio. A ocorrência da reação dependerá das condições ambientais.

c) Oxidação de H₂S

Meias reações



Como o potencial de redução do oxigênio é maior que o do sulfato, conforme as equações (12) e (13), haverá oxidação do sulfeto pelo oxigênio.



A reação é favorável, pois $E^\circ > 0$, de acordo com a equação (16).

3.4.2 Potencial de oxidação com permanganato de potássio

A capacidade do permanganato em oxidar Fe^{+2} , Mn^{+2} e H_2S pode ser avaliada através dos potenciais elétricos das respectivas semi-reações.

a) Oxidação de Fe^{+2}

Meias reações



Como o potencial de redução do permanganato é superior ao do ferro (Equações 17 e 18), este será oxidado.



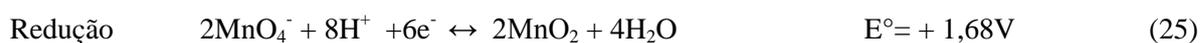
A reação é favorável em condições padrões, conforme a Equação (21).

b) Oxidação de Mn^{+2}

Meias reações



O permanganato tem potencial de redução maior que o manganês manganoso; desta forma irá oxidá-lo. As meias-reações (Equações 22 e 23) devem ser multiplicadas por 3 e 2, respectivamente, para igualarem os números de elétrons.



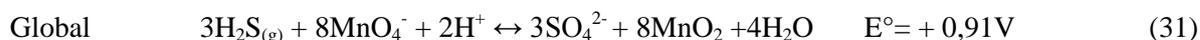
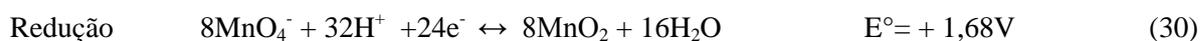
Observa-se que a reação global (equação 26) é mais favorável do que a oxidação do Mn^{+2} pelo oxigênio (Equação 11).

c) Oxidação de H_2S

Meias reações



O permanganato oxida o sulfeto, pois tem maior potencial de redução. A meia-reação (Equações 27 e 28) é multiplicada por 3 para igualar o número de elétrons.



A equação (31) mostra que a reação é favorável pois E° é maior que zero.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados ensaios de oxidação química com permanganato de potássio, de dessorção por ar em coluna e de filtração em membrana de nanofiltração. As águas utilizadas em todos os ensaios foram coletadas nos protótipos localizados no reservatório Lomba do Sabão, que abastece a estação de tratamento de água de mesmo nome. Esta ETA localiza-se em Porto Alegre e é operada pelo DMAE. Neste capítulo são apresentadas as características da água de estudo, o funcionamento dos protótipos, a coleta de amostras, os métodos analíticos, os materiais e reagentes utilizados, e a técnica estatística aplicada.

4.1 Água de abastecimento e funcionamento dos protótipos

Os protótipos foram operados com água captada no reservatório Lomba do Sabão. A área de contribuição da represa é de 1428 ha, com a Estação de Tratamento de Água abastecendo cerca de 40.000 habitantes. Este reservatório apresenta um histórico no qual, em determinados períodos do ano, os teores de manganês e ferro aumentam. Morandi (1982) mediu valores mínimos, médios e máximos de ferro e manganês iguais a 0,20; 1,35 e 2,90 mg·L⁻¹ e 0,020; 0,063 e 0,150 mg·L⁻¹, respectivamente. Também apresenta um histórico de florações de algas e cianobactérias devido à urbanização crescente em sua área de drenagem, alterando a qualidade das suas águas (PORTO ALEGRE, 1999; CYBIS et al., 2006). As alterações no ecossistema do reservatório, associadas ao crescimento excessivo de algas e macrófitas, e a presença de concentrações altas de manganês e sulfeto liberados pelos sedimentos, têm ocasionado problemas de gosto e odor, tal como relatado em estudos realizados pelo DMAE (TEIXEIRA et al., 1993 e MAIZONAVE et al., 1999).

Para abastecimento dos protótipos, a água era recalçada, em canalização de 40 mm, até um reservatório de 2500 l, passando antes por pré-filtro de areia modelo DFR-12 da DANCOR®, tipo piscina, com 30 cm de diâmetro, com área de filtração de 0,19 m² e por um filtro tipo Y para retenção de partículas maiores que 100 µm (ZAT, 2009). A partir do tanque, a água era encaminhada aos protótipos de dessorção e filtração em membranas através de duas motobombas. Os ensaios do processo de dessorção e nanofiltração foram divididos em duas etapas usando a cada ensaio uma água de estudo diferente coletada no tanque de 2500 L, o qual era enchido diariamente no começo dos ensaios e completamente esvaziado no final.

A figura 2 apresenta um fluxograma esquemático do funcionamento dos protótipos. Observe-se que o sistema permite a recirculação da água tratada, além de prever a implantação de um sistema de limpeza química no sistema de membranas. O fluxograma mostra, também, um sistema de aeração em cascata, que não foi usado nesta pesquisa.

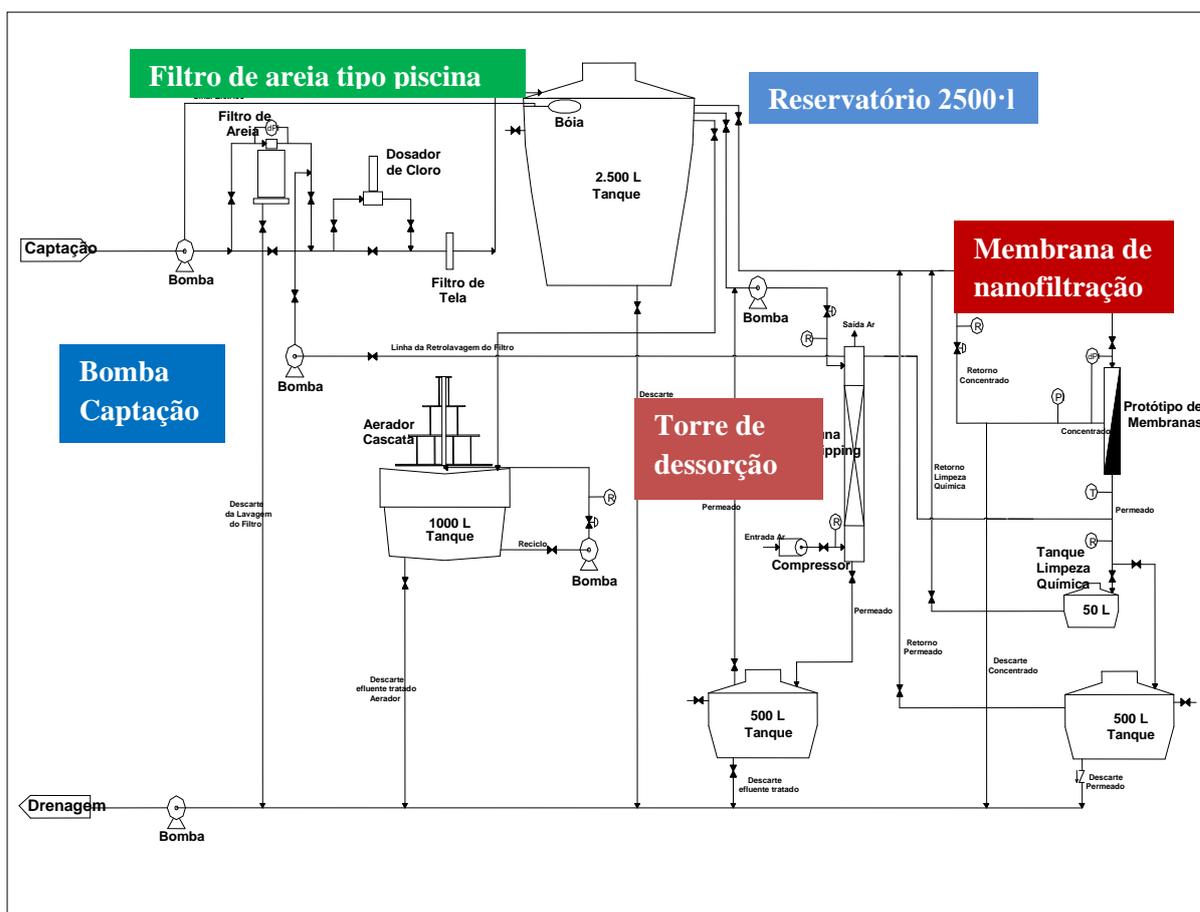


Figura 2. Fluxograma de funcionamento dos protótipos (Fonte: Zat, 2009)

4.2 Coleta de amostras e equipamentos

As amostras de água tratada foram coletadas no tanque de 2500 L e na saída dos protótipos. A seguir foram acondicionadas em frascos de vidro de 100 ml, exceto para parâmetros que foram medidos no local.

Medidas de pH, condutividade e temperatura foram feitas no local, com sonda multiparâmetro Hach modelo H40d18. Medidas de cor e turbidez foram feitas com colorímetro Orbeco-Hellige Aqua Tester modelo 611-10 da Orbeco Analytical Systems, Inc. e turbidímetro de bancada Hach modelo 2100N. A alcalinidade foi medida, nos ensaios de oxidação e clarificação físico-química, através do método titulométrico usando ácido sulfúrico 0,02N como titulante e ponto de equivalência ao pH 4,5 (Método 2320-B). Ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio foram analisados, respectivamente, através dos métodos da fenantrolina (Método 3500-Fe D), do persulfato (Método 3500-Mn D) e iodométrico (Método 4500-S² E) (STANDARD, 2005). Nos testes de demanda de permanganato, foi

usado o método 4500 KMnO₄-B (STANDARD, 2005) com leituras no espectrofotômetro CARY UV-VISIBLE 1E marca VARIAN. A solução de permanganato de potássio foi preparada usando 1g do reagente para um litro de água deionizada e padronizada utilizando uma solução de oxalato de sódio e ácido sulfúrico a 20%. A concentração calculada da solução de permanganato de potássio foi de 1,002 mg·L⁻¹. Confeccionou-se a curva de calibração da absorbância versus concentração do permanganato de potássio e manganês manganoso a um comprimento de onda de 525 nm. A curva da concentração do ferro ferroso foi feita em um comprimento de onda de 510 nm.

Os ensaios de oxidação foram realizados em bancada, no Laboratório de Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da UFRGS. Foram conduzidos em equipamento estático do tipo jarteste (Jartest modelo AT-700 da Alfa Tecnoquímica). A figura 3 apresenta o equipamento que foi utilizado.

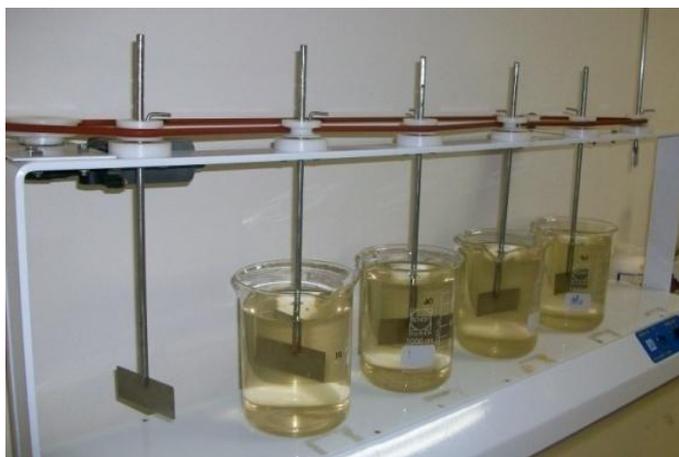


Figura 3. Foto do equipamento jarteste usado nos ensaios de oxidação

4.3 Curvas de calibração

Para determinar as concentrações dos compostos manganês manganoso e ferro ferroso utilizaram-se as curvas de calibração apresentadas nas figuras 4 e 5. Os padrões foram preparados a partir de uma solução de 200 mg·L⁻¹ de sulfato ferroso e sulfato manganoso para o ferro e manganês, respectivamente.

O coeficiente de correlação linear R foi de 0,9933, para a curva do manganês. Com a equação (32) referente à curva de calibração foi possível calcular as concentrações do composto nas amostras.

$$C_{Mn} = 25,904ABS_{Mn} + 0,0895 \quad (32)$$

Onde C_{Mn} a concentração do manganês manganoso em mg·L⁻¹ e ABS_{Mn} o valor da absorbância de cada leitura para cada padrão preparado, ao comprimento de onda de 525 nm.

O coeficiente de correlação linear R para a curva do ferro foi de 0,9928. Com a equação (33) referente à curva de calibração foi possível calcular as concentrações do composto nas amostras.

$$C_{\text{Fe}} = 5,6551\text{ABS}_{\text{Fe}} - 0,1001 \quad (33)$$

Onde C_{Fe} é a concentração do ferro ferroso em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e ABS_{Fe} é o valor da absorbância de cada leitura para cada padrão preparado, ao comprimento de onda de 510 nm.

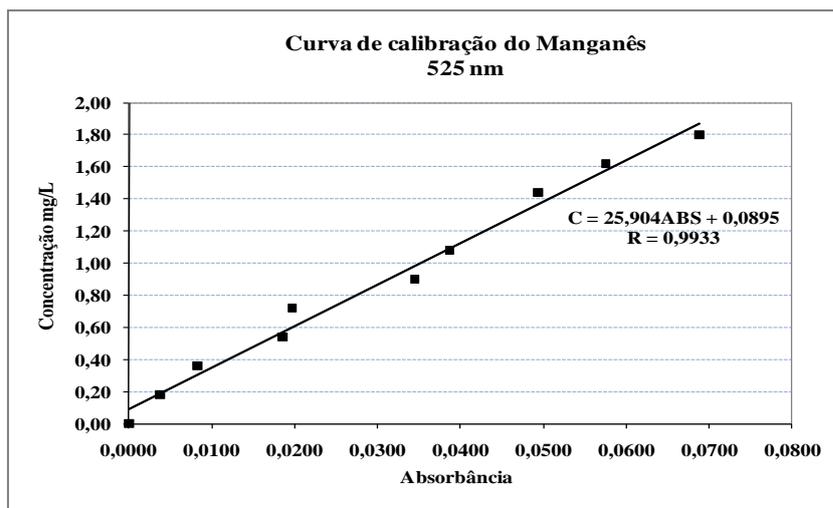


Figura 4. Curva de calibração da variação do manganês manganoso (Mn^{+2}) em função da absorbância

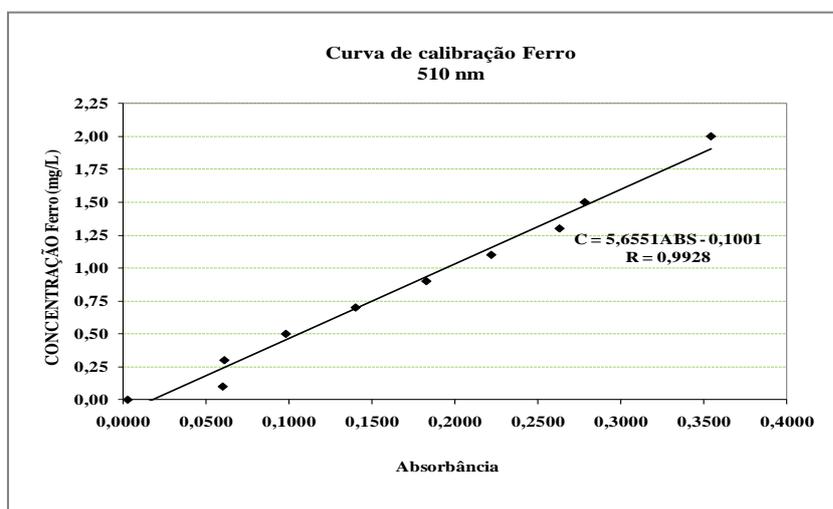


Figura 5. Curva de calibração da variação do ferro ferroso (Fe^{+2}) em função da absorbância.

4.4 Metodologia dos processos usados na pesquisa

Neste item são detalhados os métodos usados na pesquisa com os diferentes processos. Os ensaios de oxidação foram realizados em batelada usando o aparelho tipo jarteste com as

características explicadas no item 4.2. Os ensaios na torre de dessorção com ar e na membrana de nanofiltração foram feitos em fluxo contínuo por 4 horas.

4.4.1 Ensaios de oxidação com permanganato de potássio

Esta parte do trabalho abrangeu quatro etapas: (a) determinação do diagrama de coagulação para os coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio, (b) remoção de ferro e manganês na clarificação físico-química (coagulação, floculação e sedimentação) sem adição de permanganato de potássio, (c) determinação da demanda de permanganato de potássio da água de estudo e (d) oxidação com permanganato de potássio, com adição antes da clarificação.

Etapa 1: Ensaios para determinação do diagrama de coagulação

Estes testes foram realizados para se determinar as concentrações residuais de cor e turbidez na água em função do pH e dosagens dos coagulantes. Os procedimentos para realização dos testes encontram-se descritos em Di Bernardo et al. (2002). As condições usadas para os testes foram escolhidas tendo em conta as usadas em estudos similares, como o de Di Bernardo et al. (2005) e Sampaio (1995), assim como as limitações do aparelho. O gradiente de velocidade de 200 s^{-1} utilizado corresponde a uma rotação de 120 rpm, o qual encontra-se próximo ao máximo. Portanto, as condições escolhidas foram:

- Mistura rápida: gradiente de velocidade de 200 s^{-1} (120 rpm), tempo de detenção de 60 s.
- Mistura lenta: gradiente de velocidade de 25 s^{-1} (30 rpm), tempo de detenção de 15 min.
- Sedimentação: tempo de detenção de 30 min.

Foram testados os coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico, com dosagens variando entre $10 \text{ e } 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e $20 \text{ e } 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente com exceção dos primeiros dias nos quais foram testadas faixas maiores. Os ensaios foram realizados usando uma amostra coletada a cada dia, em 6 dias diferentes. Em cada dia foram realizados cinco ensaios, um para cada valor de pH na faixa de 5 a 9, variando a dosagem para cada coagulante. O controle do pH foi feito por adição de ácido clorídrico e hidróxido de sódio. O procedimento foi repetido 6 vezes, usando água coletada diariamente no reservatório dos protótipos, localizados junto a represa, dando origem a seis diagramas de coagulação.

Para determinar a melhor dosagem de cada coagulante para os pH's estudados foram construídos diagramas de coagulação utilizando o programa Surfer 8.0[®] da Golden Software, com a variável pH no eixo das abscissas, as concentrações do coagulante em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ no eixo das coordenadas

do lado esquerdo e as concentrações de ferro e alumínio no lado direito. Os valores de cor aparente ou turbidez residuais foram distribuídos nos pontos da área do gráfico.

Etapa 2: Ensaios para avaliação da remoção de ferro e manganês na clarificação físico-química

A partir dos diagramas de coagulação, obtidos na primeira etapa, foram selecionados três pontos que resultaram em concentrações baixas de cor e turbidez remanescente. Cada ponto escolhido correspondeu a uma dosagem de coagulante e valor de pH. Os testes foram repetidos usando estes valores de dose e pH, para um coagulante selecionado, neste caso o cloreto férrico. As condições de mistura rápida, lenta e sedimentação foram as mesmas utilizadas nos ensaios da etapa anterior. Os valores iniciais de pH usados foram ajustados com hidróxido de sódio ou ácido clorídrico. Após o tratamento de coagulação, floculação e sedimentação a água de estudo foi filtrada com papel filtro Wathman 40.

À água do reservatório de 2500 L, foram adicionados compostos de manganês (sulfato manganoso), ferro (sulfato ferroso) e sulfeto de hidrogênio (sulfeto de sódio), com a finalidade de aumentar as concentrações iniciais das formas reduzidas destes compostos (Mn^{+2} , Fe^{+2} e H_2S), a cada ensaio. Para cada dosagem e pH escolhido se mediram as concentrações após o tratamento e as percentagens de remoção dos compostos de ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio sem adição de um oxidante. O procedimento foi feito, também, para as concentrações de turbidez remanescente, pH final, cor aparente e real. A tabela 5 mostra os valores de concentrações planejadas para os testes desta etapa. Os ensaios foram repetidos duas vezes (dois dias diferentes), para cada condição. Os pares dosagem-pH escolhidas foram de $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para os pH 6, 7 e 8 respectivamente.

Tabela 5. Concentrações iniciais de Mn^{+2} , Fe^{+2} e H_2S planejadas nos ensaios para avaliação da remoção da clarificação físico-química

Composto	Concentração inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Mn^{+2}	0,3	0,7	1,2
Fe^{+2}	0,5	0,9	1,3
H_2S	0,08	0,12	0,16

Etapa 3: Ensaios para determinação da demanda de permanganato de potássio pela água natural

Esta etapa consistiu na realização de teste com a água de abastecimento para a determinação da sua demanda de oxidação. A água de abastecimento contém, naturalmente, compostos que

exercem uma demanda de oxidação, a qual deve ser conhecida para que a dosagem adequada do oxidante possa ser aplicada. Assim, a dose de permanganato de potássio com a finalidade de oxidar Mn^{+2} , Fe^{+2} e H_2S deve incorporar esta demanda de oxidação exercida por outros compostos.

Os testes de demanda de oxidante foram realizados com água natural do reservatório Lomba do Sabão, sem adição de manganês, ferro e sulfeto de hidrogênio. Foi coletada no tanque de 2500 L após a pré-filtragem. Foram testadas concentrações de permanganato de potássio entre zero e 2,0 $mg \cdot L^{-1}$, com tempos de detenção de 20 e 40 minutos (FERREIRA et al. 2005; ROSALEM, S.F. 2007). Os testes foram conduzidos em duplicata. Todas as amostras foram tratadas segundo o método 4500- $KMnO_4$ B do Standard Methods e depois filtradas usando membranas de fibra de vidro MN GF-1 em um sistema de filtração à vácuo, primeiramente, e depois em membrana de PTFE de 0,2 μm . Em seguida realizaram-se as leituras da absorvância de cada amostra.

Etapa 4: Ensaios com permanganato de potássio para oxidação de Mn^{+2} , Fe^{+2} e H_2S

Os ensaios desta etapa se realizaram com a adição de permanganato de potássio antes dos processos de coagulação, floculação e sedimentação. Foram testadas três concentrações de permanganato, considerando a demanda de oxidante da água natural e as concentrações estequiométricas de oxidação das formas reduzidas de ferro, manganês e enxofre. À água de estudo, foram adicionadas sais de sulfato manganoso, sulfato ferroso e sulfeto de sódio, com a finalidade de aumentar as concentrações iniciais das formas reduzidas de Mn^{+2} , Fe^{+2} e H_2S , a cada ensaio.

Os ensaios foram realizados no equipamento jarteste, com duas doses de coagulante e pH, usando o coagulante escolhido que apresentou maiores remoções de cor e turbidez mostrados nos diagramas de coagulação. Para essas dosagens, foram escolhidas as condições mostradas na tabela 6.

Tabela 6. Condições de ensaios escolhidas para os testes de oxidação com permanganato de potássio das formas reduzidas de manganês (Mn^{+2}), ferro (Fe^{+2}) e enxofre (H_2S)

Concentração de $KMnO_4$	Concentração de Mn^{+2} , Fe^{+2} e H_2S ($mg \cdot L^{-1}$)
Demanda $KMnO_4$ + 0,5 vezes a concentração estequiométrica	Mn: 0,7 e 1,2 Fe: 0,5 e 1,3 H_2S : 0,08 e 0,12
Demanda $KMnO_4$ + 1,0 vezes a concentração estequiométrica	Mn: 0,7 e 1,2 Fe: 0,5 e 1,3 H_2S : 0,08 e 0,12
Demanda $KMnO_4$ + 1,5 vezes a concentração estequiométrica	Mn: 0,7 e 1,2 Fe: 0,5 e 1,3 H_2S : 0,08 e 0,12

A concentração estequiométrica dependeu dos valores de ferro ferroso e manganês manganoso. O sulfeto de hidrogênio, por se tratar de um composto volátil, e ser removido no processo de agitação (mistura rápida) no início da coagulação-floculação não foi considerado em conta para o

cálculo da concentração estequiométrica, e portanto na dosagem final a usar do permanganato de potássio. Finalmente foram determinadas as relações estequiométricas que atingem uma maior remoção dos diferentes compostos na água de estudo. Para cada dosagem e pH escolhido se mediram as concentrações após o tratamento e as percentagens de remoção dos compostos de ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio. Também foram medidas as concentrações de turbidez remanescente, pH final, cor aparente e real.

4.4.2 Ensaio na torre de dessorção com ar

O protótipo do sistema de dessorção por ar encontra-se instalado na ETA Lomba do Sabão. A coluna foi construída em acrílico, possuindo altura e diâmetro de, respectivamente, 2,0 m e 0,20 m. O enchimento da torre é com anéis de polietileno do tipo “Pall Rings”, de tamanho 5/8". A figura 6 mostra o esquema gráfico do protótipo de dessorção instalado. A torre de dessorção gasosa tem como objetivo a oxidação do ferro e manganês pelo oxigênio e a transferência de sulfetos que se encontram dissolvidos na água, para o ar. O sistema é operado em regime de contra-corrente, com a água fluindo em sentido contrário ao movimento do ar. A turbulência proporcionada pelo fluxo descendente da água, com o ascendente do ar, e pelo enchimento de “Pall Rings” cria áreas de interface ar-líquido, favorecendo as trocas gasosas entre as fases.

O ar é injetado na base da coluna, através de um compressor marca MOTOMIL modelo MAM – 8,7/24 e 2 CV de potência. A água ingressa no topo, através de recalque do reservatório de 2500 l que distribui a água entre os protótipos. Estão instalados, ainda, rotâmetros para medições de vazões de ar e água. O compressor foi operado com uma pressão constante de 2 bar e vazão de ar de 2,85 m³/h. Os ensaios foram divididos em duas etapas. Na primeira, em cada ensaio foram coletadas amostras simples a cada 1 e 4 horas de operação. Foram realizados 6 ensaios, um a cada dia, ao longo de junho de 2009, usando uma vazão de 4 L·min⁻¹, correspondente a uma taxa ar:água de 12 (11,88). Na segunda foram coletadas amostras compostas durante 4 horas de funcionamento dos protótipos. Foram realizados um total de 10 ensaios, uma para cada dia operando com as vazões de 4 e 6 L·min⁻¹, que correspondem as taxas ar:água de 12 (11,88) e 8 (7,92). Nesta etapa, foram adicionados compostos de manganês (sulfato manganoso), ferro (sulfato ferroso) e sulfeto de hidrogênio (sulfeto de sódio) com a finalidade obter concentrações iniciais planejadas de Fe⁺², Mn⁺² e H₂S de 1,0 mg·L⁻¹, 1,0 mg·L⁻¹, e 0,05 mg·L⁻¹, respectivamente.

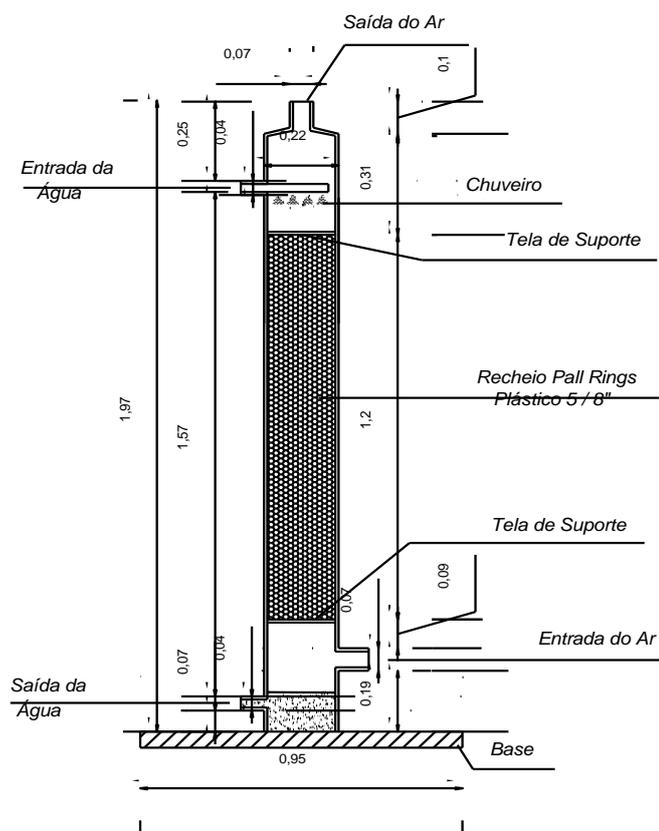


Figura 6. Protótipo da torre de dessorção gasosa instalada na ETA Lomba do Sabão

4.4.3 Ensaios no sistema de separação em membrana de nanofiltração

O protótipo do sistema de separação por membranas era constituído por bomba centrífuga multi-estágio, marca Dancor, vaso de pressão, membrana de nanofiltração, manômetros de alta pressão, medidor de vazão e painel elétrico, além de tubulações, válvulas, conexões e acessórios para operação do sistema (INVICT, 2007). A membrana de nanofiltração era do tipo espiral, de poliamida, marca Osmonics, modelo DK4040F. Possuía área ativa de $8,36 \text{ m}^2$, com pressões de operação típicas de 483 a 2758 kPa. O peso molecular de corte descrito nas especificações técnicas da membrana é 150-300 daltons, embora a literatura refira que membranas de nanofiltração possuem peso molecular de corte entre 250 e 1000 daltons (MWH e CRITENDEN, 2005). A foto da figura 7 ilustra o protótipo de nanofiltração instalado.

Na primeira etapa foram realizados 6 ensaios, coletando amostras simples depois de 1 e 4 horas de operação dos protótipos, no mês de junho de 2009, utilizando uma vazão de $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ que correspondeu à uma taxa de $28 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$ a 25°C . Na segunda etapa foram realizados 10 ensaios

coletando amostras compostas de 4 horas e operando à uma pressão de 517 kPa e vazões de 2 e 4 $L \cdot \text{min}^{-1}$, correspondente as taxas de fluxo na membrana de 14 e 28 $L \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2$ a 25°C. Nesta segunda etapa, a água de estudo foi poluída com concentrações planejadas iniciais de ferro ferroso, manganês manganoso e sulfeto de hidrogênio de 1,0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 1,0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, e 0,05 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.



Figura 7. Protótipo do sistema de separação em membrana de nanofiltração

4.5 Tratamento de dados

Os dados quantitativos obtidos experimentalmente foram avaliados usando o software SPSS ® 16 da IBM® Company, com as técnicas estatísticas de análise de variância, teste de hipóteses e teste de Kruskal Wallis para variáveis não paramétricas, além da estatística descritiva (Devore, 1991).

4.6 Produtos químicos utilizados

O ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico eram da marca SYNTH, MAIA, MAIA, respectivamente, tendo purezas de 98%, 65% e 37%. O hidróxido de sódio (NaOH) da VETEC em micropérolas tinha uma pureza do 99%. As soluções de cloreto férrico, sulfato de alumínio, sulfato ferroso e sulfato manganoso foram preparadas com produtos com alto grau de pureza, para análise (P.A.). Os produtos utilizados nos ensaios estão descritos na tabela 7.

Tabela 7. Produtos químicos utilizados na pesquisa

Produto químico	Fórmula comercial	Grau de pureza	Marca
Cloreto férrico hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	P.A.	VETEC
Permanganato de potássio	KMnO_4	99%	SYNTH
Sulfato de alumínio hidratado	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	P.A.	VETEC
Sulfato ferroso heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	P.A.	VETEC
Sulfato de manganês monohidratado	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	P.A.	VETEC
Sulfeto de sódio nonahidratado	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	P.A.	VETEC

O sulfato ferroso, o sulfato de manganês monohidratado e o sulfeto de sódio nonahidratado foram usados nos ensaios de oxidação, nas etapas (b) e (d), como explicado no item 4.4.1, e na segunda etapa dos ensaios no sistema de nanofiltração em membrana e de dessorção em torre. O ácido sulfúrico foi usado no método titulométrico para medir alcalinidade da água de estudo nos ensaios de oxidação. O ácido clorídrico e o nítrico foram usados na preservação das amostras de ferro e manganês, respectivamente. O pH foi ajustado com hidróxido de sódio ou ácido clorídrico. O sulfato de alumínio e o cloreto férrico foram usados somente nos ensaios de coagulação. A solução de permanganato de potássio foi usada no pré-tratamento da água bruta, na etapa (d) dos ensaios de oxidação.

4.7 Limite de detecção dos instrumentos

Neste item serão mostrados os limites de detecção para os instrumentos e métodos usados na medição dos compostos de estudo. Os limites de detecção da sonda multi-parâmetro HQ40d da marca HACH são apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Limites de detecção sonda multi-parâmetro

SONDA	LIMITES	
	Inferior	Superior
pH	0 pH	14 pH
Condutividade	0,01 $\mu\text{S}/\text{cm}$	200,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Oxigênio dissolvido	0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Ferro ferroso	0,03 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3,00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Manganês manganoso	0,02 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Sulfeto de hidrogênio	0,01 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0,70 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

De acordo com o Standard Methods (2005), o método 1-10 da fenantrolina e do persulfato (usando o espectrofotômetro) para medição do ferro e manganês têm um limite de detecção de $5 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ e $210 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

5.1 Características físicas e concentrações naturais de ferro, manganês e sulfetos na água de estudo

Na figura 8 são apresentados os valores de temperatura da água de estudo no período de fevereiro a dezembro de 2009. As medidas foram tomadas em amostras coletadas no reservatório de 2500 L que abastecia os protótipos. A temperatura média e desvio padrão foram de $21 \pm 4^\circ\text{C}$.

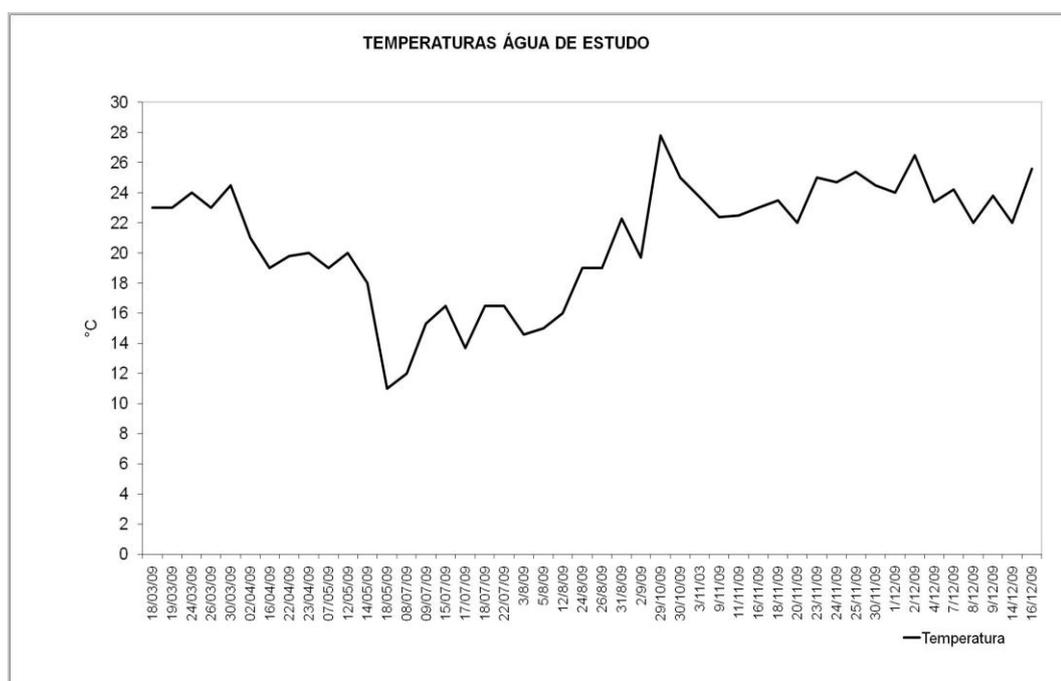


Figura 8. Variação dos valores de temperatura da água de estudo

Na figura 9 apresentam-se a variação da turbidez e do pH da água de estudo. As médias da turbidez e pH foram $6,2 \pm 2,7$ uT e $7,2 \pm 0,4$. O pH da água não mudou ao longo do tempo da pesquisa, situando-se na faixa neutra. Os menores valores de turbidez da água apresentaram-se no mês de junho, com os valores oscilando entre 1,0 até 12,4 uT.

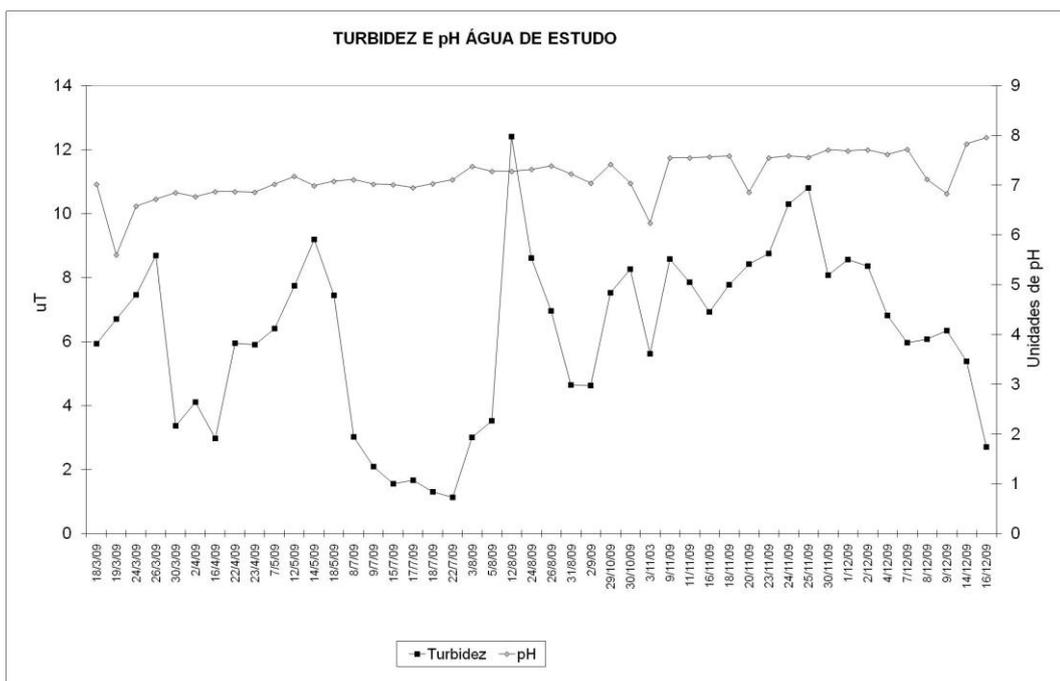


Figura 9. Variação de turbidez e pH da água de estudo

Na figura 10 podem-se observar a variação dos valores de cor da água. A média da cor aparente foi de $51,2 \pm 11,9^\circ\text{uC}$, com oscilações entre 25 até 68 uC (uH ou Pt-Co). Os menores valores apresentaram-se no mês de julho.

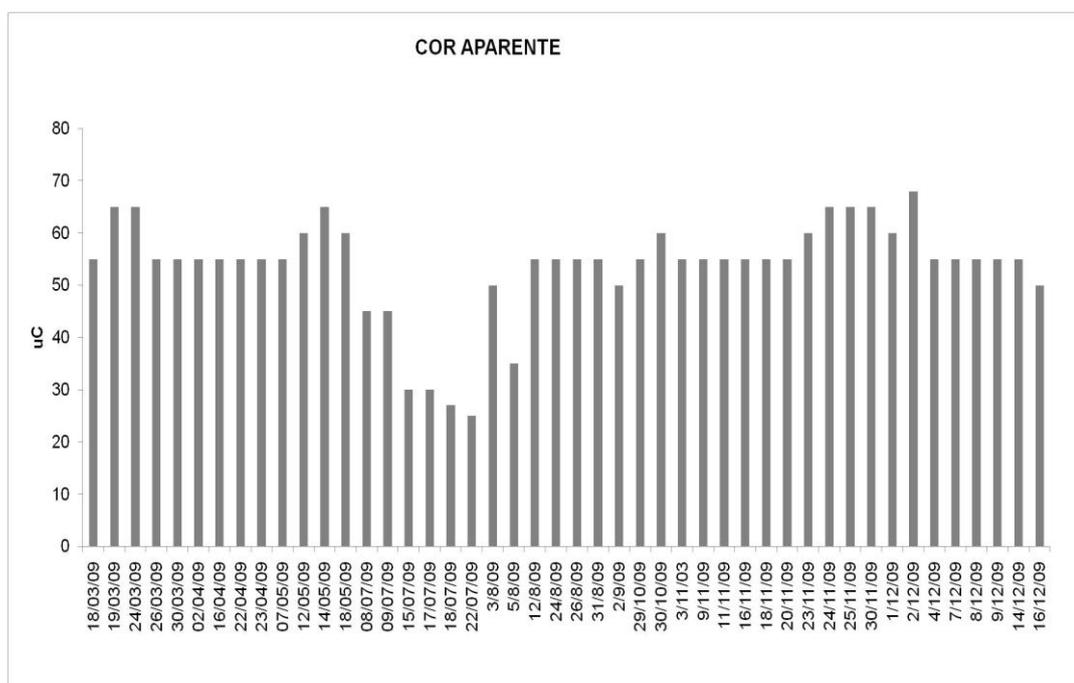


Figura 10. Variação de cor aparente da água de estudo

A figura 11 mostra a variação das concentrações de sulfeto de hidrogênio da água da Lomba do Sabão. A média da concentração de sulfeto de hidrogênio na água foi de $0,03 \pm 0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Nos meses de julho, agosto e setembro a concentração diminuiu e, na maioria de casos foi abaixo do limite de detecção. O sulfeto de hidrogênio foi maior nos meses de verão, o que talvez possa dever-se ao desenvolvimento de condições anóxicas pelo consumo de oxigênio causado pelas maiores taxas de reação trazidas pelo aumento de temperatura. Como descrito anteriormente, em condições redutoras o enxofre encontra-se na forma de sulfetos. Os valores oscilaram entre 0 até $0,27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os menores valores apresentaram-se nos meses de julho e agosto.

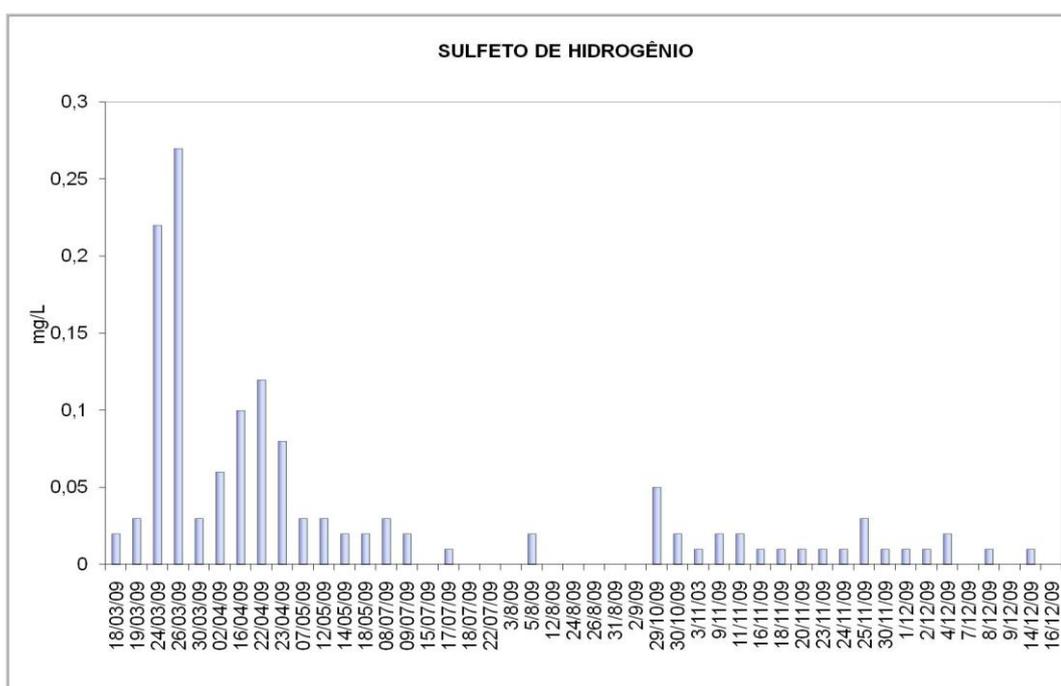


Figura 11. Variação da concentração de sulfeto de hidrogênio na água de estudo

Na figura 12 podem-se observar a variação das concentrações do manganês manganoso da água de estudo. A média da concentração de manganês manganoso foi de $0,42 \pm 0,33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Nos meses de julho, agosto e setembro houve uma redução significativa das concentrações. Já nos meses seguintes, as concentrações de manganês manganoso aumentaram. Uma hipótese levantada para o aumento das concentrações foram os trabalhos de remoção de macrófitas da barragem, causando a mistura de sedimentos e outros materiais de fundo. Os valores oscilaram neste período entre $0,023$ e $1,20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

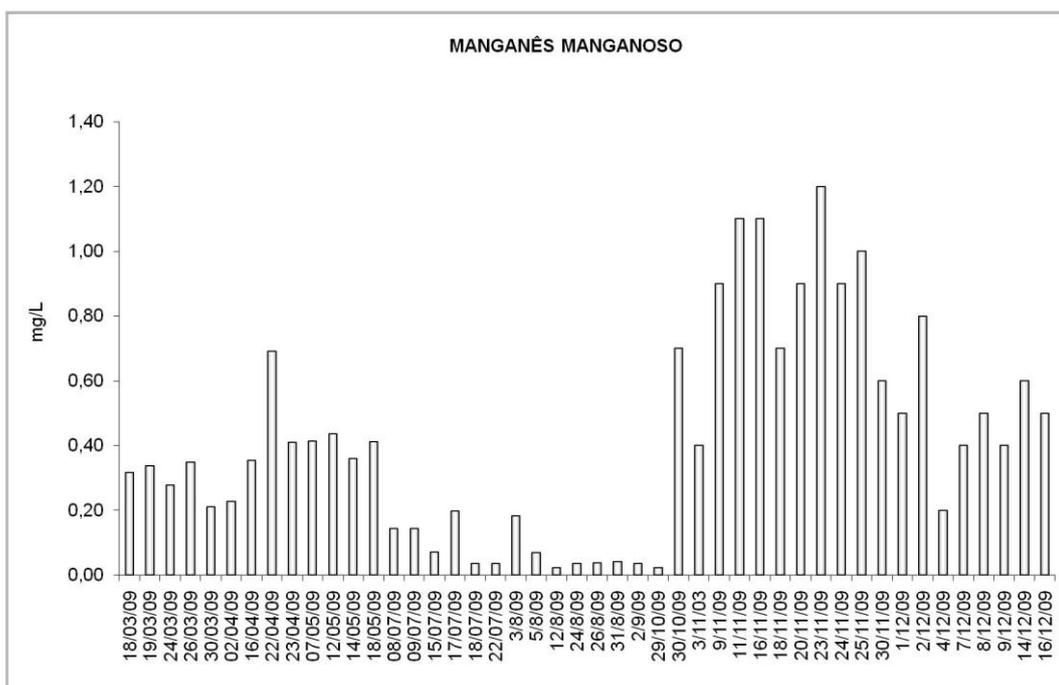


Figura 12. Variação da concentração de manganês manganoso na água de estudo

A figura 13 mostra a variação da concentração do ferro ferroso da água de estudo coletada. A média da foi de $0,52 \pm 0,7^{\circ} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, com valores mínimos, abaixo do limite de detecção e máximo de $3,41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

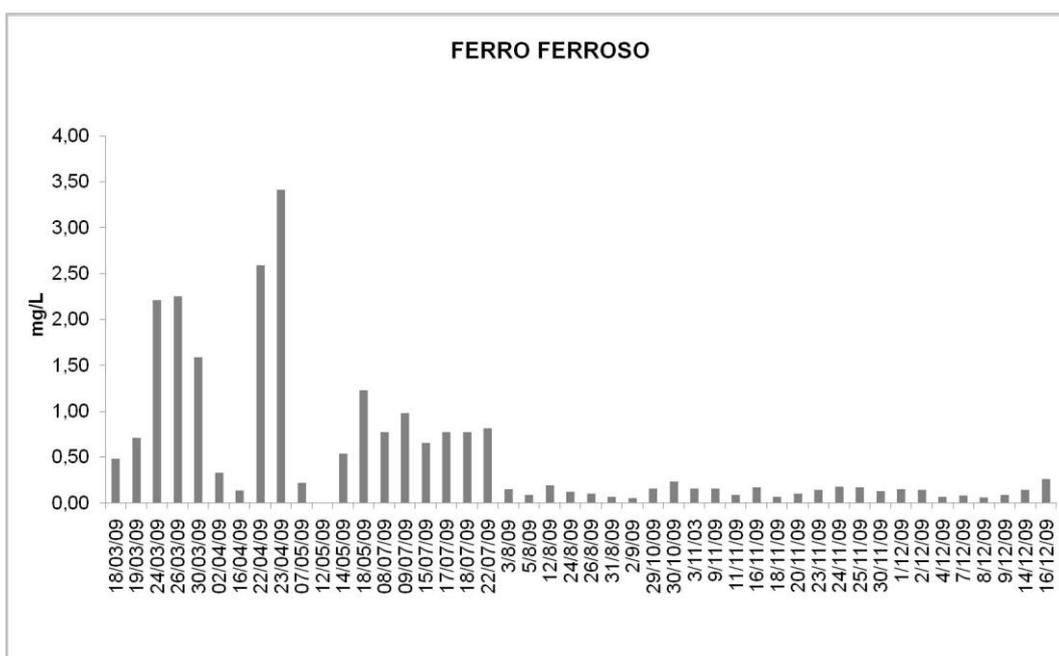


Figura 13. Variação da concentração de ferro ferroso na água de estudo

Estes resultados indicam que as concentrações de sulfeto de hidrogênio, manganês e ferro excedem os padrões de potabilidade da água em alguns períodos.

5.2 Ensaio de oxidação e clarificação físico-química

Neste item são explicados os resultados das quatro etapas dos ensaios de oxidação:

Etapa 1 – Determinação dos diagramas de coagulação e das dosagens ótimas

Etapa 2 – Estudos de remoção de ferro e manganês na clarificação química

Etapa 3 – Determinação da demanda de permanganato de potássio

Etapa 4 – Ensaio de oxidação com permanganato de potássio associado à clarificação química

5.2.1 Determinação dos diagramas de coagulação e das dosagens ótimas

Antes de realizar os ensaios de oxidação com permanganato de potássio, foram feitos jarrestes usando os coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio. Os testes foram realizados a diferentes valores de pH, permitindo a preparação de diagramas de coagulação. Eles mostram os valores residuais de turbidez e cor para diferentes combinações de dosagem de coagulante e pH. São utilizados para definir as regiões ótimas de remoção de turbidez e cor, após a coagulação, floculação e sedimentação (PAVANELLI, 2001). Os testes foram realizados segundo explicado no item 4.4.1. Nos anexos A e B são mostrados todos os valores medidos em cada teste.

5.2.1.1 Diagramas de coagulação do cloreto férrico

Os diagramas de coagulação foram preparados com os dados das tabelas do Anexo A usando o programa SURFER 8.0® da Golden Software Inc. Foram preparados seis diagramas correspondentes aos dias 1 a 6. Na tabela 9 são apresentadas as características da água bruta usada em cada teste. A água bruta apresentou uma temperatura média de 21°C, cor de 58,3 uC, pH de 6,5, turbidez de 6,0 uT, e alcalinidade média de 14,5 mg·L⁻¹ de CaCO₃.

Tabela 9. Características da água bruta nos ensaios com cloreto férrico

CARACTERÍSTICA	18/03	19/03	24/03	26/03	30/03	2/04
T° água (°C)	23	23	24	23	25	21
Cor aparente (uC)	55	65	65	55	55	55
pH	7,0	5,6	6,6	6,7	6,9	6,8
Turbidez (uT)	5,9	6,7	7,5	8,7	3,4	4,1
Alcalinidade (mg·L ⁻¹ CaCO ₃)	18	15	13	11	17	14

a) Turbidez remanescente

Nas figuras 14 a 19 são apresentados os diagramas de coagulação, com as dosagens do coagulante em forma comercial $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e Fe^{+3} representados no eixo das ordenadas do lado esquerdo e direito, respectivamente. O pH encontra-se no eixo das abscissas. Em cada diagrama pode-se observar regiões com valores mais baixos de turbidez remanescente. Estas regiões são caracterizados por pares dosagem vs pH mostrados na tabela 10.

Tabela 10. Dosagens ótimas e turbidez remanescente nos ensaios de coagulação com cloreto férrico

Figura	Faixa de pH's	Dosagens ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		Turbidez remanescente (uT)
		Cloreto férrico	Ferro	
14	5.5 – 9.0	>120	>24,8	1,0
	7.3-9.0	80	16,5	1,0
	7.5-9.0	60	12,4	1,0
15	6.5-9.0	60	12,4	1,0
	<7.5	40	8,3	2,5
	6.3-9.0	80	16,5	1,0
16	6.5	40	8,3	1,0
	6.3-7.4	60	12,4	0,8
	7.0-9	80	16,5	1,0
17	7.0-7.6	60	12,4	1,5
	7.0-9.0	80	16,5	1,0
	5.5-6.4	40	8,3	1,5
18	6.4	40	8,3	1,0
	6.8-7.4	60	12,4	0,4
	6.5-9.0	60	12,4	0,6
	7.0-9.0	80	16,5	1,0
	6.4-9.0	60	12,4	0,8
19	6.4-9.0	40	8,3	1,5
	7.0-9.0	80	16,5	1,0
	7.9-9.0	60	12,4	2,0

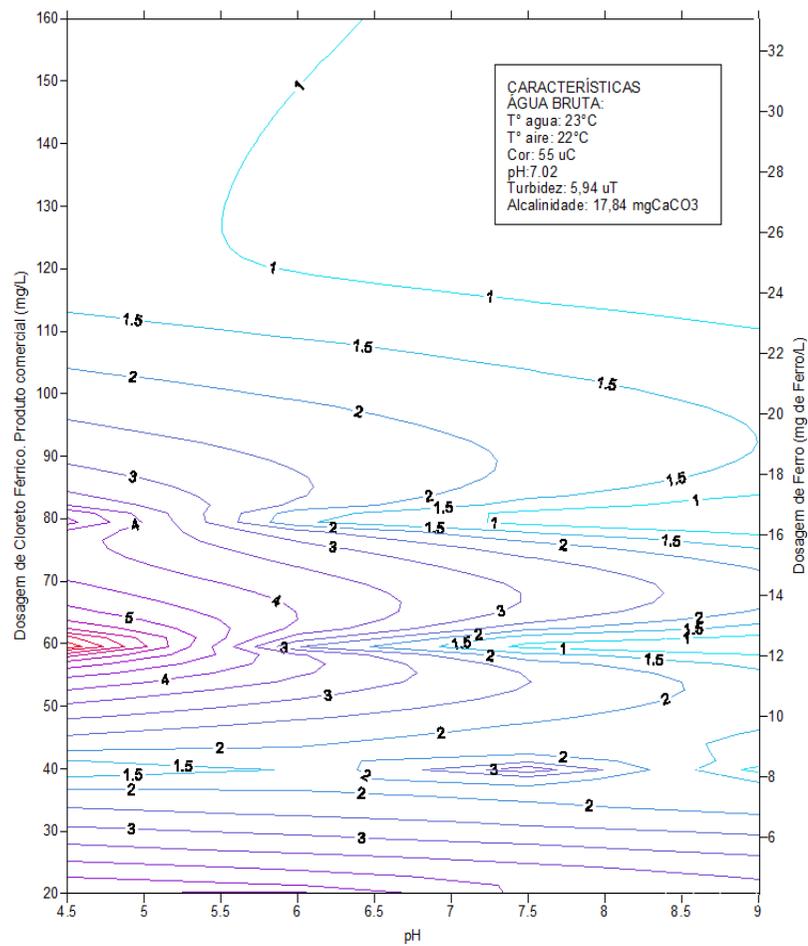


Figura 14. Diagrama de coagulação cloreto férrico: turbidez remanescente dia 1

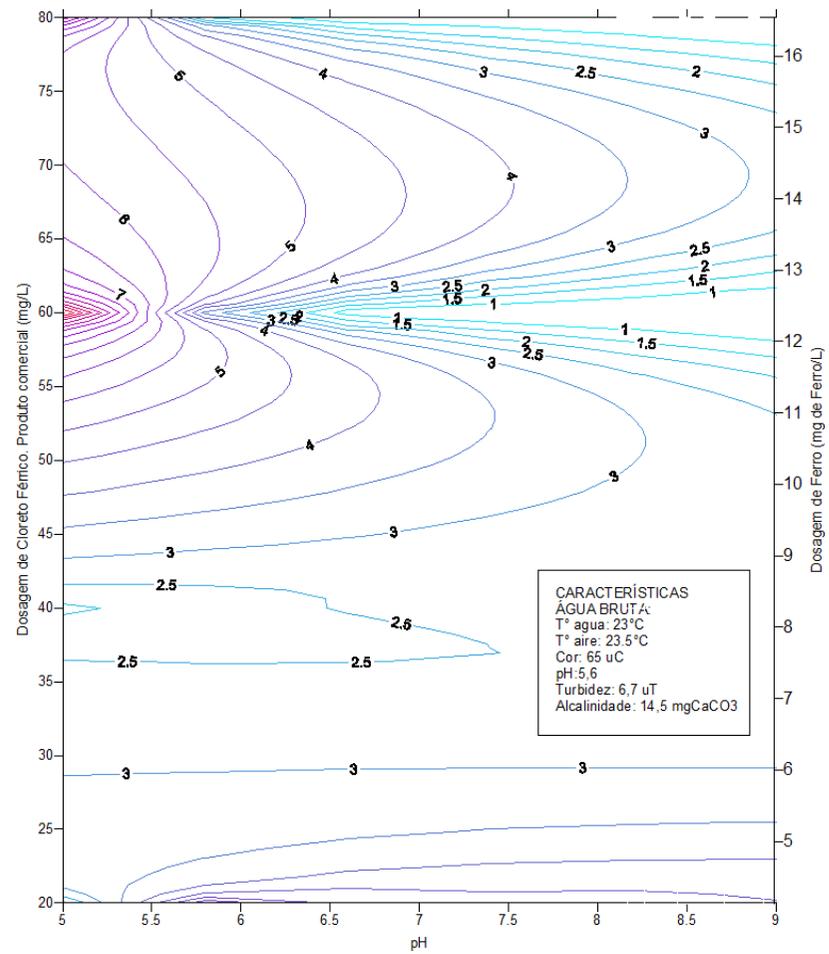


Figura 15. Diagrama de coagulação cloreto férrico: turbidez remanescente dia 2

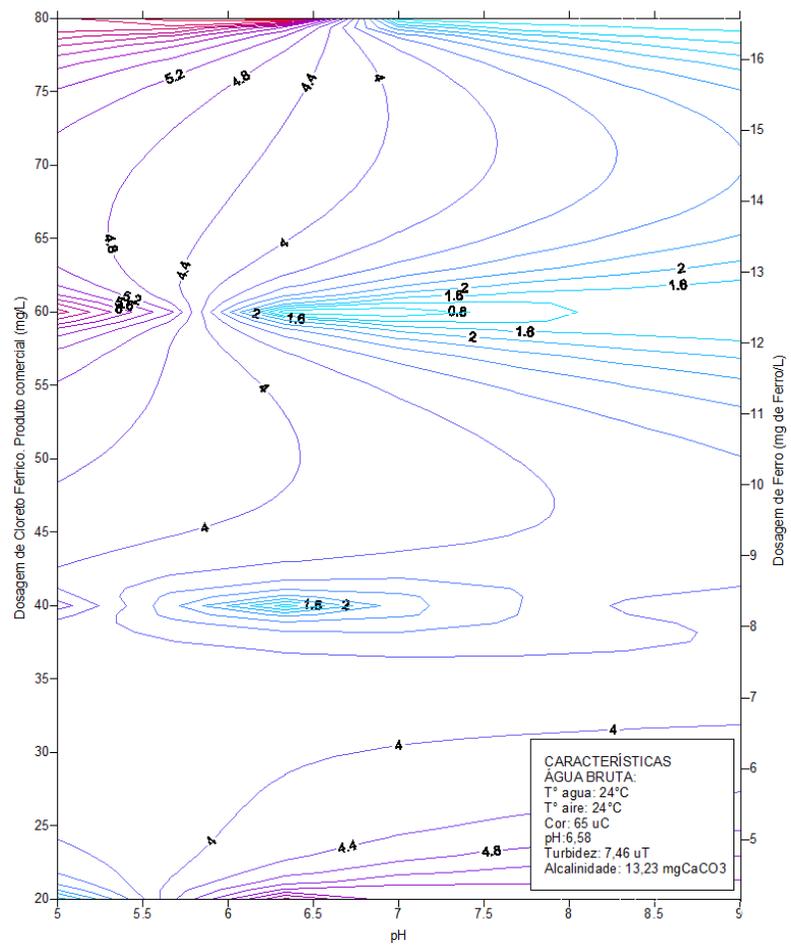


Figura 16. Diagrama de coagulação cloreto férrico: turbidez remanescente dia 3

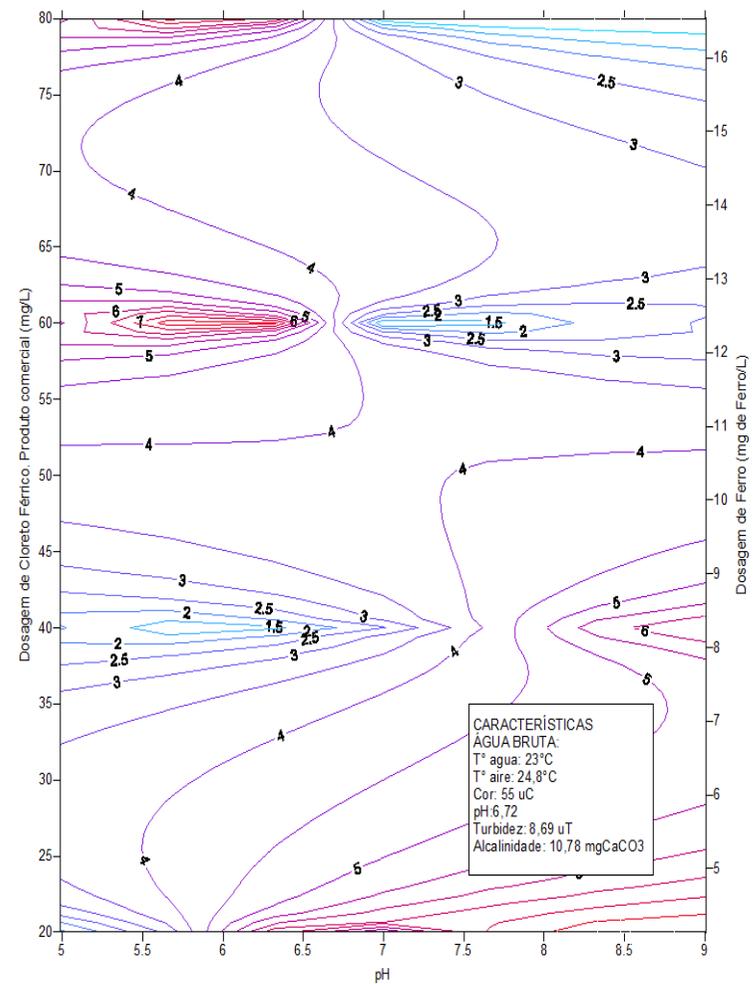


Figura 17. Diagrama de coagulação cloreto férrico: turbidez remanescente dia 4

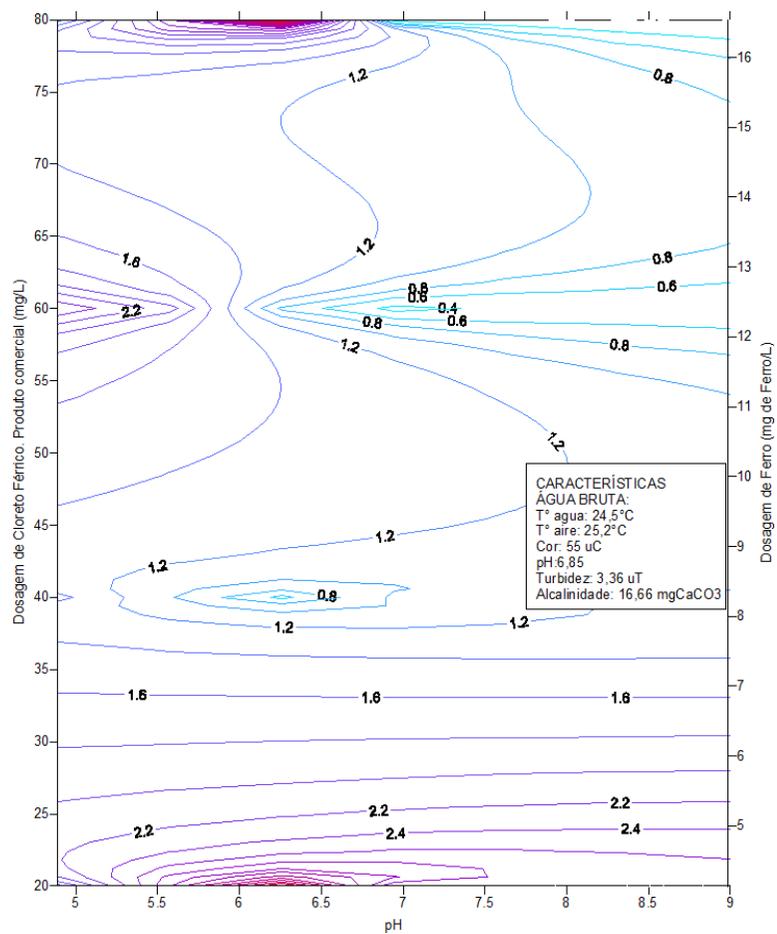


Figura 18. Diagrama de coagulação cloreto férrico: turbidez remanescente dia 5

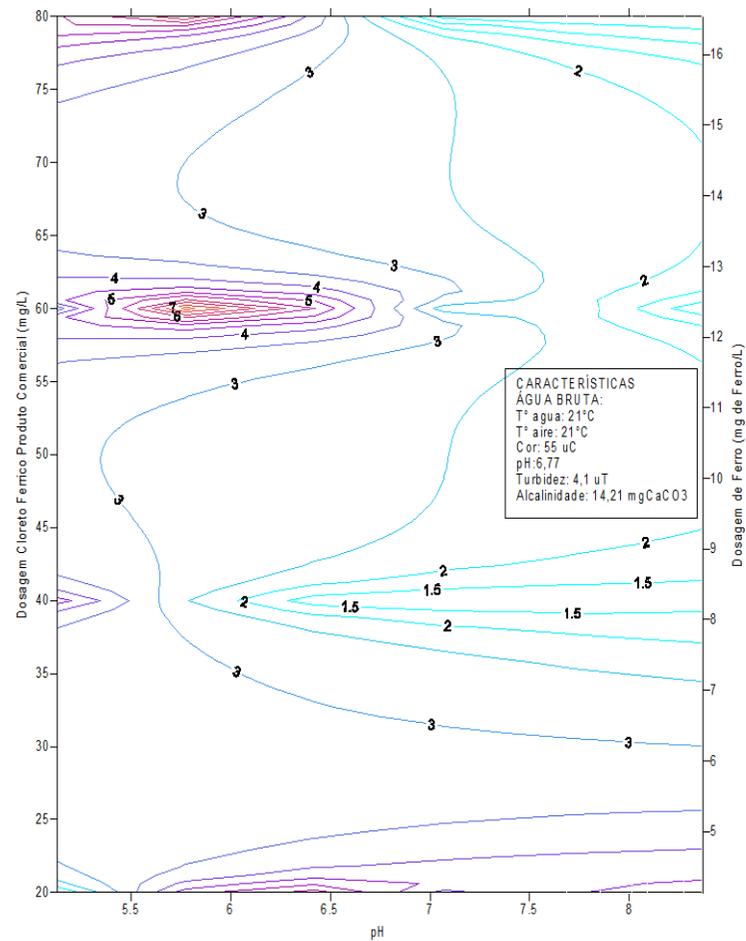


Figura 19. Diagrama de coagulação cloreto férrico: turbidez remanescente dia 6

b) Cor remanescente

As figuras 20 a 25 mostram os diagramas de coagulação para cor residual. Da mesma forma que turbidez, os valores residuais dependeram do par dose vs pH. Na tabela 11 são apresentados as regiões dose vs pH onde as concentrações residuais de cor foram menores.

Tabela 11. Dosagens ótimas e cor remanescente para o cloreto férrico

Figura	Faixa de pH's	Dosagens ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		Cor remanescente (uC)
		Cloreto férrico	Ferro	
20	<5.0	40	8,3	18
	>5.0	>120	24,8	14
	7.0-9.0	60	12,4	22
	7.6-9.0	60	12,4	18
	6.5-9.0	80	16,5	22
	8.0-9.0	80	16,5	14
21	6.6	60	12,4	15
	6.5-9.0	60	12,4	20
	6.5-9.0	80	16,5	15
22	7.0-9.0	80	16,5	15
	6.2-9.0	60	12,4	20
	6.4-6.9	60	12,4	15
	6.5	40	8,3	20
23	6	40	8,3	35
	7.4	60	12,4	25
	7.4-9.0	80	16,5	15
24	6.3	40	8,3	15
	6.2-6.7	40	8,3	20
	7.0	60	12,4	15
	6.5-9.0	60	12,4	20
	7.0-9.0	80	16,5	15
25	6.5-7.0	40	8,3	35
	7.3-9.0	60	12,4	20
	7.0-9.0	80	16,5	15

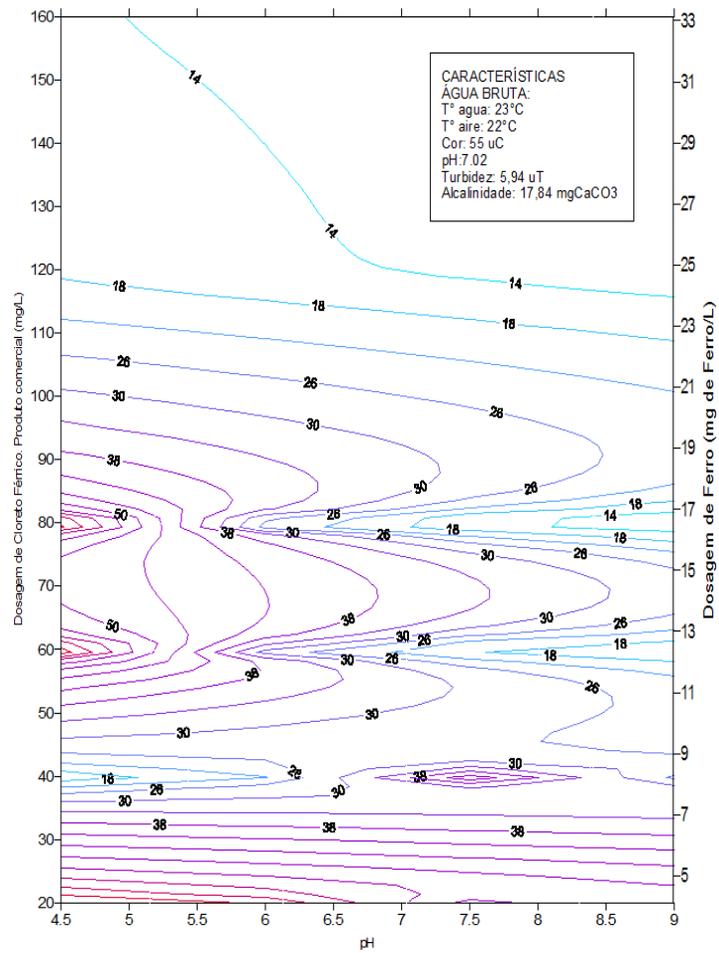


Figura 20. Diagrama de coagulação cloreto férrico: cor remanescente dia 1

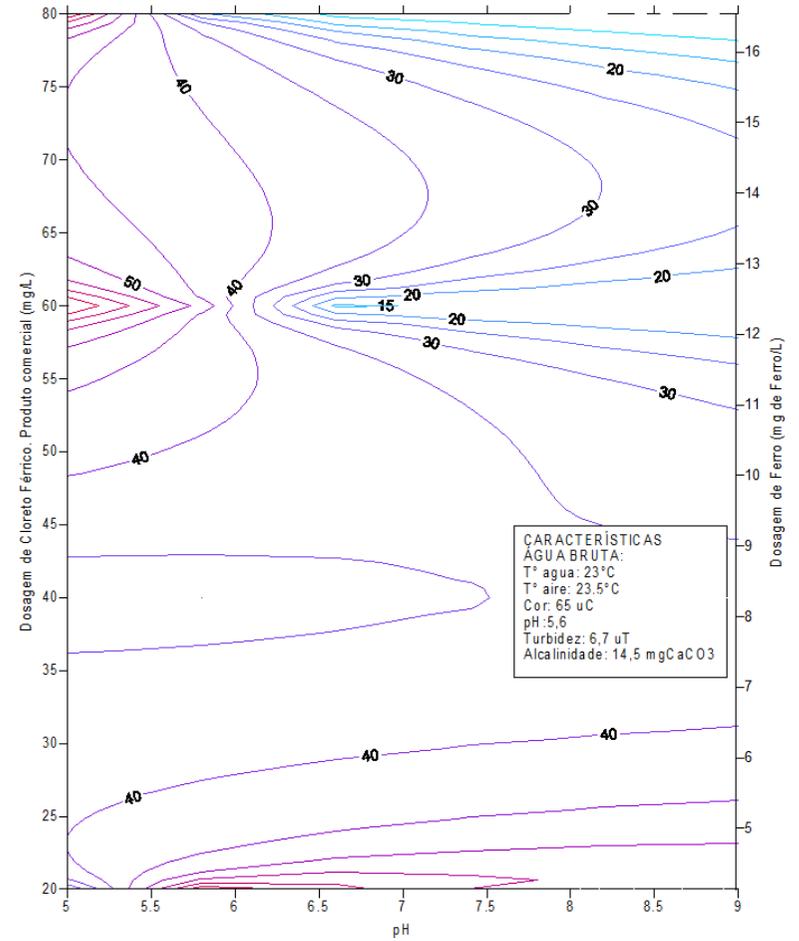


Figura 21. Diagrama de coagulação cloreto férrico: cor remanescente dia 2

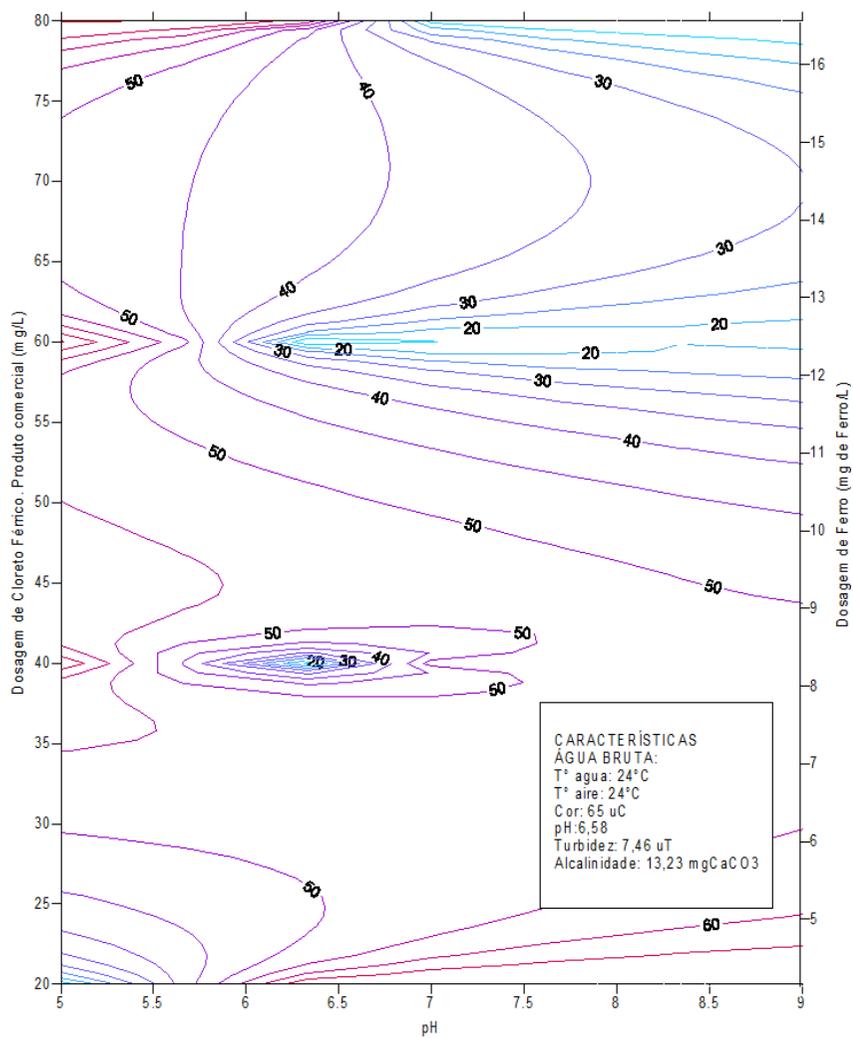


Figura 22. Diagrama de coagulação cloreto férrico: cor remanescente dia 3

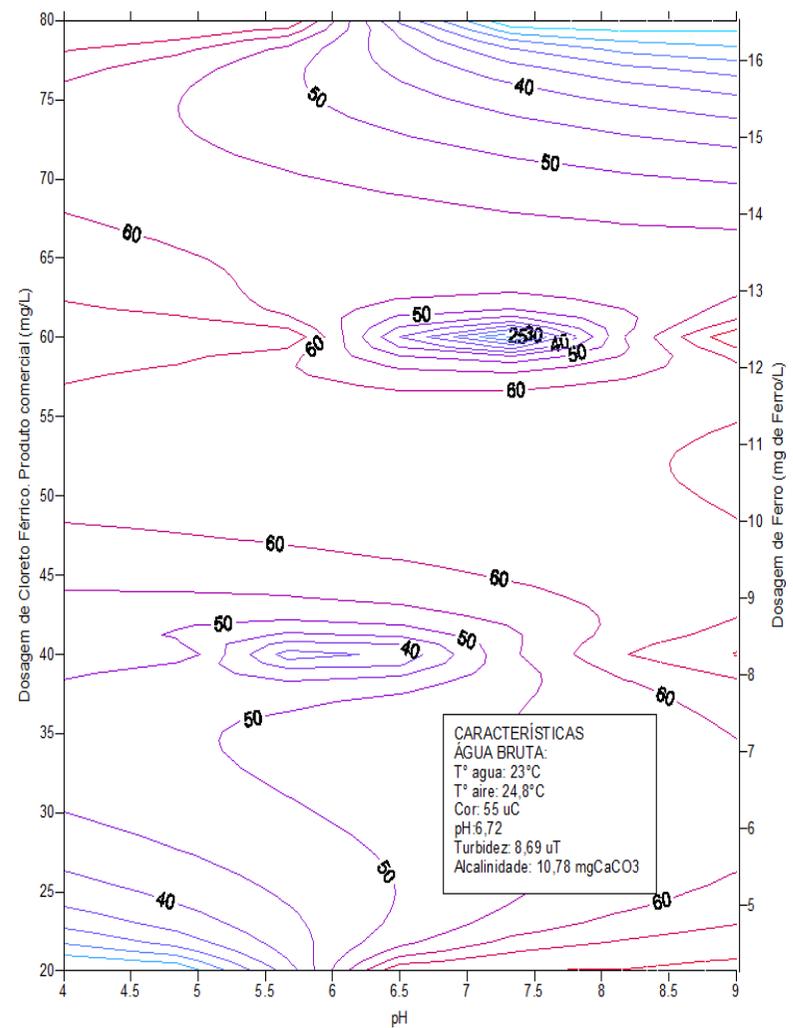


Figura 23. Diagrama de coagulação cloreto férrico: cor remanescente dia 4

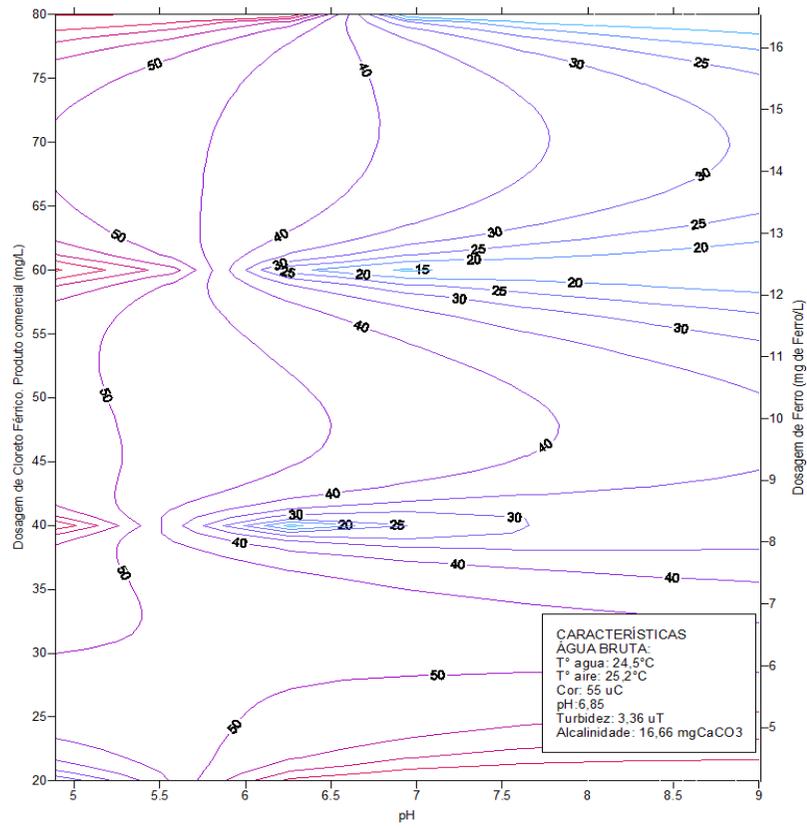


Figura 24. Diagrama de coagulação cloreto férrico: cor remanescente dia 5

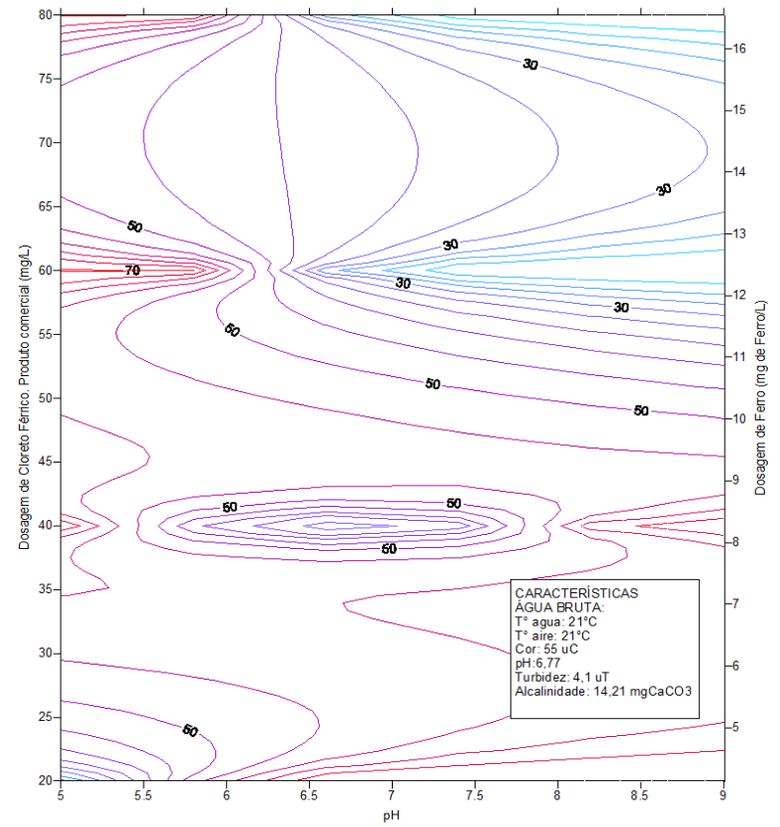


Figura 25. Diagrama de coagulação cloreto férrico: cor remanescente dia 6

c) Dosagens ótimas escolhidas

A partir dos diagramas de coagulação foram selecionados três pares dose-pH para os ensaios subsequentes de pré-oxidação com permanganato de potássio. A tabela 12 mostra as dosagens selecionadas para três valores de pH. A tabela 13 mostra as concentrações residuais aproximadas de turbidez e cor para os três pares de dose-pH escolhidos.

Tabela 12. Dosagens ótimas cloreto férrico

pH	Dosagem Cloreto Férrico $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6	40
7	60
8	60

Tabela 13. Valores médios de remoção para as dosagens escolhidas – cloreto férrico

pH	Dosagem $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Concentração remanescente		Remoção (%)	
		Cor (uC)	Turbidez (uT)	Cor	Turbidez
6	40	22	1,5	63	75
7	60	20	1,2	66	79
8	60	19	1,1	67	81

Observa-se que os valores remanescentes de cor e turbidez para os três pares dose-pH são aproximadamente iguais.

5.2.1.2 Diagramas de coagulação do sulfato de alumínio

Na preparação dos diagramas de coagulação com sulfato de alumínio foram usados os dados das tabelas do anexo B. Os procedimentos foram os mesmos usados no caso do cloreto férrico. As dosagens estão no eixo das ordenadas e os valores de pH no eixo das abscissas. Ao lado esquerdo encontram-se as dosagens do sulfato de alumínio ($(\text{Al}_2\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, enquanto que no lado direito estão as dosagens do alumínio (Al^{+3}). A água bruta apresentou uma temperatura média de 18°C , cor de 59,0 uC, pH de 7,0, turbidez de 6,5 uT, e alcalinidade de $15,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de CaCO_3 . Os valores medidos nos dias dos ensaios encontram-se na tabela 14:

Tabela 14. Características da água bruta nos ensaios com sulfato de alumínio

CARACTERÍSTICAS	16/04	22/04	23/04	7/05	12/05	14/05	18/05
T° água ($^\circ\text{C}$)	19	20	20	19	20	18	11
Cor (uC)	55	55	246	55	60	65	60
pH	6,9	6,9	6,9	7,0	7,2	7,0	7,1
Turbidez (uT)	3,0	6,0	5,9	6,4	7,7	9,2	7,2
Alcalinidade ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCO}_3$)	15	16	14	17	13	17	17

a) Turbidez remanescente

As figuras 26 a 31 mostram os diagramas de coagulação para turbidez residual após o processo de coagulação, floculação e sedimentação. As maiores remoções para cada diagrama dependeram do pH e da dosagem utilizada. Foi feito um análise de cada diagrama para escolher a dosagem ótima para os diferentes pH's. Na tabela 15 encontram-se em detalhe as regiões com os melhores resultados em termos da menor turbidez remanescente para cada diagrama de coagulação.

Tabela 15. Dosagens ótimas e turbidez remanescente para o sulfato de alumínio

Figura	Faixa de pH's	Dosagens (mg·L ⁻¹)		Turbidez remanescente (uT)
		Sulfato alumínio	Alumínio	
26	<6,5	40	3,2	2,1
	5.5-7.3	60	4,8	2,1
	6.0-7.1	60	4,8	1,8
	7.0-8.5	80	6,4	1,8
27	5.8-7.6	50	4,0	1,5
	5.4-8.0	50	4,0	2,0
	6.7-9.0	70	5,6	1,0
28	6.7	20	1,6	2,9
	<7.4	30	2,4	1,7
	<7.5	40	3,2	1,1
29	6.0	20	1,6	2,0
	6.0-7.3	30	2,4	2,0
	6.4-9.0	40	3,2	1,5
30	5.9-6.4	20	1,6	3,0
	6.0-6.9	30	2,4	2,0
	6.1-8.5	40	3,2	2,0
31	6.4-7.3	30	2,4	2,0
	6.4-8.6	40	3,2	2,0
	6.6-8.6	40	3,2	1,5

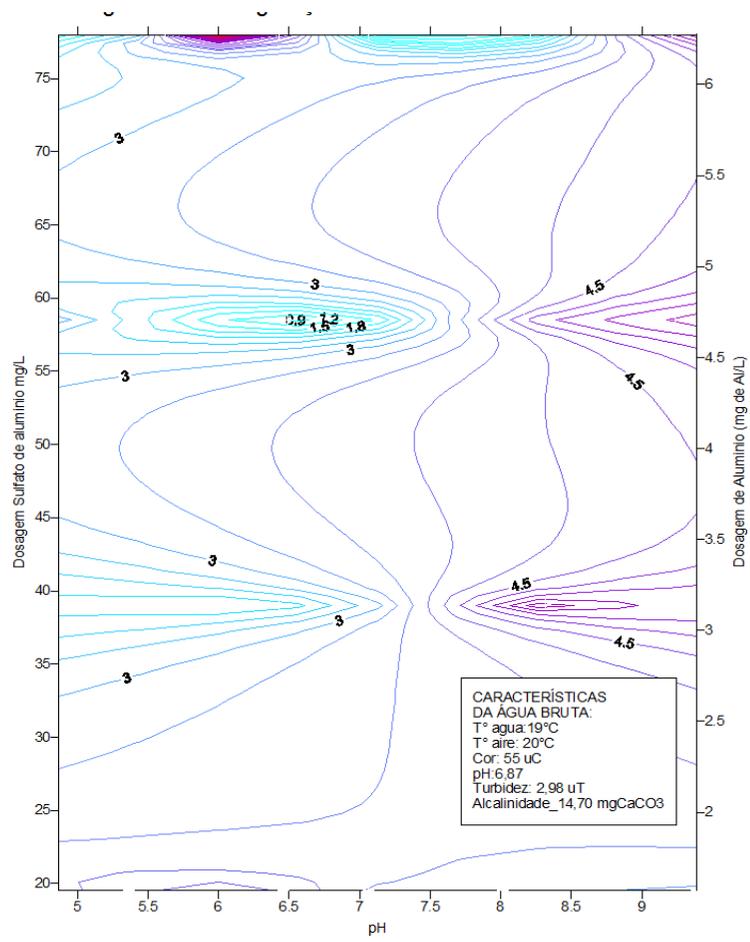


Figura 26. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: turbidez remanescente dia 1

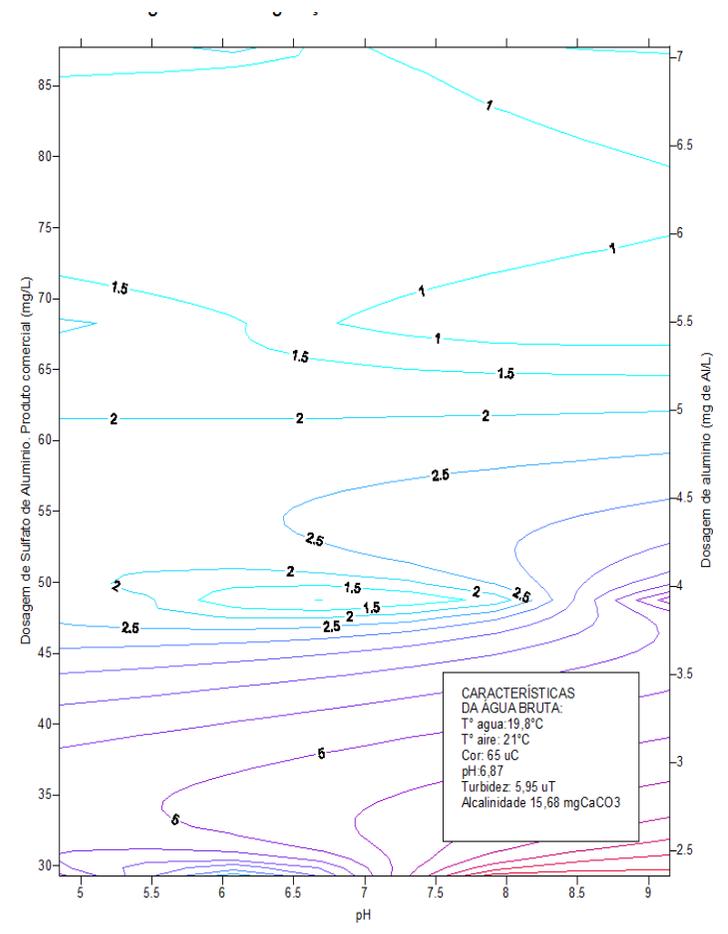


Figura 27. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: turbidez remanescente dia 2

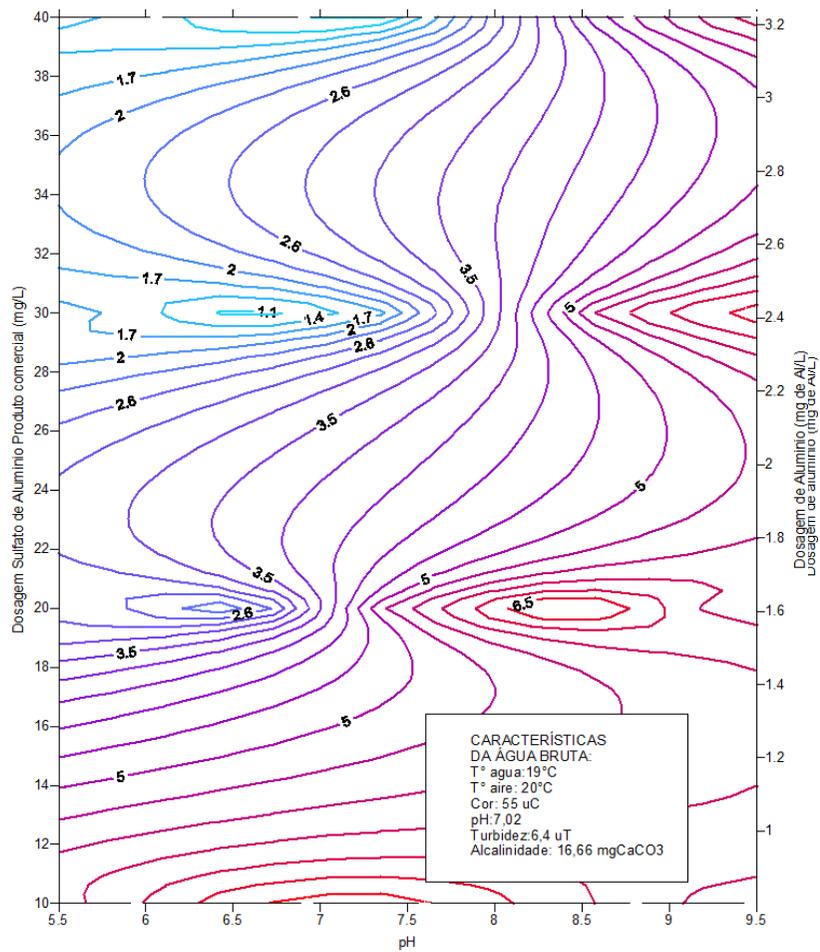


Figura 28. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: turbidez remanescente dia 3

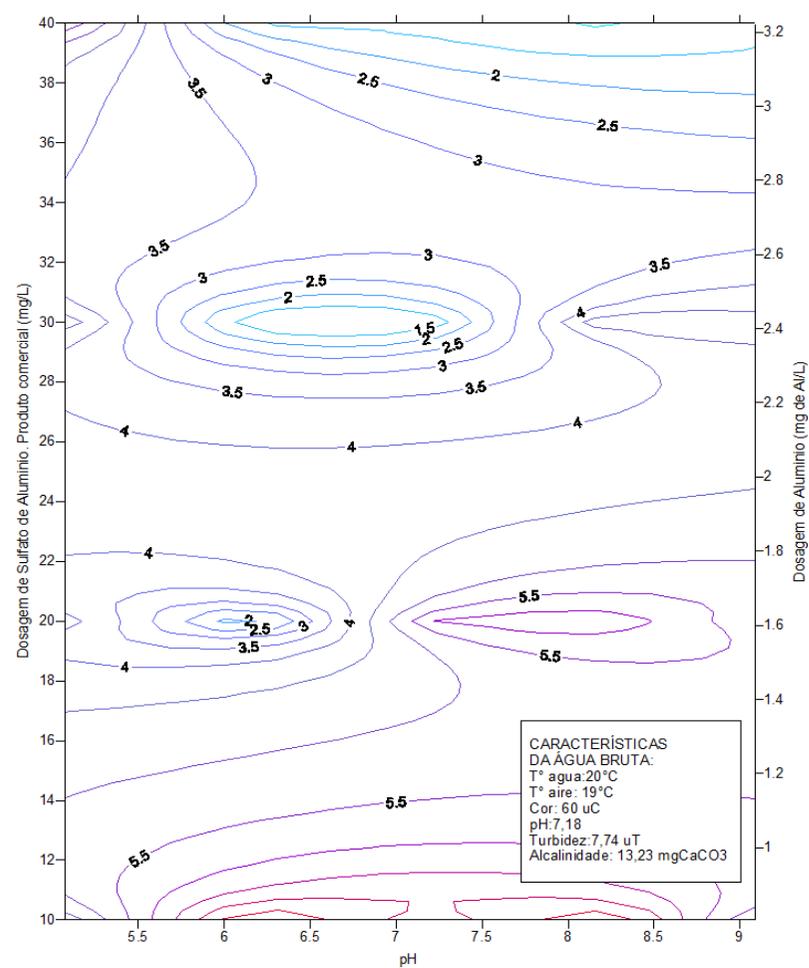


Figura 29. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: turbidez remanescente dia 4

b) Cor remanescente

Nas figuras 30 a 35 podem ser observadas as curvas de cor remanescente após o processo de coagulação, floculação e sedimentação. A análise de cada diagrama permitiu a escolha de pares pH vs dose onde ocorreram os menores valores de cor remanescente.

Na tabela 16 encontram-se as regiões com as maiores remoções de cor remanescente de acordo com os diagramas de coagulação.

Tabela 16. Dosagens ótimas e cor remanescente para o sulfato de alumínio

Figura	Faixa de pH's	Dosagens (mg·L ⁻¹)		Cor remanescente (uT)
		Sulfato alumínio	Alumínio	
30	<5.8	40	3,2	28
	5.8-7.1	60	4,8	28
	6.0-6.9	60	4,8	22
	5.6-8.2	80	6,4	20
31	5.9-6.5	50	4,0	40
	6.0-9.0	70	5,6	35
	6.0-7.0	70	5,6	30
	6.6-9.0	85	6,8	35
32	<6.6	20	1,6	26
	<7.5	30	2,4	20
	<7.4	40	3,2	14
33	5.6-7.0	25	2,0	45
	6.0-7.0	35	2,8	30
	>6.9	45	3,6	30
34	5.9-6.4	20	1,6	32
	6.0-7.0	30	2,4	22
	6.0-8.5	40	3,2	20
35	6.3-7.6	30	2,4	26
	6.4-7.1	30	2,4	22
	6.2-8.6	40	3,2	26

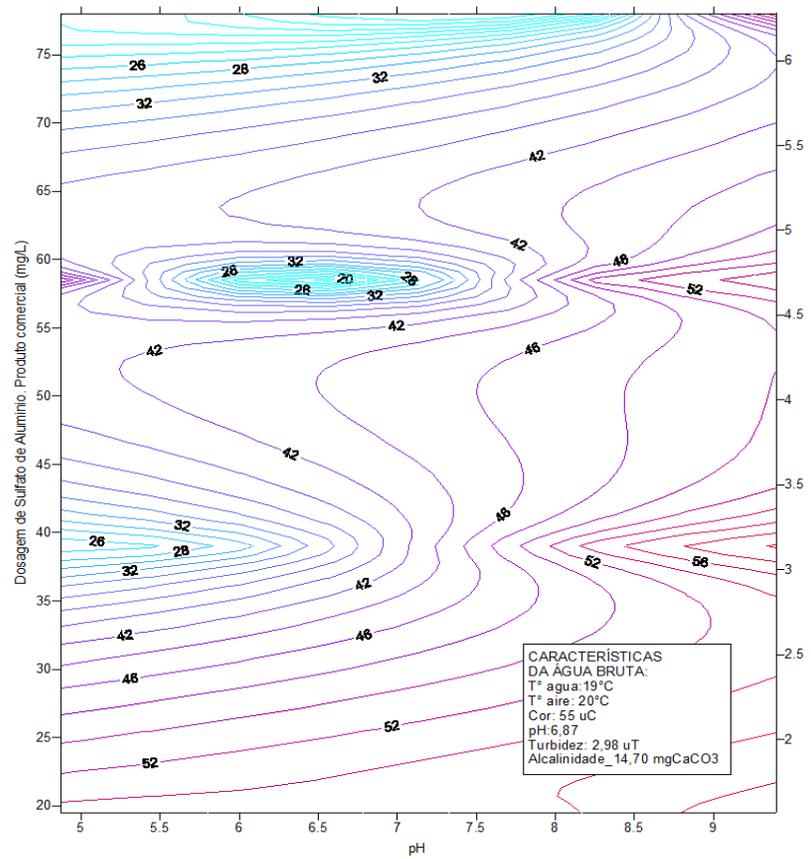


Figura 30. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: cor remanescente dia

1

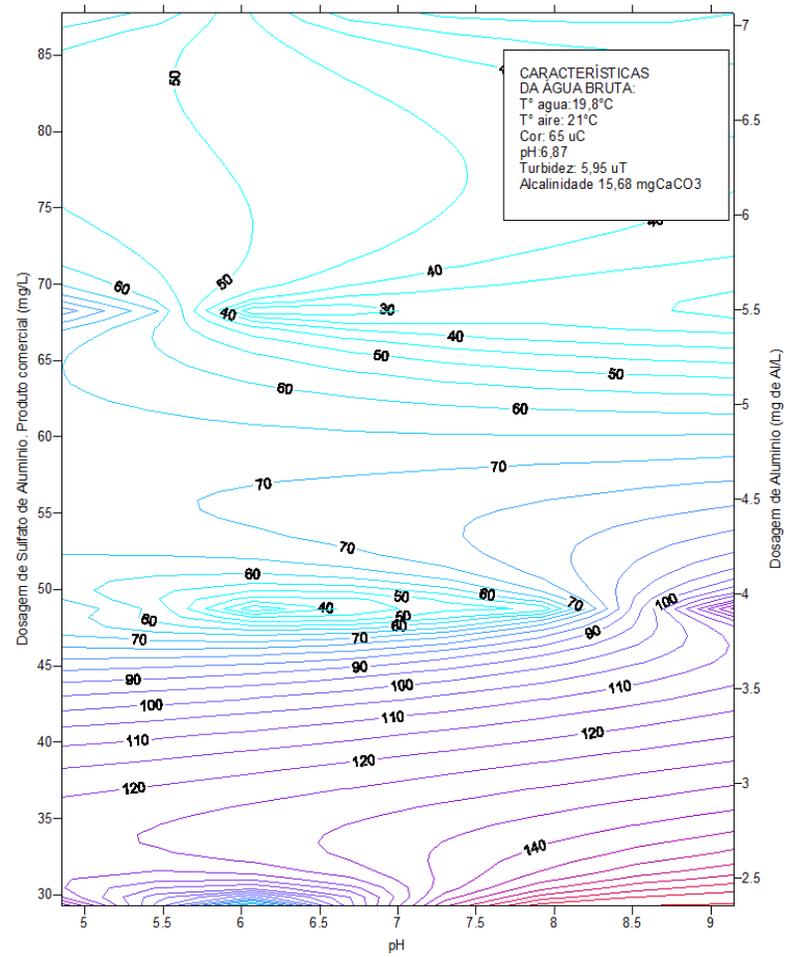


Figura 31. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: cor remanescente dia

2

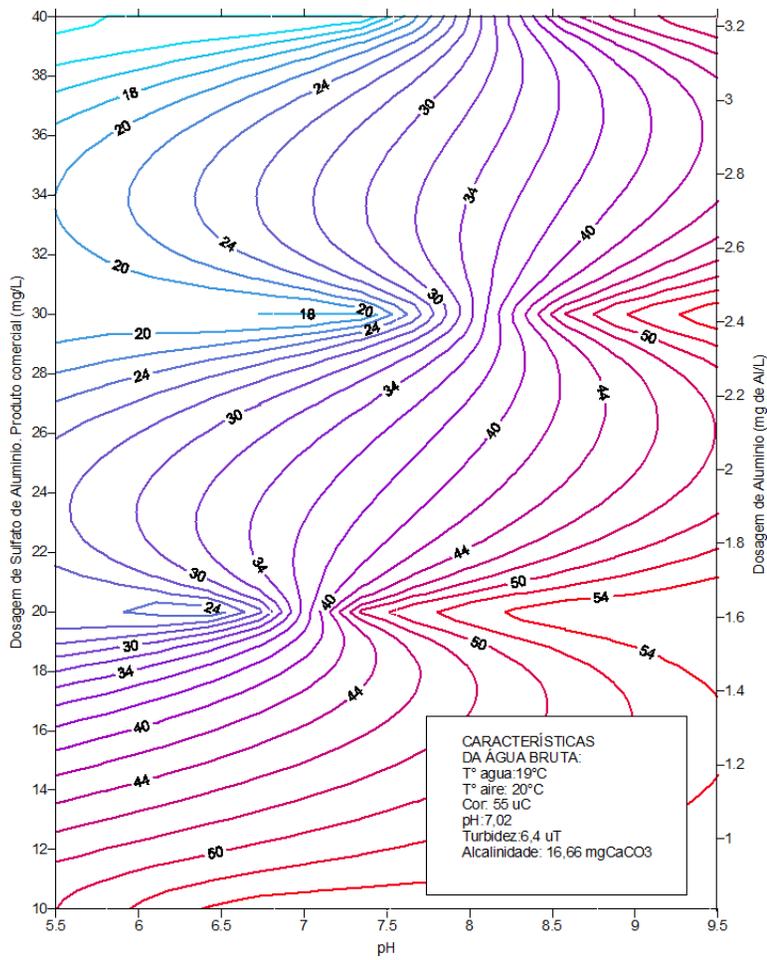


Figura 32. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: cor remanescente dia 3

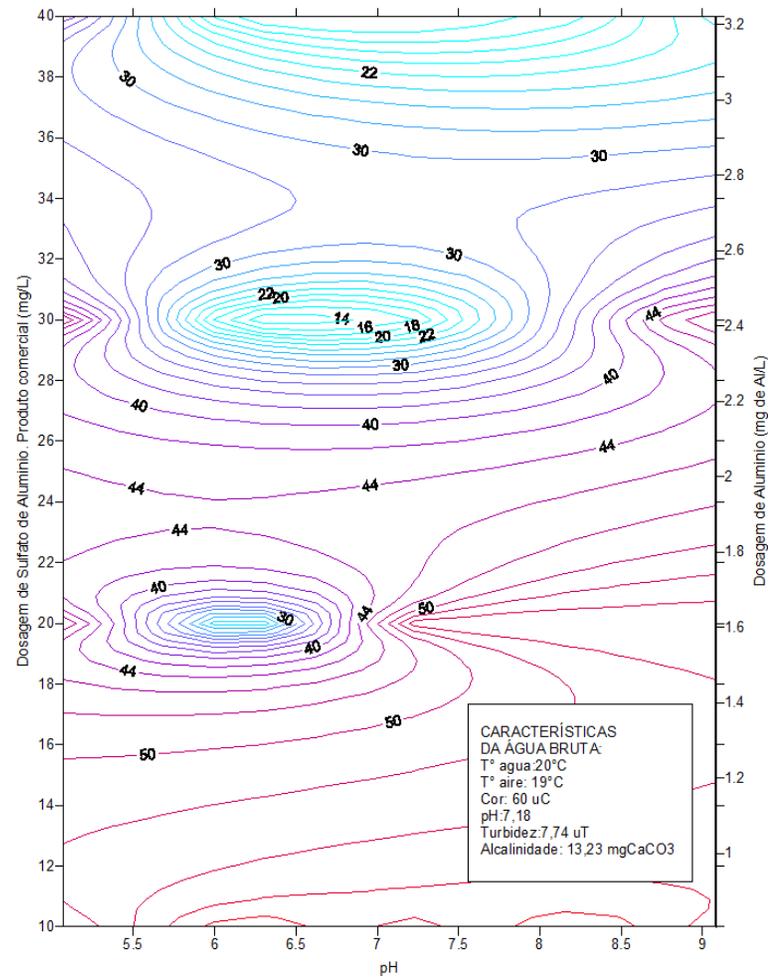


Figura 33. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: cor remanescente dia 4

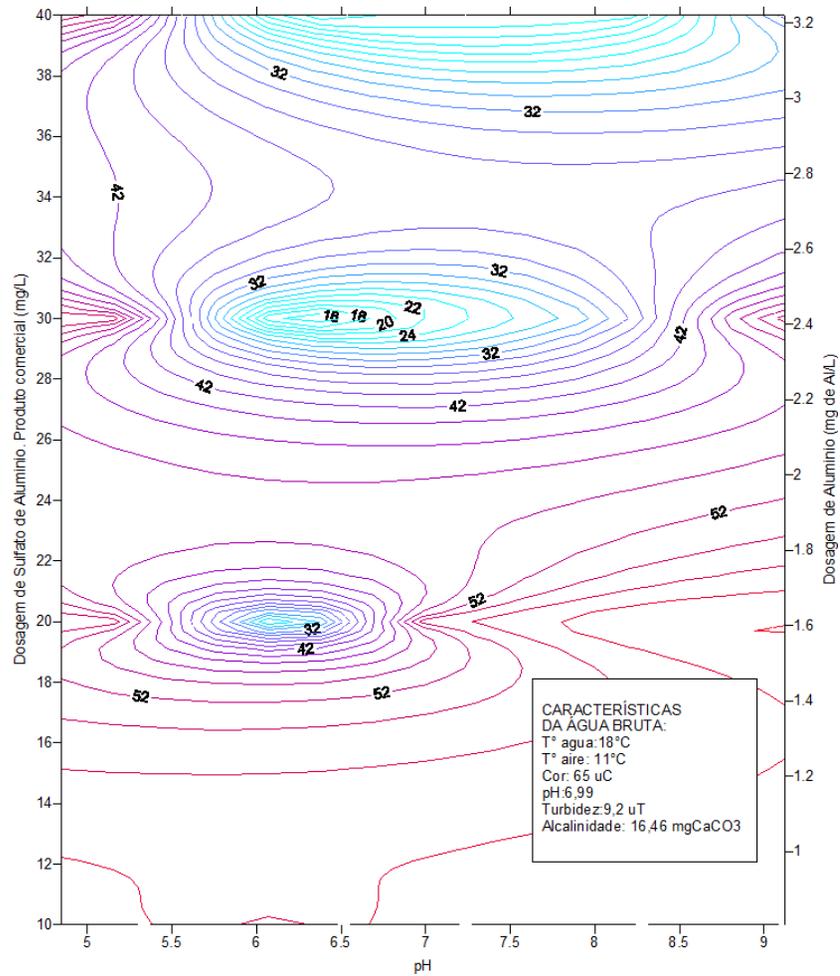


Figura 34. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: cor remanescente dia 5

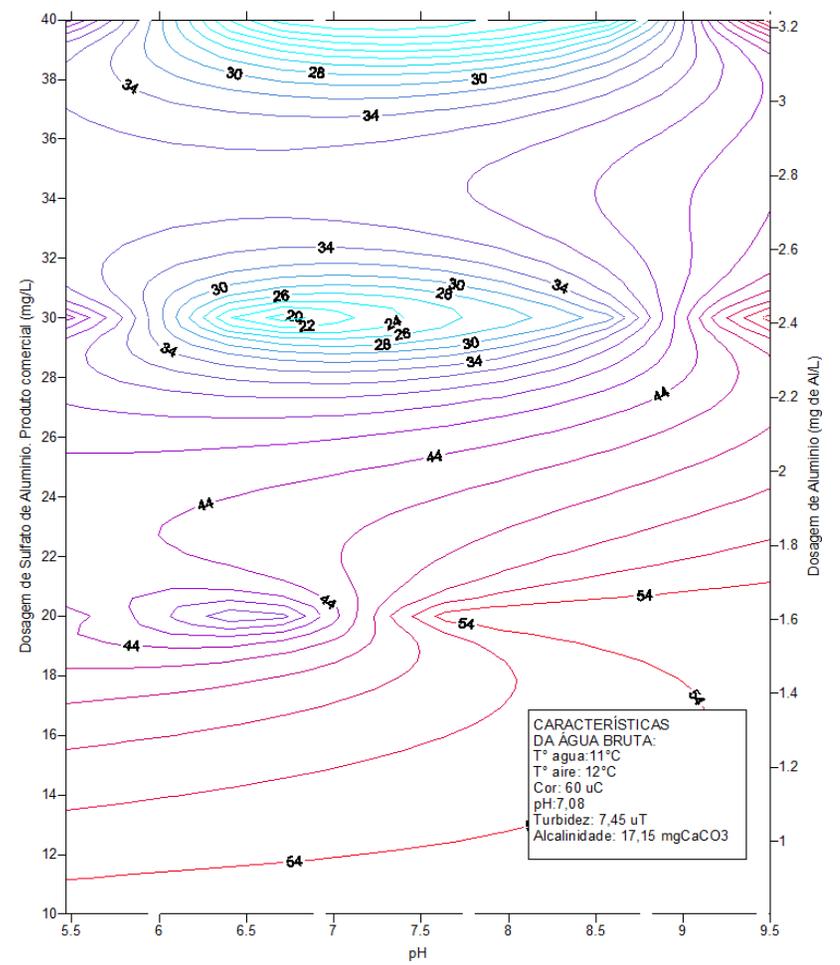


Figura 35. Diagrama de coagulação sulfato de alumínio: cor remanescente dia 6

c) Dosagens ótimas escolhidas

Observou-se que, dependendo da qualidade da água, o sulfato de alumínio não conseguiu formar bons flocos a um pH menor de 6,0. Além disso, as concentrações altas de sulfato de alumínio não conseguiram atingir valores de cor remanescente menores de 20 uC e de 1,1 de turbidez. Para concentrações baixas de coagulante e pH altos, a cor e a turbidez remanescente foram elevadas. Conseqüentemente, as maiores remoções tanto de cor como de turbidez, ocorreram quando usaram-se dosagens maiores de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do produto comercial, pHs acima de 6,0 e menor de 9,0. No caso do pH 6 a dosagem ótima foi de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a menor das três escolhidas. Para pH neutro a melhor dosagem foi de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, já para pH maiores a remoção não foi eficiente à esta dosagem. Ao pH básico a dosagem ótima escolhida foi de $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por atingir uma turbidez remanescente menor de 2 uT em todos os diagramas.

As dosagens ótimas escolhidas usando o sulfato de alumínio estão na tabela 17. A tabela 18 mostra os valores médios finais de cor ou turbidez remanescente e as respectivas percentagens de remoção.

Tabela 17. Dosagens ótimas sulfato de alumínio

pH	Dosagem sulfato de alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
6	20
7	30
8	40

Tabela 18. Valores médios da remoção para as dosagens escolhidas – sulfato de alumínio

pH	Dosagem $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Remanescente		Remoção (%)	
		Cor (uC)	Turbidez (uT)	Cor	Turbidez
6	20	34	2,6	43	61
7	30	24	1,9	60	71
8	40	23	1,5	63	77

As três dosagens ótimas escolhidas apresentam remoções similares de cor e turbidez, com exceção do pH 6 que mostra uma percentagem de remoção menor. Analisa-se que os melhores resultados foram atingidos para os pH 7 e 8, em termos de remoção e concentração remanescente.

5.2.1.3 Escolha do coagulante para os ensaios de remoção de Fe^{+2} , Mn^{+2} , H_2S por clarificação físico-química e oxidação

Na maioria de casos, os valores da turbidez remanescente do sulfato de alumínio, conforme apontados nos diagramas de coagulação, foram maiores que os valores do cloreto férrico. No caso da turbidez remanescente, o sulfato de alumínio não conseguiu atingir valores menores de 1,1. Em contrapartida, com o uso do cloreto férrico foram atingidos valores mínimos de 0,4 ou 0,8 de turbidez. O sulfato de alumínio conseguiu atingir valores remanescentes de cor de até 14 uC para dosagens baixas só em um dia, ao contrario do cloreto férrico.

Por ter apresentado melhor eficiência de remoção de cor e turbidez a diversos valores de pHs e formar flocos maiores e mais consistentes, escolheu-se o cloreto férrico como coagulante no prosseguimento dos ensaios. As dosagens a usar nos ensaios posteriores são de 40, 60 e 60 $mg \cdot L^{-1}$ para os pH 6, 7 e 8.

5.2.2 Estudos de remoção de ferro e manganês na clarificação física-química

Nesta etapa utilizaram-se as dosagens escolhidas do coagulante cloreto férrico e respectivos pHs para calcular as remoções de ferro e manganês na clarificação físico-química. Os testes foram replicados com água coletada no reservatório que abastecia os protótipos. A tabela 19 mostra as características da água coletadas nos dias 5 e 12 de setembro, datas de realização dos ensaios.

Tabela 19. Características da água de estudo coletada nos ensaios de clarificação físico-química

Características	Dia 1	Dia 2	Concentração
T° água (°C)	15	16	15,5
T° ar (°C)	21	23	22
Cor (uC) Aparente	35	55	45
Cor (uC) Real	20	25	22,5
pH	7,3	7,3	7,3
Turbidez (uT)	3,5	12,4	7,96
Alcalinidade ($mgCaCO_3L^{-1}$)	23	22	22
Sulfeto de hidrogênio ($mg \cdot L^{-1}$)	0,02	0,00	0,01
Ferro ferroso ($mg \cdot L^{-1}$)	0,09	0,19	0,14
Manganês manganoso ($mg \cdot L^{-1}$)	0,069	0,023	0,046

À água de estudo foram adicionados os reagentes sulfeto de sódio, sulfato manganoso e sulfato ferroso, para aumentar as concentrações iniciais de sulfeto de hidrogênio, manganês

manganoso e ferro ferroso, respectivamente. As características dos reagentes utilizados encontram-se no item 4.6. Depois a água foi submetida aos ensaios de jarrestes. Os resultados dos ensaios realizados encontram-se detalhados no Anexo C. Foram realizados três ensaios a cada dia, adicionando-se dosagens crescentes de sais de ferro ferroso, manganês manganoso e sulfeto de hidrogênio, na água de estudo. Após o tratamento de coagulação-floculação-decantação foram medidas as concentrações, pH, cor e turbidez remanescente com o fim de analisar a eficiência de remoção do tratamento sem o uso do permanganato de potássio. Nos ensaios 1, 2 e 3 trabalharam-se com concentrações baixas, médias e altas, respectivamente, dos diversos compostos de estudo, à diferentes pHs. A tabela 20 mostra as concentrações iniciais e finais de Fe^{+2} , Mn^{+2} e H_2S medidos nos ensaios.

Tabela 20. Concentrações em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dos ensaios de coagulação antes e depois do processo

	Fe^{+2}		Mn^{+2}		H_2S	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Ensaio 1	$0,44 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,11$	$0,26 \pm 0,04$	$0,24 \pm 0,05$	$0,04 \pm 0,02$	<LD
Ensaio 2	$0,88 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,21$	$0,65 \pm 0,03$	$0,61 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,04$	<LD
Ensaio 3	$1,29 \pm 0,20$	$0,22 \pm 0,13$	$0,96 \pm 0,04$	$0,89 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,14$	<LD

Observa-se que o sulfeto de hidrogênio foi facilmente removido, provavelmente devido a turbulência gerada pelo gradiente de velocidade da etapa de mistura rápida nos jarrestes, ocasionando assim a volatilização deste composto. As remoções atingidas, no caso do ferro ferroso, foram de 42%, 67% e 83% para as concentrações iniciais baixas, médias e altas, denotando remoções maiores para concentrações iniciais altas. Já as remoções de manganês manganoso situaram-se entre 7% e 8%, nos 3 ensaios. Devido à dificuldade de remoção do manganês manganoso nos processos convencionais de tratamentos das ETA's, é necessário o uso de oxidantes ou métodos adicionais (SAMPAIO, 1995).

As remoções foram praticamente independentes do valor de pH, nas faixas estudadas. As tabelas 21 e 22 mostram os valores médios de remoção para todos os valores de pH's trabalhados nos ensaios. Observa-se que foram medidas remoções maiores de ferro ferroso em relação ao manganês. É possível que isto tenha a ver com a tendência do ferro em complexar-se com a matéria orgânica dissolvida da água, que é parcialmente removida na coagulação e floculação. Já o manganês não apresentou esta tendência.

Tabela 21. Remoções de ferro, manganês e sulfeto de hidrogenio nos ensaios de coagulação - (%)

	Fe^{+2}		Mn^{+2}		H_2S	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
pH 6	59	25	6	4	92	20
pH 7	61	30	6	5	100	0
pH 8	71	30	9	5	100	0

Tabela 22. Remoções de cor e turbidez nos ensaios de coagulação - (%)

	Cor aparente (uC)		Cor verdadeira (uC)		Turbidez (uT)	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
pH 6	66	14	60	19	76	15
pH 7	64	15	64	15	72	16
pH 8	57	10	60	19	62	24

Estes resultados concordam com análises de outros autores (DI BERNADO e DANTAS, 2002; SAMPAIO, 1995). Knocke et al. (1991), explicam que o Mn(II) não é rapidamente complexado pelos ácidos húmicos presentes nas águas, mesmo tendo altas concentrações de carbono orgânico dissolvido. Em comparação, o Fe(II) para pHs acima de 5-5,5 forma complexos com os ácidos húmicos. Portanto, resulta necessário o uso de tecnologias adicionais aos processos convencionais, para a remoção do manganês, tais como a oxidação, filtração ou adsorção. Quando complexado com a matéria orgânica, Fe(II) pode ser eficientemente removido na coagulação-floculação, decantação e filtração (BINNIE e KIMBER, 2009).

Da mesma forma, as remoções de cor aparente, real e turbidez pouco variaram em função do pH, conforme a tabela 22, exceto turbidez no pH 8. As remoções da cor e a turbidez estiveram acima de 50%, atingindo até 76% no caso de turbidez. Em todos os casos, as maiores remoções foram para a turbidez.

Os resultados foram analisados usando as técnicas estatísticas mediante o software SPSS® da IBM® Company. Primeiro foi calculada a remoção para todos os pHs e concentrações iniciais (baixa, média ou alta) em cada ensaio. Na tabela C.2 e C.4 do Anexo C encontram-se os resultados dos ensaios e a remoção para cada condição (pH e concentração inicial). Depois foi realizado o teste de homogeneidade de variâncias, e em todos os casos foi detectada heterogeneidade de variâncias. Devido a isto, diferentes transformações foram testadas na variável resposta (remoção) para tratar de homogeneizar as variâncias, mas nenhuma das transformações foi satisfatória, tendo sido decidido fazer uma análise não paramétrica. Assim, para cada contaminante, foram formados pares pH-concentração inicial. Cada combinação resultou em grupos, ou seja foram identificados 9 grupos. Por exemplo, para o manganês o grupo de pH 6 e concentração inicial baixa foi formado pelas remoções 10% e 0%, para pH 6 e concentração média por 8% e 4%, e assim por diante. Estes grupos foram submetidos, ao teste de Kruskal Wallis. Pelo teste, não há evidencia de diferença significativa entre os grupos para todas as variáveis resposta (remoção) de manganês, ferro, sulfeto de hidrogênio, cor aparente, cor verdadeira e turbidez. Usando este teste pode se conferir que não existe diferença significativa de remoção dependendo do pH ou concentração inicial dos compostos.

5.2.3 Determinação da demanda de permanganato de potássio

A presença de matéria orgânica e outros compostos reduzidos na água exercem uma demanda sobre o oxidante adicionado. Esta demanda deve ser calculada para que seja considerada no cálculo da concentração de permanganato que deverá ser adicionada a água para oxidar o ferro e manganês (KNOCKE et al., 1991). Assim, nesta etapa do trabalho foi determinada a demanda do oxidante. Os testes foram realizados com água natural do reservatório Lomba do Sabão, sem adição de manganês, ferro e sulfeto de hidrogênio. Foi usada uma solução de permanganato de potássio de $1,002 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ para obter as diversas soluções padrões e fazer a curva de calibração. Confeccionou-se a curva de calibração da absorbância versus concentração do permanganato de potássio a um comprimento de onda de 525 nm. A curva foi preparada com padrões variando entre 0 e $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Aplicou-se o método de regressão linear para obter a equação e poder calcular a concentração das amostras tratadas com permanganato e conhecer a demanda do oxidante. A figura 36 mostra a curva de calibração, o coeficiente e a equação utilizada.

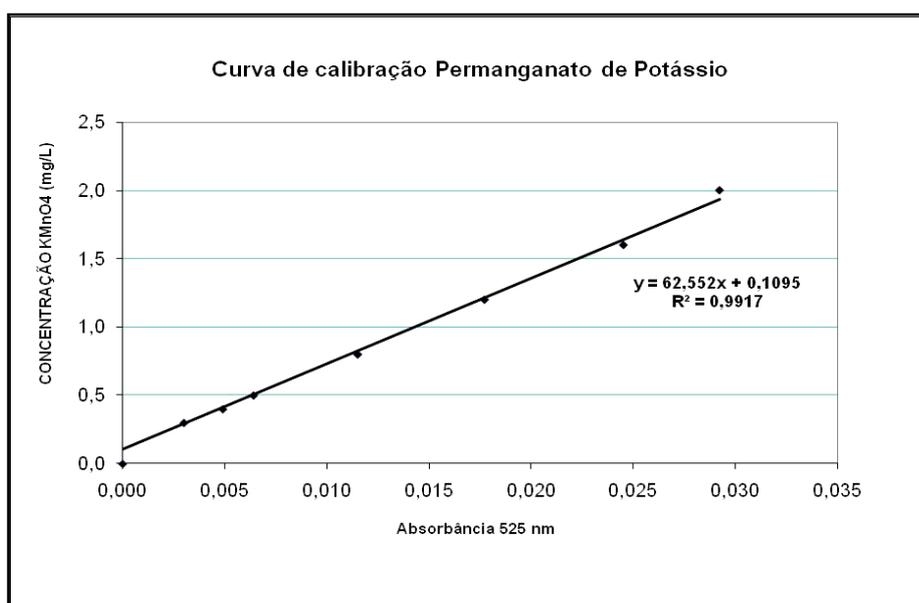


Figura 36. Curva de calibração da variação da concentração do permanganato de potássio em função da absorbância feita em um espectrofotômetro usando um comprimento de onda de 525 nm.

As amostras foram filtradas e tratadas conforme descrito na metodologia (item 4.4.1). Alíquotas para determinação das concentrações remanescentes de permanganato foram retiradas após 20 e 40 minutos de contato. A coleta de água bruta do reservatório da Lomba do Sabão foi feita no inverno, quando os valores de cor e turbidez estavam baixos. No dia do ensaio, as concentrações do sulfeto de hidrogênio, ferro ferroso e manganês manganoso foram de 0, 0,15 e 0,18, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Estas concentrações são menores que as médias das concentrações diárias da água

bruta de estudo. As características da água utilizada no dia do ensaio (3 de Agosto de 2009) encontram-se na tabela 23.

Tabela 23. Características da água de estudo usada no cálculo da demanda do oxidante

Parâmetro	Características
pH	7,4
Condutividade $\mu\text{s}/\text{cm}$	213
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	15
Turbidez (uT)	3,0
Cor Aparente (uC)	50
Cor verdadeira (uC)	30
Sulfeto de hidrogênio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,00
Ferro ferroso ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,15
Manganês manganoso ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,18

A figura 37 mostra as concentrações residuais de permanganato de potássio em relação as concentrações iniciais adicionadas, para os tempos de contato de 20 e 40 minutos. Na tabela 24 são apresentadas concentrações residuais e a demanda de permanganato.

Analisando a figura 37 e a tabela 24, pode-se observar que a demanda do oxidante para o tempo de 40 minutos é maior que para 20 minutos, o que demonstra que depois de 20 minutos o permanganato de potássio continua oxidando a matéria orgânica presente. As concentrações residuais estiveram na faixa de 0,11 até 1,24 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para um tempo de contato de 20 minutos, e de 0,11 até 0,27 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para um tempo de contato de 40 minutos. Assim, as variações dependeram da concentração inicial do oxidante e do tempo de contato, sendo a demanda maior para concentrações iniciais altas. Portanto, as demandas calculadas estão na faixa de 0,3 até 0,8 para um tempo de contato de 20 minutos e de 0,3 até 1,7 para o tempo de contato de 40 minutos. A partir da concentração inicial de 1,4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a água apresentou uma coloração rósea após os 20 minutos, no entanto, aos 40 minutos a cor rósea tinha desaparecido e substituída por uma cor amarelada.

No procedimento de oxidação com permanganato ocorre a formação de MnO_2 , um sólido formado das reações do KMnO_4 , que pode precipitar e causar problemas de qualidade da água tratada nos sistemas de distribuição. Deste modo, a utilização de permanganato de potássio como agente oxidante deve ser efetuado de forma tal que a etapa sólida gerada (MnO_2) seja removida mediante processos como a sedimentação e filtração (KNOCKE et al., 1991). Em todo caso, o permanganato de potássio deve ser utilizado antes da filtração, como é recomendando pela Environmental Protection Agency (ENVIRONMENTAL, 1999).

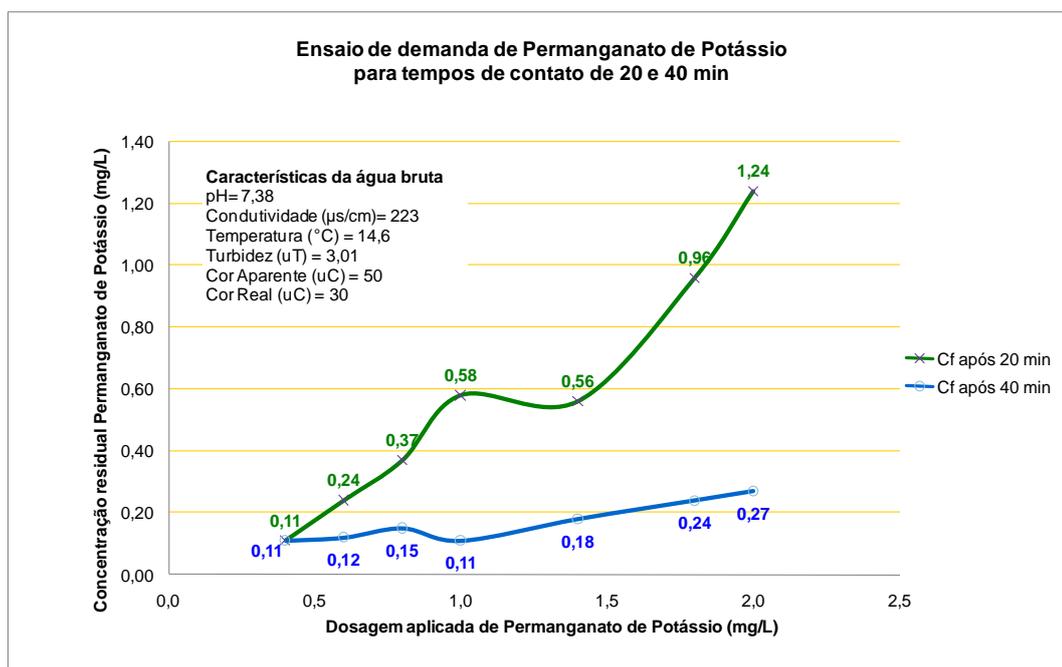


Figura 37. Concentração residual de permanganato de potássio para as diferentes dosagens e tempos de contato.

Tabela 24. Demanda do permanganato de potássio

Concentração inicial de oxidante (mg $\text{KMnO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$)	Tempo contato = 20 min		Tempo contato = 40 min	
	Residual KMnO_4 (mg $\cdot \text{L}^{-1}$)	Demanda (mg $\cdot \text{L}^{-1}$)	Residual KMnO_4 (mg $\cdot \text{L}^{-1}$)	Demanda (mg $\cdot \text{L}^{-1}$)
0,4	0,11	0,29	0,11	0,29
0,6	0,24	0,36	0,12	0,48
0,8	0,37	0,43	0,15	0,65
1,0	0,58	0,42	0,11	0,89
1,4	0,56	0,84	0,18	1,22
1,8	0,96	0,84	0,24	1,56
2,0	1,24	0,76	0,27	1,73

Para os ensaios subsequentes, optou-se por considerar uma demanda de oxidante de $0,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, observado para o tempo de contato de 20 minutos. Ao valor desta demanda deverão ser adicionadas as concentrações de KMnO_4 requeridas para oxidar o Fe^{+2} e o Mn^{+2} .

5.2.4 Ensaios de oxidação com permanganato de potássio associado à clarificação físico-química

Os ensaios foram realizados com água bruta coletada nos dias 24, 26, 31 de agosto e 2 de setembro de 2009. As características da água de estudo para esses dias encontram-se na tabela 25. Os valores médios das características da água utilizada foram os seguintes: temperatura $20 \pm 1,6$ °C, cor aparente $53,8 \pm 2,5$ uC, cor verdadeira 30 uC, pH $7,3 \pm 0,2$, turbidez $6,2 \pm 1,9$ uT, alcalinidade 18 ± 1 mgCaCO₃·L⁻¹, sulfeto de hidrogênio <LD, ferro ferroso $0,085 \pm 0,031$ mg·L⁻¹, manganês manganoso $0,038 \pm 0,002$ mg·L⁻¹.

Tabela 25. Características da água de estudo nos ensaios de oxidação

Ensaio	1	2	1	2
CARACTERÍSTICAS	24/8/09	26/8/09	31/8/09	2/9/09
Temperatura água (°C)	19	19	22,3	19,7
Temperatura ar (°C)	23	23	24	24
Cor Aparente (uC)	55	55	55	50
Cor verdadeira (uC)	30	30	30	30
pH	7,3	7,4	7,2	7,0
Turbidez (uT)	8,6	7,0	4,6	4,6
Alcalinidade (mgCaCO ₃ ·L ⁻¹)	19	18	19	17
Sulfeto de hidrogênio (mg·L ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,00
Ferro ferroso (mg·L ⁻¹)	0,12	0,10	0,07	0,05
Manganês manganoso (mg·L ⁻¹)	0,037	0,038	0,041	0,036

A demanda de permanganato considerada foi de $0,4$ mg·L⁻¹ (item 5.2.3) e a concentração estequiométrica dependeu dos valores de ferro ferroso e manganês manganoso, como explicado no item 4.4.1. Desta forma, o cálculo da concentração estequiométrica necessária foi realizado levando em consideração só as concentrações do ferro ferroso e o manganês manganoso. Foram realizados dois ensaios, um usando concentrações baixas (E1) e outro usando concentrações altas (E2) dos compostos de estudo. Os ensaios foram realizados aos valores de pHs 7,0 e 8,0, considerando dados da literatura, que referem uma oxidação mais eficiente de Mn(II) a pHs básicos. Para cada ensaio foram calculadas as dosagens necessárias dependendo das relações estequiométricas e da demanda do permanganato de potássio de $0,4$ mg·L⁻¹. Cada concentração foi multiplicada pelas quantidades estequiométricas de oxidação, de 0,94 para ferro e 1,92 para manganês segundo a equação de oxidação do permanganato de potássio. As equações encontram-se descritas no item 3.4.2. A seguir, o valor foi multiplicado por 0,5, 1,0 ou 1,5 dependendo do caso. A essa quantidade foi somada a demanda de permanganato de $0,4$ mg·L⁻¹. Cada ensaio foi realizado duas vezes, utilizando águas de

estudo de dois dias diferentes. O ensaio 1, usando baixas concentrações, foi realizado no dia 24 e repetido no dia 31 de agosto. O ensaio 2 foi realizado no dia 26 de agosto e repetido no dia 2 de setembro.

Os dados das concentrações iniciais e finais do tratamento para cada composto, assim como as condições de cada ensaio, e as características de cor e turbidez para cada caso, encontram-se no Anexo D. As tabelas do anexo mostram as concentrações finais após o tratamento de coagulação-floculação usando o cloreto férrico como coagulante e o permanganato de potássio como oxidante. As primeiras colunas mostram a dosagem aplicada que corresponde as relações estequiométricas de 0,5, 1,0, ou 1,5. A terceira, quarta, quinta, sexta e sétima coluna mostram o pH inicial e final, a cor verdadeira, a cor aparente e a turbidez remanescente depois do tratamento de coagulação-floculação, respectivamente. As demais colunas mostram as concentrações iniciais e finais de Fe(II), Mn(II) e H₂S. As tabelas 26 e 27 mostram um resumo das dosagens de permanganato usadas para pH 7 e 8. No ensaio 1 foram utilizadas as baixas concentrações e no ensaio 2 as altas concentrações. As tabelas também mostram as concentrações iniciais (alta ou baixa) e finais de cada composto. A dosagem de permanganato foi calculada dependendo das concentrações de Mn(II) e Fe(II). Por exemplo, para o dia 1, ensaios utilizando baixas concentrações e uma relação estequiométrica de 0,5 vezes, foram realizados os cálculos descritos na equação (35).

$$\text{Dosagem} = \{[(0,68 \times 1,94) + (0,49 \times 0,94)] \times 0,5 + 0,4\} = 1,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \quad (35)$$

Tabela 26. Dosagem de permanganato de potássio nos ensaios de oxidação – Dosagem ótima 60 mg·L⁻¹ de FeCl₃·6H₂O a pH 7

Relações estequiométricas	Dosagem permanganato (mg·L ⁻¹)				Concentração inicial (mg·L ⁻¹)		
		Dia 1	Dia 2	Composto	Dia 1	Dia 2	
Demanda KMnO ₄ + 0,5 vezes da concentração esteq.	E 1	1,3	1,4	Mn:	Baixa	0,678	0,675
	E 2	1,9	2,1		Alta	1,10	1,15
Demanda KMnO ₄ + 1 vezes da concentração esteq.	E 1	2,2	2,3	Fe:	Baixa	0,49	0,65
	E 2	3,4	3,8		Alta	0,90	1,28
Demanda KMnO ₄ + 1,5 vezes da concentração esteq.	E 1	3,0	3,3	H ₂ S:	Baixa	0,09	0,06
	E 2	4,8	5,5		Alta	0,10	0,09

Tabela 27. Dosagem de permanganato de potássio nos ensaios de oxidação– Dosagem ótima $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a pH 8

Relações estequiométricas	Dosagem permanganato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)				Concentração inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		
		Dia 1	Dia 2	Composto	Dia 1	Dia 2	
Demanda $\text{KMnO}_4 + 0,5$ vezes da concentração esteq.	E 1	1,3	1,2	Mn:	Baixa	0,707	0,644
	E 2	2,0	2,1		Alta	1,110	1,150
Demanda $\text{KMnO}_4 + 1$ vezes da concentração esteq.	E 1	2,2	2,1	Fe:	Baixa	0,42	0,47
	E 2	3,7	3,7		Alta	1,22	1,18
Demanda $\text{KMnO}_4 + 1,5$ vezes da concentração esteq.	E 1	3,0	3,9	H_2S :	Baixa	0,11	0,06
	E 2	5,3	5,4		Alta	0,11	0,10

Pode-se observar que as concentrações iniciais variaram porque a cada dia foi usada uma água de estudo diferente e mesmo adicionando as quantidades calculadas estas concentrações foram modificadas pelas características da água.

As concentrações médias iniciais baixas considerando todos os ensaios foram de $0,51 \pm 0,10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,676 \pm 0,026 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,08 \pm 0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para ferro ferroso, manganês manganoso e sulfeto de hidrogênio, respectivamente, enquanto as altas foram $1,15 \pm 0,17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $1,125 \pm 0,029 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,10 \pm 0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

O pH inicial neutro foi de $7,2 \pm 0,2$. O pH foi alterado usando ácido clorídrico ou hidróxido de sódio. As características da água de estudo usada para os ensaios usando este pH foram de $0,48 \pm 0,014 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,68 \pm 0,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,08 \pm 0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para ferro ferroso, manganês manganoso e sulfeto de hidrogênio, respectivamente, no caso das concentrações baixas e de $1,145 \pm 0,168 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $1,13 \pm 0,03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,08 \pm 0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para as concentrações altas. O pH, cor verdadeira, cor aparente e turbidez final após o tratamento foram $4,6 \pm 1,0$; $12 \pm 1,5 \text{ uC}$; $33,1 \pm 14,9 \text{ uC}$; $2,0 \pm 1,7 \text{ uC}$, respectivamente.

No caso do pH básico, o pH inicial foi de $8,2 \pm 0,1$, o qual foi alterado usando hidróxido de sódio. As características da água de estudo usada para os ensaios a pH básico foram de $0,54 \pm 0,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,676 \pm 0,045 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,09 \pm 0,03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para ferro ferroso, manganês manganoso e sulfeto de hidrogênio, respectivamente, no caso das concentrações baixas e de $1,20 \pm 0,03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $1,125 \pm 0,035 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,11 \pm 0,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, no caso das concentrações altas. O pH, cor verdadeira, cor aparente e turbidez final após o tratamento foram $6,0 \pm 0,6$, $12,1 \pm 1,2 \text{ uC}$, $28,6 \pm 7,2 \text{ uC}$, $1,7 \pm 0,5 \text{ uC}$, respectivamente.

A tabela 28 apresenta as remoções obtidas para cada contaminante de acordo com a relação estequiométrica usada e pH inicial. Para ferro, as remoções foram similares para todas as condições usadas, já o manganês mostrou um comportamento diferente. As melhores remoções aconteceram quando usou-se pH 8 e uma relação estequiométrica de 1,0 vez. No caso do sulfeto de hidrogênio, as remoções estiveram acima de 90%, mostrando que para pH 8 as remoções médias atingiram 100%. As remoções de 100% indicam que foi removido abaixo do limite de detecção.

Tabela 28. Médias de remoção nos ensaios de oxidação para cada relação estequiométrica e pH – (%)

Relação Estequiométrica	pH	Cor verdadeira	Cor aparente	Turbidez	Ferro Ferroso	Manganês manganoso	Sulfeto de hidrogênio
0,5	7	57	56	75	90	39	93
1,0	7	62	50	77	93	77	97
1,5	7	62	14	52	92	60	93
0,5	8	58	54	75	92	58	100
1,0	8	62	46	71	94	88	100
1,5	8	30	21	63	94	78	100

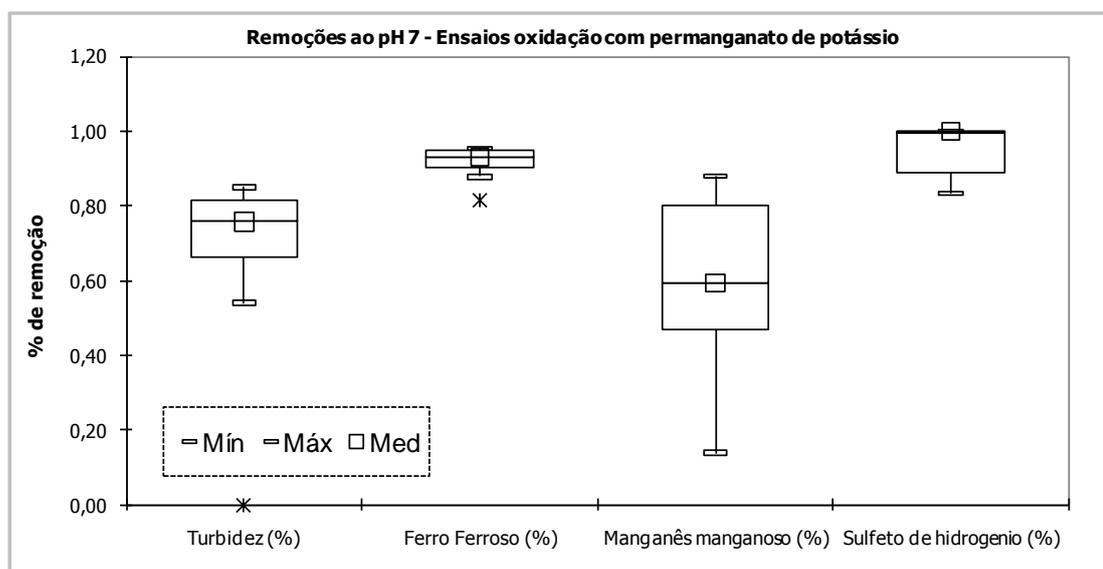
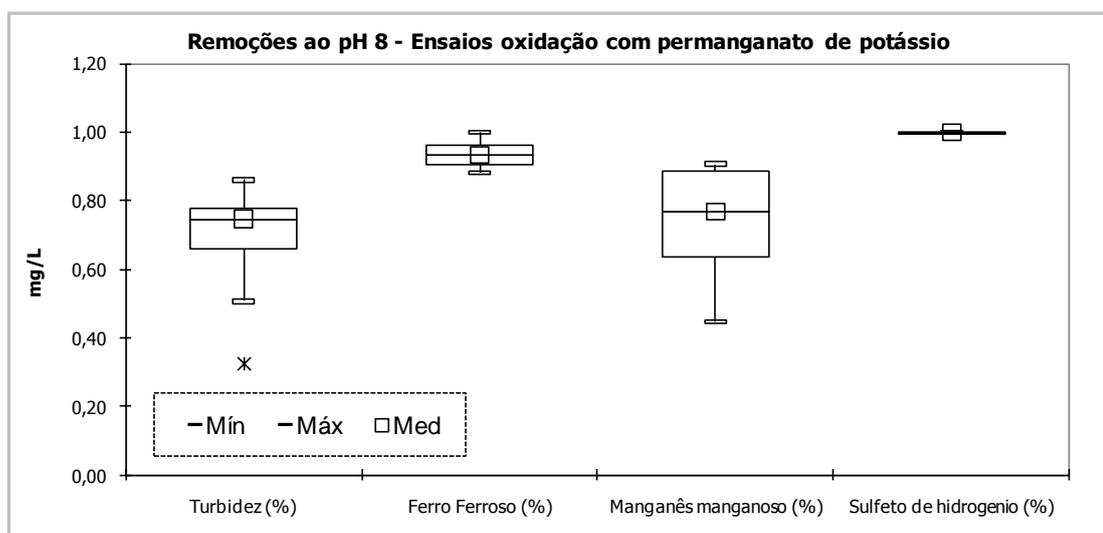
Calcularam-se as remoções medias para os pH 7 e 8. Para pH neutro, as remoções médias de ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio foram de 92%; 59% e 94%, respectivamente e para o pH básico de 93%; 74% e 100%. Observa-se significativa melhora de remoção de manganês, ao contrario dos estudos de remoção sem o uso de oxidante, o que corrobora dados da literatura (DI BERNARDO et al., 2005)

A tabela 29 mostra um resumo das percentagens médias de remoção para as diversas relações estequiométricas. Os dados desta tabela foram calculados considerando as remoções independente de pH e concentração inicial dos contaminantes. As maiores reduções obtidas foram para o caso do sulfeto de hidrogênio, por sua volatilidade. No caso do ferro ferroso, as remoções estiveram acima de 90% e no caso do manganês as maiores reduções foram quando foi usada uma relação estequiométrica de 1 vez. No caso da relação alta (1,5 vezes), os sólidos dos óxidos de manganês formados durante a reação, e que adsorveram um excesso de Mn^{+2} , são oxidados posteriormente aumentando a concentração do composto na água, obtendo, portanto remoções menores. Com relação à turbidez, as remoções foram similares em todos os casos.

Tabela 29. Médias de remoção nos ensaios de oxidação para cada relação estequiométrica - (%)

Relação estequiométrica	Cor verdadeira	Cor aparente	Turbidez	Ferro Ferroso	Manganês manganoso	Sulfeto de hidrogênio
0,5	57	55	75	91	49	97
1,0	62	48	74	94	83	99
1,5	46	17	58	93	69	97

As figuras 38 e 39 mostram os diagramas de caixa desenhados com as remoções medidas para os pH 7 e 8. Este tipo de gráfico é recomendado para dados não simétricos.

Figura 38. Remoções de turbidez, Fe^{+2} , Mn^{+2} e H_2S ao pH 7 nos ensaios de oxidaçãoFigura 39. Remoções de turbidez, Fe^{+2} , Mn^{+2} e H_2S ao pH 8 nos ensaios de oxidação

Na figura 38, observa-se que as medianas das remoções de ferro, manganês e sulfeto foram de 93%, 59% e 100%, respectivamente. Embora a remoção do manganês tenha sido mais baixa que a de ferro e sulfeto, foi bem maior do que aquela obtida nos ensaios de clarificação sem adição do oxidante (6%). Os valores das medianas foram um pouco mais altos que os das médias calculadas com os dados da tabela 28 (92%, 59% e 94%). A figura 39 mostra que as maiores remoções ocorreram ao pH 8 para o caso do sulfeto de hidrogênio (100%) e o ferro ferroso (93%), seguida da turbidez (75%). A redução do manganês manganoso para o pH 8 foi de 77%, maior que ao pH 7, que foi de 59%. No caso dos valores médios, os valores de redução para o sulfeto de hidrogênio (100%), o ferro ferroso (94%), o manganês (74%) e a turbidez (70%), foram diferentes devido à alta variância que apresentam os dados. Ressalta-se que o valor obtido para o manganês foi maior do que o valor do processo de clarificação sem o uso de oxidante onde a redução ao pH 8 foi de 9%.

As figuras 40 e 41 mostram os gráficos de diagrama de caixa preparados com os dados dos ensaios realizados nesta etapa, com o fim de comparar as diversas medianas de cada conjunto de dados para os compostos de estudo. A figura 40 mostra as medianas para cada condição no caso do ferro ferroso. Os resultados da análise para as relações de 0,5, 1,0 e 1,5 vezes, ao pH neutro, foram de 92%, 95% e 92%; respectivamente. Para o pH básico foram de 90%, 95% e 93%. As variações não foram altas no caso do ferro. A figura 41 mostra as medianas para cada condição trabalhada no caso do manganês manganoso. Os resultados da análise para as relações de 0,5, 1 e 1,5 vezes, ao pH neutro, foram de 43%, 80% e 60%, respectivamente. Para o pH básico foram de 61%, 89% e 77%. As variações foram maiores comparados com os de ferro (II). Os melhores resultados foram obtidos quando usou-se uma relação estequiométrica de 1,0 vez, tanto ao pH básico (89%) como neutro (80%). Os piores resultados foram no caso de usar uma relação estequiométrica de 0,5 vezes.

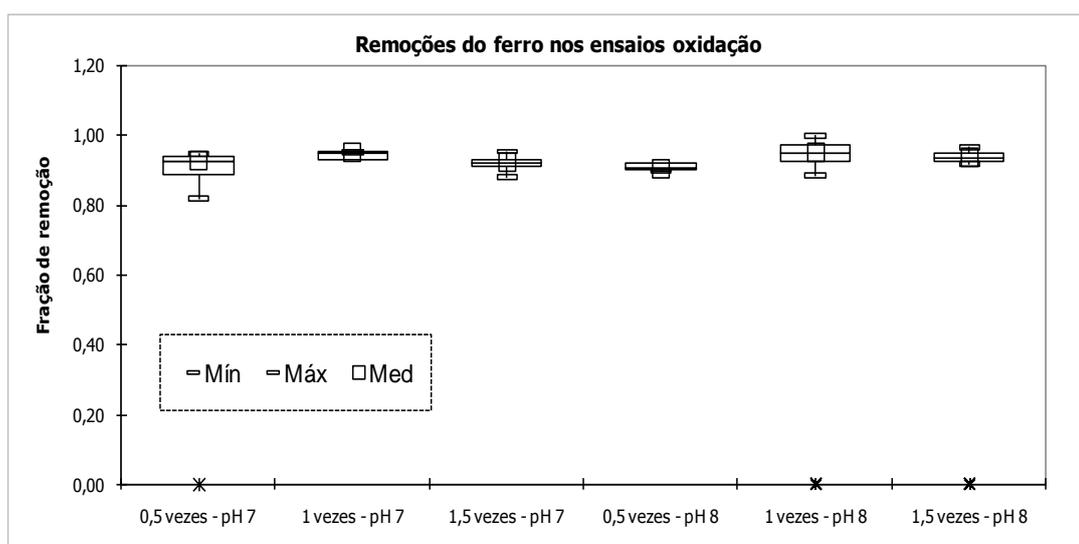


Figura 40. Remoções do ferro (II) nos ensaios de oxidação

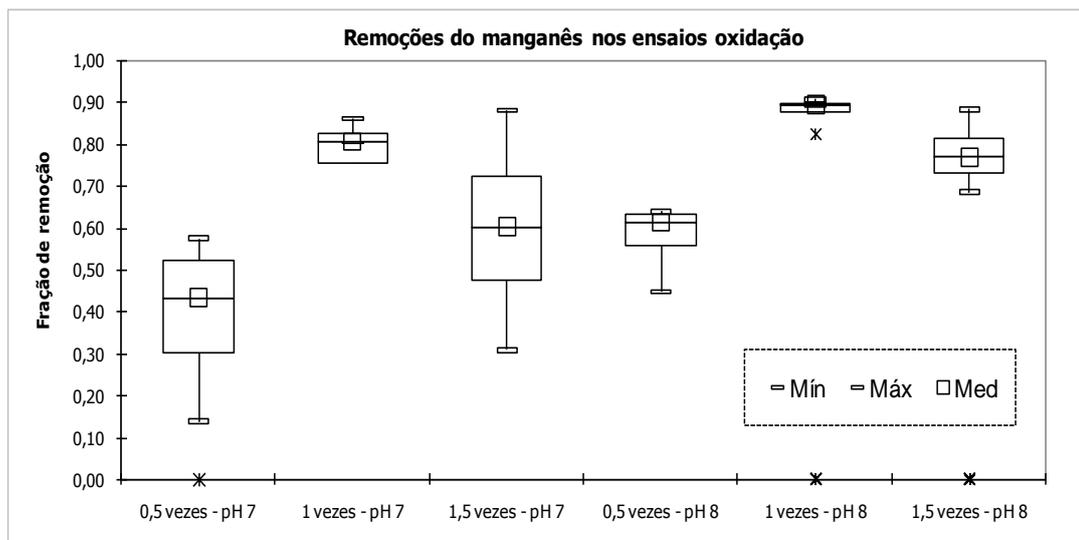


Figura 41. Remoções do manganês (II) nos ensaios de oxidação

Finalmente, foram analisadas as remoções dependendo das concentrações iniciais dos compostos. O anexo D, nas tabelas D6 até D11, contem dados que comparam as remoções dependendo do pH trabalhado, relação estequiométrica e concentração inicial usada (baixas ou altas). Os resultados mostram que as remoções não dependeram da concentração inicial usada. Analisando as remoções obtidas, observou-se que foram similares para todos os casos, e que a melhor remoção foi atingida quando usou-se uma relação estequiométrica de 1 vez, o que corresponde com as análises discutidas anteriormente. A tabela 30 mostra um comparativo das remoções obtidas nos ensaios de clarificação com e sem o uso de permanganato de potássio. Conclui-se que o oxidante foi efetivo na remoção dos compostos de estudo, ao contrario do processo de clarificação sem o uso de permanganato.

Tabela 30. Comparativos das remoções obtidas nos ensaios de clarificação com e sem o uso de oxidante – (%)

Relação Estequiométrica	pH	Ferro ferroso		Manganês manganoso		Sulfeto de hidrogênio	
		Sem oxidante*	Com oxidante	Sem oxidante*	Com oxidante	Sem oxidante*	Com oxidante
0,5	7	61	90	6	39	100	93
1,0	7	61	93	6	77	100	97
1,5	7	61	92	6	60	100	93
0,5	8	71	92	9	58	100	100
1,0	8	71	94	9	88	100	100
1,5	8	71	94	9	78	100	100

* As remoções correspondem às obtidas nos ensaios de clarificação sem o uso de permanganato, portanto as relações estequiométricas somente aplicam-se para a análise das remoções dos ensaios com oxidante. Remoções de 100% indicam que os compostos foram removidos abaixo do limite de detecção.

Os resultados dos ensaios de oxidação foram analisados usando as técnicas estatísticas do software SPSS® da IBM® Company. Primeiro foi calculada a remoção para todos os valores de pH e relações estequiométricas em cada ensaio, para os casos de concentração iniciais baixas ou altas. Depois foi realizado o teste de homogeneidade de variâncias, e em todos os casos foi detectada heterogeneidade de variâncias. Pelo anterior, diferentes transformações foram testadas na variável resposta (remoção) para tratar de homogeneizar as variâncias, mas nenhuma das transformações foi satisfatória, e foi decidido fazer uma análise não paramétrica. As tabelas D2, D3, D4 e D5 do anexo D mostram os dados com os quais foram realizados os testes. Cada combinação de relação estequiométrica (0.5, 1.0, 1.5), pH (7, 8) e concentração inicial (alta, média, baixa) resultou em grupos, ou seja foram identificados 12 grupos.

Para cada grupo foi executada a análise não paramétrica com o teste de Kruskal Wallis. O teste indica que há evidência de diferença significativa só entre os grupos na variável remoção de sulfeto de hidrogênio.

5.3 Ensaios na torre de dessorção com ar e no sistema de membranas de nanofiltração

Os ensaios na torre de dessorção e no sistema de membranas de nanofiltração consistiram de duas etapas. Os valores médios das características da água de estudo usada nos processos são mostrados na tabela 31 e 32. Os anexos E e F mostram os resultados dos ensaios realizados na primeira e segunda etapa, respectivamente, assim como as características e concentrações diárias da água de estudo. Valores de zero na concentração significam que não foi possível ser detectado e que foi menor que o limite de detecção.

Tabela 31. Características da água de estudo nos ensaios de dessorção e nanofiltração na primeira etapa

Parâmetro	pH	Cond.	T	Turb	Cor	Cor	H ₂ S	Fe ⁺²	Mn ⁺²
Unidade		µs/cm	°C	uT	uC	uC	mg·L ⁻¹	mg·L ⁻¹	mg·L ⁻¹
Média	7,0	212	16	1,8	33	25	0,01	0,80	0,10
Desvpad	0,1	5	2	0,7	9	6	0,01	0,13	0,06
Máximo	7,1	218	18	3,2	45	35	0,03	1,00	0,20
Mínimo	7,0	203	12	1,1	25	20	0,00	0,60	0,00

Tabela 32. Características da água de estudo nos ensaios de dessorção e nanofiltração na segunda etapa

Parâmetro	pH	Cond.	T água	Turb	Cor	Cor	H ₂ S	Fe ⁺²	Mn ⁺²
Unidade		µs/cm	°C	uT	uC	uC	mg·L ⁻¹	mg·L ⁻¹	mg·L ⁻¹
Média	7,6	145	24	10,1	68	47	0,02	0,19	1,29
Desvpad	0,2	13	2	2,5	5	12	0,01	0,08	0,41
Máximo	8,0	194	27	14,4	70	55	0,03	0,45	2,1
Mínimo	7,0	135	21	4,1	55	12	0,00	0,10	0,60

5.3.1 Ensaios preliminares sem contaminação da água de estudo

5.3.1.1 Sistema torre de dessorção com ar

Nesta etapa, o protótipo do operou com uma vazão de 4 L·min⁻¹, que corresponde à razão ar:água de 12(11,88). A tabela 33 apresenta os valores médios para pH, condutividade, oxigênio dissolvido, cor aparente e cor verdadeira.

Tabela 33. Características afluente e efluente dos ensaios de dessorção na primeira etapa

Parâmetro	pH		Condutividade (us/cm)		Cor Aparente (uC)		Cor verdadeira (uC)		O.D. (mg O ₂ ·L ⁻¹)	
	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL
Média	7,0	8,0	212	213	33	30	25	22	5,3	9,4
Desvpad	0,1	0,0	5	4	9	7	6	5	0,8	0,4
Máximo	7,1	8,1	218	221	45	40	35	30	6,4	10,2
Mínimo	7,0	8,0	203	208	25	25	20	18	3,6	8,5
N	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

AFL: Afluente ao prototipo

EFL: Efluente do prototipo

Pode ser observado que o pH aumentou depois do tratamento em 14,2 %, principalmente devido à remoção do dióxido de carbono que, por se tratar de um gás ácido e volátil, é susceptível de ser removido pelo processo de dessorção (HAND et al., c1999). A concentração do oxigênio dissolvido também se elevou em 77 %, o que demonstra a efetividade do processo na oxigenação da água de estudo. A condutividade é pouco afetada pela dessorção, assim como a cor.

As figuras 42 a 44 apresentam os diagramas de caixa com as medianas das concentrações de Fe (II), Mn(II) e H₂S para o afluente e o efluente, após 1 e 4 horas de operação da torre de dessorção. Após 1 hora de operação a concentração de ferro ferroso manteve-se constante; por outro lado, após o

funcionamento de 4 horas, a torre apresentou remoções de 23 %. No caso do manganês, após 1 hora de funcionamento, a remoção foi de 27% enquanto que as concentrações medidas após 4 horas de funcionamento foram praticamente iguais ao afluente. Ellis et al. (2000) observaram remoções similares, de 20% no manganês dissolvido, em águas sem a presença de concentrações significativas de ferro dissolvido. Já o sulfeto de hidrogênio foi removido em 100% em todos os casos.

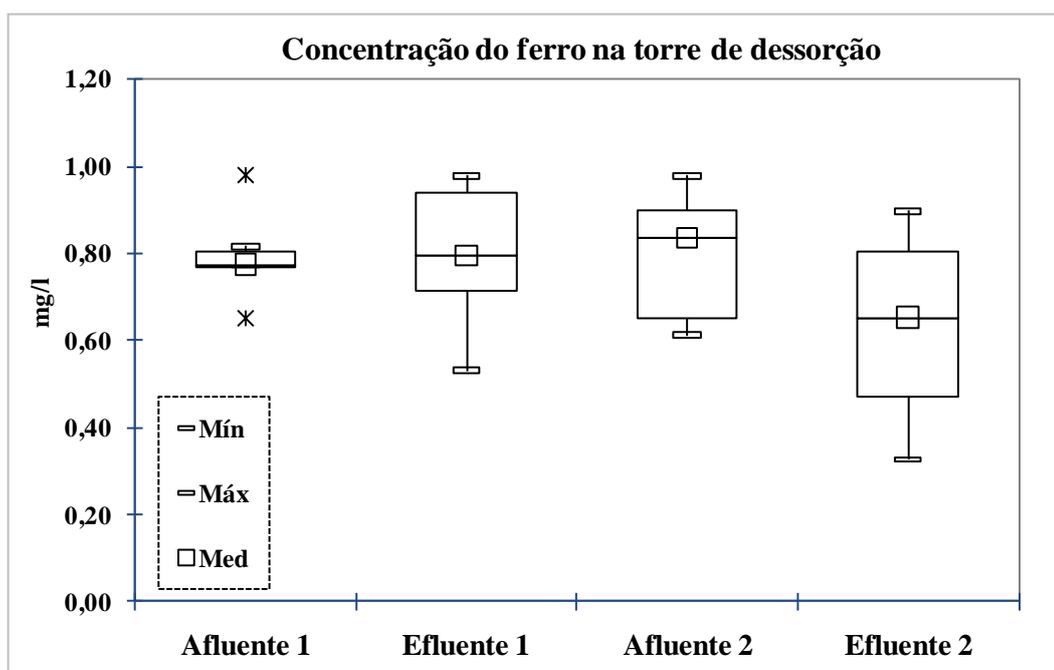


Figura 42. Diagrama de caixa Fe (II) para os ensaios de primeira etapa - dessorção

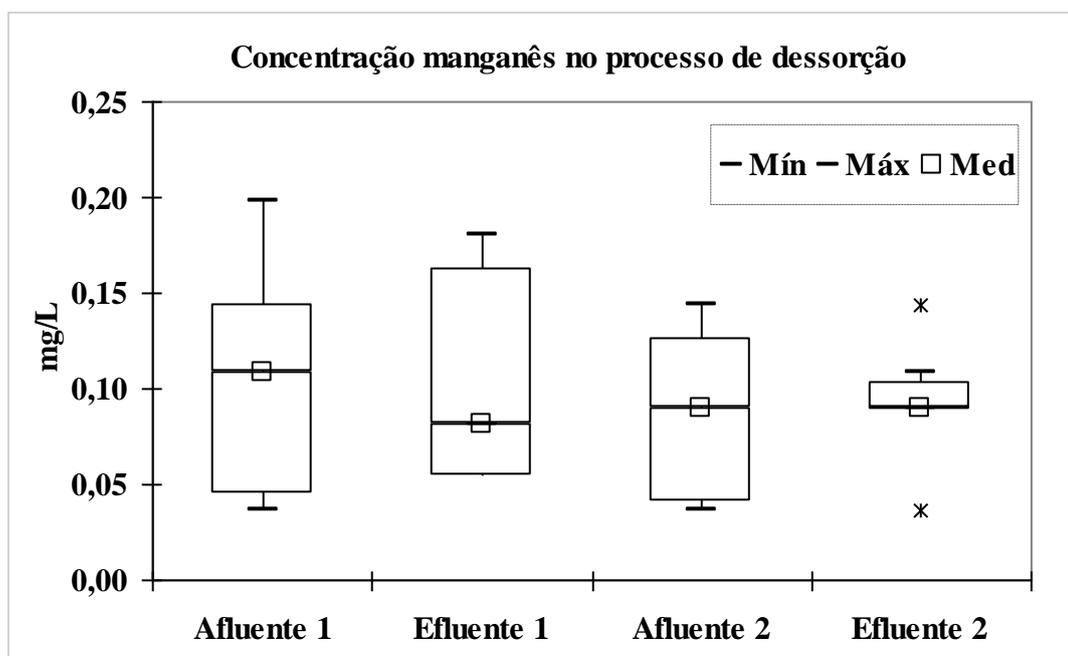


Figura 43. Diagrama de caixa Mn (II) para os ensaios da primeira etapa - dessorção

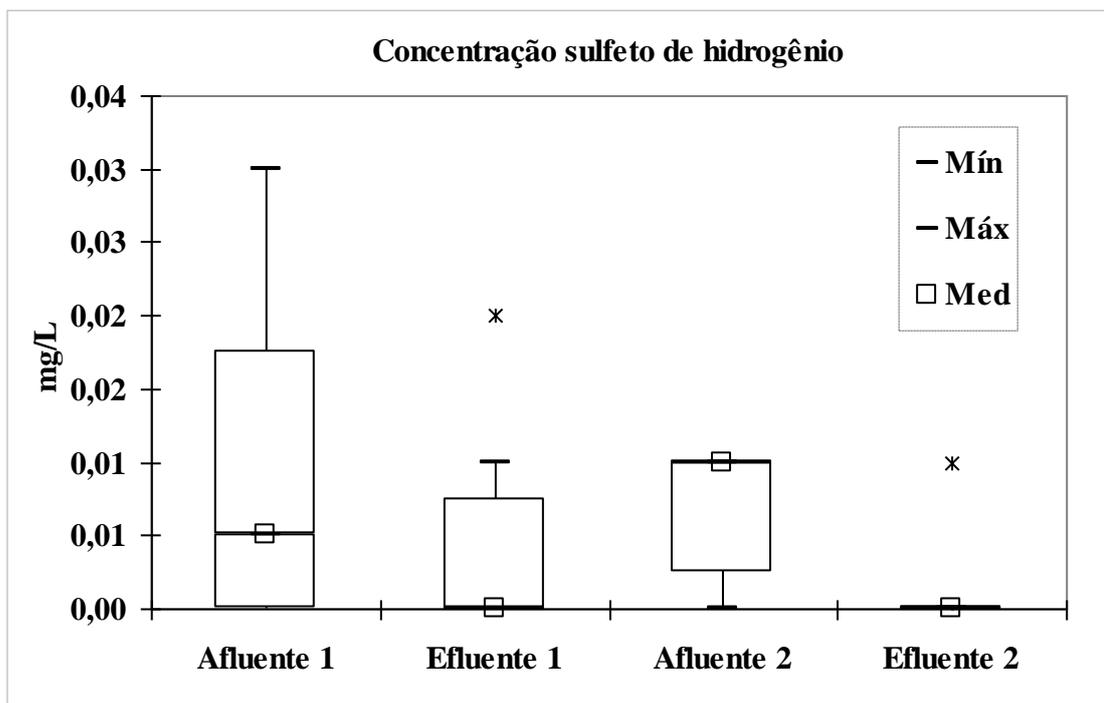


Figura 44. Diagrama de caixa H₂S para os ensaios da primeira etapa - dessorção

5.3.1.2 Sistema de nanofiltração em membrana

O protótipo operou com pressão de 517 kPa e vazão de 4 L·min⁻¹, correspondente a taxas de fluxo na membrana de 28 L·h⁻¹·m⁻² a 25 °C. A tabela 34 mostra os valores médios dos resultados dos parâmetros pH, condutividade, turbidez, cor aparente e real. Os valores de zero corresponderam a concentrações menores do que o limite de detecção do método.

Tabela 34. Resultados ensaios de nanofiltração primeira etapa

Parâmetro	pH		Condutividade (us/cm)		Cor aparente (uC)		Cor verdadeira (uC)		Turbidez (uT)	
	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL
Média	7,0	6,8	212	121	33	2	25	2	1,8	0,1
Desvpad	0,1	0,1	5	7	9	2	6	2	0,7	0,1
Máximo	7,1	6,9	218	133	45	7	35	7	3,2	0,5
Mínimo	7,0	6,6	203	112	25	0	20	0	1,1	0,1
n	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

AFL: Afluente ao prototipo

EFL: Efluente do prototipo

Pode ser observado que houve uma remoção de 43% no valor da condutividade, demonstrando que a membrana reteve alguns sais (TAYLOR e WIESNER, c1999). O processo, por trabalhar com pressões altas, confere um pouco de calor na água, ocasionando um aumento médio na temperatura em 14,1 %. As reduções de cor aparente, real e turbidez foram também altas, de 96 %; 94 % e 94%, respectivamente. Segundo Nederlof et al. (2005), a nanofiltração é uma técnica adequada e econômica para a remoção destes parâmetros.

A figura 45 apresenta as percentagens de rejeição calculadas com os dados do anexo E. O numero 1 na figura significa a coleta feita após 1 hora de funcionamento do protótipo e o numero 2 após 4 horas. O índice foi calculado usando a seguinte equação (34) (Lin, c2000):

$$\text{Rejeição} = \{ 1 - (\text{Concentração no permeado}/\text{concentração na água bruta}) \} \times 100 \quad (34)$$

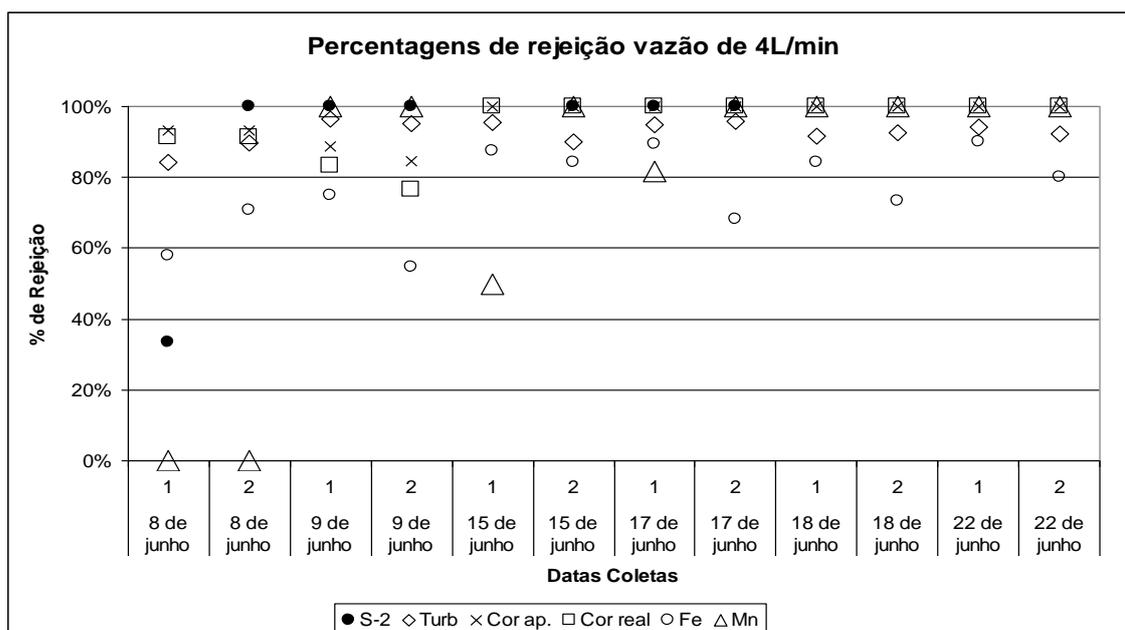


Figura 45. Percentagens de rejeição nos ensaios preliminares

O processo atingiu rejeições de 100 % para o sulfeto de hidrogênio, com exceção do primeiro dia de trabalho, que pode ter sido causado por problemas no arranque do sistema da membrana. No caso do manganês, foram atingidas remoções acima de 80%, exceto no primeiro dia e uma amostra do dia 15/06. As remoções de ferro foram superiores a 60%, em geral. As rejeições de cor aparente e turbidez estiveram acima de 80 % para todas as coletas.

A tabela 35 mostra as medianas das rejeições obtidas nos ensaios de nanofiltração para esta primeira etapa. A mediana tem uma vantagem porque, no caso de uma distribuição assimétrica, não é deslocada do ponto de tendência central. Quando determinados valores de um conjunto de observações são muito grandes ou pequenos em relação aos outros, então a média aritmética pode ser distorcida e perderá seu caráter representativo. Desse modo, a mediana é uma medida da média de posição que não é afetada pelos valores extremos. Para este caso, foi escolhido o uso desta medida por se tratar de dados não simétricos com desvios padrões altos. Em todo caso, as medianas para cada coleta variaram e, dependendo do caso, foram maiores após 4 horas de operação.

Tabela 35. Medianas das rejeições obtidas nos ensaios de nanofiltração - primeira etapa – (%)

	Cond.	Turb.	Cor ap.	Cor verdadeira	H₂S	Fe⁺²	Mn⁺²
GERAL	44	94	100	100	100	78	100
Após 1 h	44	95	100	100	100	86	90
Após 4 h	44	92	100	100	100	72	100

As remoções de condutividade, turbidez, cor aparente e real, permaneceram relativamente constantes para os dois casos. Após 4 horas de funcionamento, o sulfeto de hidrogênio e o manganês atingiram remoções de 100 %. No caso do ferro, as rejeições dos compostos foram de 86% e 72%, já para o manganês as remoções foram maiores (e constantes segundo o observado na figura 48) de 90% e 100% para 1 e 4 horas de operação, respectivamente.

5.3.1.3 Análises estatísticas

Estes resultados foram analisados usando as técnicas estatísticas do software SPSS ® da IBM® Company para a análise das variâncias, a fim de concluir se há diferença estatisticamente significativa entre as médias. Primeiro, foi calculada a remoção para cada caso, que será a variável resposta ou dependente, para posteriormente fazer a análise de variância.

Inicialmente foram calculadas as remoções do ferro ferroso para cada tratamento. Depois foi realizado o teste de homogeneidade de variâncias, chamado de teste de Levene, que demonstra que há evidência de homogeneidade de variância entre os grupos a um nível de significância de 5 %, para um *P value* de 0,729, maior que o nível de significância. Pelo anterior, precedeu-se a realizar a análise de variâncias. Para o ferro, a tabela 36 apresenta a análise descritiva dos ensaios. A primeira coluna mostra a coleta 1 e 2, para as amostras coletadas após 1 hora e 4 horas, respectivamente. A terceira, quarta e quinta colunas mostram os valores das médias, os desvios padrões e o número de amostras.

Tabela 36. Análise descritiva ferro ferroso ensaios primeira etapa

Coleta	Tratamentos físicos	Média	Desvio padrão	N
1	Torre de dessorção	,45	15,5	6
	Membrana	80,7	12,4	6
	Total	40,5	44	12
2	Torre de dessorção	22,5	16,1	6
	Membrana	71,8	10,3	6
	Total	47,2	28,8	12
Total	Torre de dessorção	11,5	19	12
	Membrana	76,3	11,8	12
	Total	43,9	36,5	24

Depois foi calculada a diferença entre tratamentos e entre a interação coleta (1h e 4h) e tratamento (torre e membrana) a um nível de significância de 5 %. O teste F foi usado para este caso e o *P value*, ou significância, obtido foi de 0,013; o que demonstra que existe evidência da diferença significativa entre a interação coleta e tratamento. O anexo E mostra os resultados do teste F dos ensaios da primeira etapa. Por haver uma diferença significativa, foi realizado o teste de *Tukey*. A tabela 37 mostra os resultados, no qual as médias seguidas de mesma letra não diferem significativamente. As letras maiúsculas devem-se ler na coluna e as letras minúsculas na linha. Em conclusão, as médias das remoções das coletas 1 e 2 na torre de dessorção diferem significativamente. Para a membrana as remoções médias das duas coletas não diferem significativamente. As médias dos tratamentos diferem significativamente entre eles, para as coletas após 1 e 4 horas de operação.

Tabela 37. Teste de Tukey para os ensaios da primeira etapa ferro ferroso

Coleta	Tratamento					
	Torre			Membrana		
1	A	0,45	b	A	80,7	a
2	B	22,5	a	A	71,8	b

Depois, foram calculadas as remoções do manganês manganoso para cada tratamento, que será a variável resposta ou dependente. Procedeu-se a realizar o teste de homogeneidade de variâncias, e em todos os casos foi detectada heterogeneidade de variâncias. Pelo anterior, diferentes transformações foram testadas na variável resposta para tratar de homogeneizar as variâncias, mas nenhuma das transformações foi satisfatória, e se decidiu fazer uma análise não paramétrica. Cada combinação de tratamentos físicos e coleta resultou em grupos, ou seja, foram identificados 4 grupos. Para cada grupo foi executada a análise não paramétrica com o teste de *Kruskal Wallis*. Por este teste, há evidência de diferença significativa entre os grupos na variável resposta (remoção). Depois foi aplicado este teste para saber se existem diferenças significativas entre as médias de cada grupo. Segundo o teste, as remoções médias das coletas (após 1 e 4 horas) no tratamento de dessorção e

nanofiltração apresentam diferença não significativa. Mesmo assim, as médias dos tratamentos apresentam diferença significativa entre eles.

Depois foram calculadas as remoções do sulfeto de hidrogênio para cada tratamento, que será a variável resposta ou dependente. No teste de homogeneidade de variâncias, foi detectada heterogeneidade em todos os casos. Assim, testaram-se diferentes transformações na variável resposta (remoção) para homogeneizar as variâncias, mas nenhuma das transformações foi satisfatória. Portanto, foi feita uma análise não paramétrica. Cada combinação de tratamentos físicos e coleta resultou em grupos, ou seja, foram identificados 4 grupos. Para cada grupo foi executada a análise não paramétrica com o teste de *Kruskal Wallis*, mostrando que não há evidência de diferença significativa entre os grupos na variável resposta.

5.3.2 Ensaios finais com contaminação da água de estudo

5.3.2.1 Sistema torre de dessorção com ar

Nesta etapa o protótipo operou com as vazões de 4 e 6 L·min⁻¹, que correspondem às razões ar:água de 12 (11,88) e 8 (7,92). Dependendo das características diárias da água de estudo, as concentrações iniciais do Fe (II), Mn (II) e H₂S foram distintas. A figura 46 é uma foto do recheio da torre de dessorção durante a operação dos ensaios.



Figura 46. Torre de dessorção em funcionamento

As tabelas 38 e 39 apresentam as características iniciais da água contaminada usada nos ensaios da segunda etapa, para as razões de ar:água de 12 e 8.

Tabela 38. Resultados ensaios de dessorção a uma razão ar:água de 12

	pH		Condutividade (us·cm ⁻¹)		Cor aparente (uC)		Cor verdadeira (uC)		O.D. (mg O ₂ ·l ⁻¹)	
	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL
Média	7,7	8,2	149	146	67	65	42	40	7,3	8,4
Desvpad	0,2	0,4	17	7	6	6	15	15	1,3	0,5
Máximo	8,0	8,7	194	157	70	70	55	55	9,4	9,4
Mínimo	7,4	7,2	137	135	55	55	12	12	5,9	7,4
n	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

AFL: Afluente de água de estudo já poluída ao prototipo

EFL: Efluente do prototipo

Tabela 39. Características ensaios de dessorção a uma razão ar:água de 8

	pH		Condutividade (us/cm)		Cor aparente (uC)		Cor verdadeira (uC)		O.D. (mg O ₂ ·l ⁻¹)	
	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL
Média	7,5	8,2	141	148	69	69	52	51	6,5	8,2
Desvpad	0,2	0,1	5	23	3	5	5	8	0,7	0,2
Máximo	7,8	8,4	151	213	70	70	55	55	7,6	8,7
Mínimo	7,0	8,0	135	135	60	55	40	30	5,7	8,0
n	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

AFL: Afluente de água de estudo já poluída ao prototipo

EFL: Efluente do prototipo

Pode ser observado que o pH aumentou depois do tratamento para cada caso. Trabalhando com uma razão de 12, o pH aumentou em 6 % e, para a razão de 8, em 9 %. Isto se deve, principalmente, à remoção do dióxido de carbono (HAND et al., c1999). A concentração do oxigênio dissolvido também cresceu a valores pertos da saturação da água de estudo, para 8,4 mg·l⁻¹ e 8,2 mg·l⁻¹, para as razões de 12 e 8, respectivamente. O anterior demonstra que houve oxigenação da água no processo de dessorção. A condutividade e cor mantiveram-se praticamente constantes, como os registrados nos ensaios da primeira etapa.

As figuras 47, 48 e 49 apresentam os diagrama de caixa com as medianas das concentrações do ferro ferroso, manganês manganoso e sulfeto de hidrogênio para o afluente e o efluente, usando as vazões de 4 e 6 L·min⁻¹.

No caso do ferro, para a razão ar:água de 12 (vazão 4 L·min⁻¹) as medianas do afluente e efluente foram de 0,14 e 0,12 mg·L⁻¹, respectivamente, e para a razão ar:água de 8 (vazão de 6 L·min⁻¹

¹⁾ foram de 0,20 e 0,14 mg·L⁻¹. Portanto, as remoções para uma razão de 12 e de 8 foram de 14 % e 31 %, respectivamente, mostrando que para a razão menor de ar:água (ou à uma vazão maior) a remoção foi maior. Os resultados não concordam com os resultados do estudo de Nirmalakhandan et al. (1993), no qual demonstraram que, as maiores remoções foram atingidas com o aumento da taxa de operação.

No caso do manganês manganoso, os resultados mostram que não aconteceu uma redução aparente nas concentrações do poluente, similares aos obtidos nos ensaios da primeira etapa. Este comportamento é explicado por diversos autores como Di Bernardo e Dantas (2005) e Suffet et al. (c1995) que estabelecem que o manganês manganoso não é susceptível de ser removido pelo processo de dessorção a pH abaixo de 8. Esta observação é suportada pelo potencial de oxidação do oxigênio em relação ao manganês, conforme mostrado na seção 3.3.

As concentrações do sulfeto de hidrogênio no afluente estiveram na faixa de zero e 0,03 mg·L⁻¹. Houve dificuldades de se contaminar a água com as concentrações de H₂S, após a adição do composto. Uma hipótese é de que o H₂S se volatiliza da água do reservatório. O diagrama mostra que a mediana do efluente foi de 0,01 mg·L⁻¹, que é o limite de detecção do colorímetro DR/890 (HACH, 2007) usado nos testes (ver item 4.7).

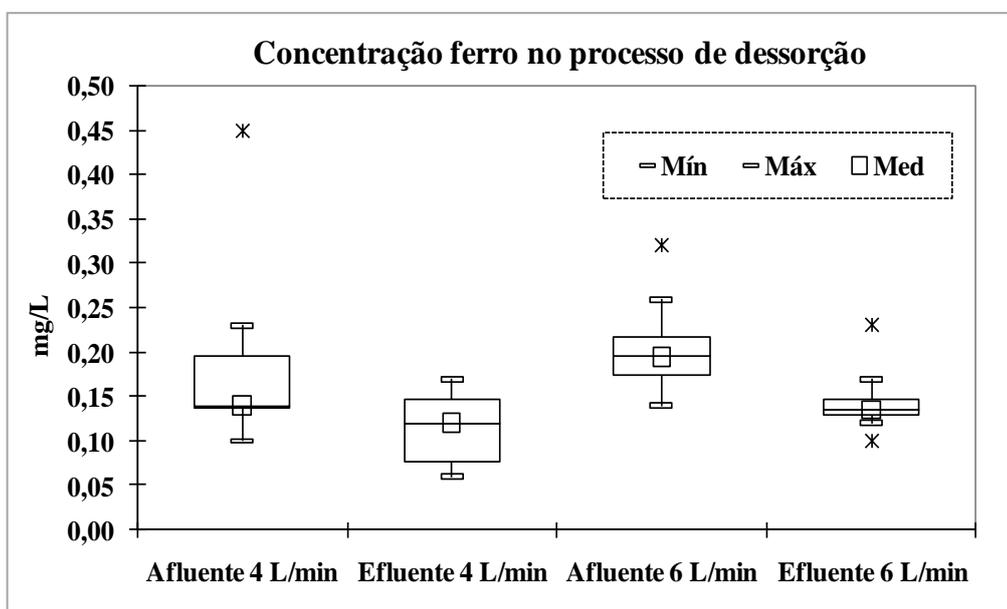


Figura 47. Diagrama de caixa de Fe (II), para os ensaios da segunda etapa - dessorção

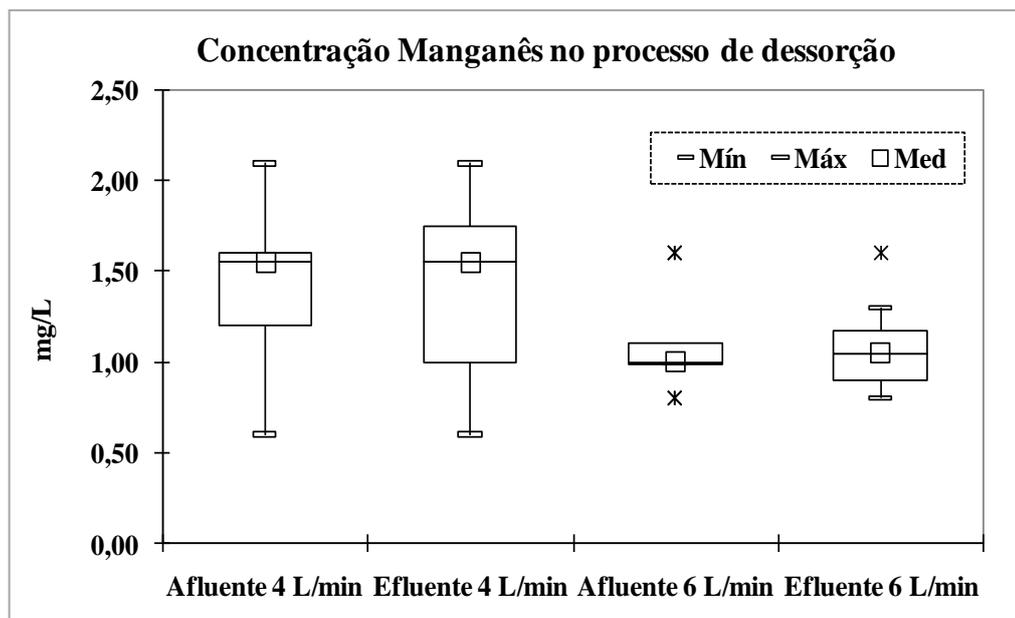


Figura 48. Diagrama de caixa Mn (II) para os ensaios da segunda etapa – dessorção.

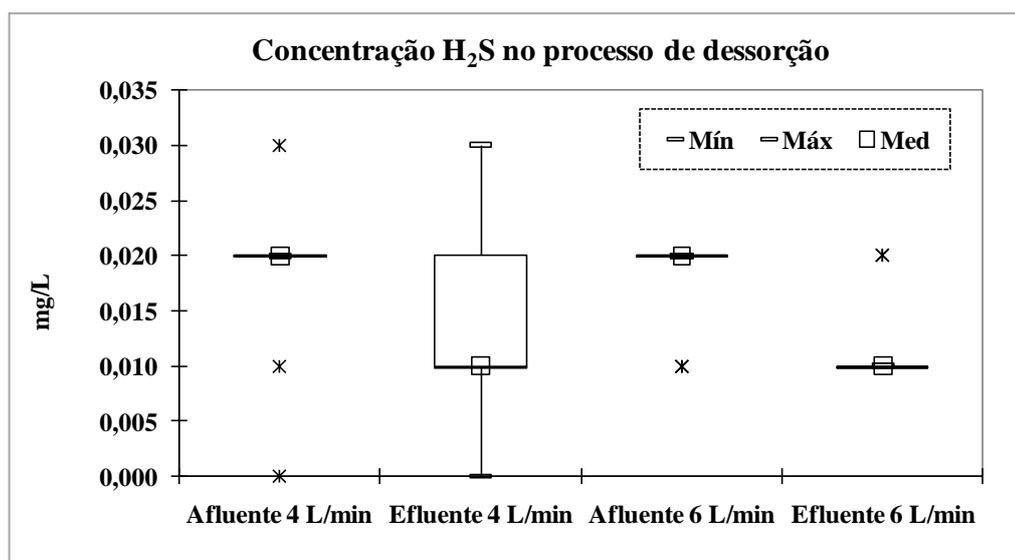


Figura 49. Diagrama de caixa do H₂S para os ensaios da segunda etapa – dessorção.

5.3.2.2 Sistema de nanofiltração em membrana

Na segunda etapa o protótipo operou com pressão de 517 kPa e vazões de 2 e 4 L·min⁻¹, correspondente a taxas de fluxo na membrana de 14 e 28 L·h⁻¹·m⁻² a 25 °C. As tabelas 40 e 41 mostram os dados obtidos nesta segunda etapa.

Tabela 40. Resultados dos ensaios de nanofiltração da segunda etapa – taxa de $14 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (Vazão de $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).

	pH		Condutividade (us/cm)		Cor aparente (uC)		Cor verdadeira (uC)		Turbidez (uT)	
	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL
Média	7,5	7,2	141	93	69	0	52	0	11,5	0,1
Desvpad	0,2	0,1	5	15	3	0	5	0	1,7	0,0
Máximo	7,8	7,4	150,60	133	70	0	55	0	14,4	0,2
Mínimo	7,0	7,0	135	83	60	0	40	0	9,2	0,1
n	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

AFL: Afluente de água de estudo já poluída ao prototipo

EFL: Efluente do prototipo

Tabela 41. Resultados dos ensaios de nanofiltração da segunda etapa – taxa de $28 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (Vazão de $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).

	pH		Condutividade (us/cm)		Cor aparente (uC)		Cor verdadeira (uC)		Turbidez (uT)	
	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL
Média	7,7	7,2	149	87	67	1	42	0,7	9,3	0,2
Desvpad	0,2	0,3	17	16	6	2	15	2	1,9	0,3
Máximo	8,0	7,4	194	125	70	7	55	5	13,7	0,9
Mínimo	7,4	6,4	137	70	55	0	12	0	7,6	0,1
n	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

AFL: Afluente de água de estudo já poluída ao prototipo

EFL: Efluente do prototipo

Houve uma pequena redução no valor de pH (4 a 7%). A redução da condutividade foi significativa entre 34 % e 42 %, para as vazões de 2 e $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Isto deve-se a rejeição de alguns sais pela membrana (TAYLOR e WIESNER, c1999). As reduções de cor foram altas, chegando a 100 % e 98 % para as vazões de 2 e $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Para turbidez, as rejeições foram de 99 % e 98 % para as vazões de 2 e $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Esta técnica resulta econômica para a remoção de cor aparente, real e turbidez nas águas de abastecimento (NEDERLOF et al., 2005).

Na tabela 42 mostram-se as concentrações do Fe(II), Mn(II), e H_2S do afluente e efluente nos ensaios de nanofiltração, para as duas vazões trabalhadas. Observa-se que o sulfeto de hidrogênio foi removido abaixo do limite de detecção ($0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), atingindo rejeições de 100%. No caso do manganês, as remoções foram de 96% e 88% para as vazões de 2 e $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente, e de

90% e 89% para o ferro. Observa-se que as rejeições dos compostos foram maiores quando trabalhou-se com a vazão de $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, ou taxa de fluxo menor.

Tabela 42. Resultados ferro, manganês e sulfeto de hidrogenio ensaios de nanofiltração

Vazão	$2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$						$4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$					
	Fe^{+2} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		Mn^{+2} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		H_2S ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		Fe^{+2} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		Mn^{+2} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		H_2S ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL	AFL	EFL
Média	0,21	0,02	1,12	0,05	0,02	0,00	0,18	0,02	1,45	0,18	0,02	0,00
Desvpad	0,05	0,02	0,27	0,03	0,00	0,00	0,10	0,02	0,47	0,13	0,01	0,00
Máximo	0,32	0,05	1,6	0,1	0,02	0	0,45	0,05	2,1	0,5	0,03	0
Mínimo	0,14	0	0,8	0	0,01	0	0,1	0	0,6	0,04	0	0
n	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

AFL: Afluente de agua de estudo já poluída ao prototipo

EFL: Efluente do prototipo

As figuras 50 e 51 apresentam as percentagens de rejeição obtidas nos ensaios para as vazões de 2 e $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Nas figuras pode-se observar que as rejeições de cor aparente e turbidez estiveram acima de 90 % para todas as coletas. As concentrações de sulfeto de hidrogênio ficaram sempre abaixo do limite de detecção. No caso do manganês, as rejeições foram superiores a 90 %, a exceção dos dias 14 de dezembro e 9 de fevereiro, para a vazão de $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Para ferro, as rejeições foram superiores a 70% exceto o dia 8 de dezembro que foi de 64%.

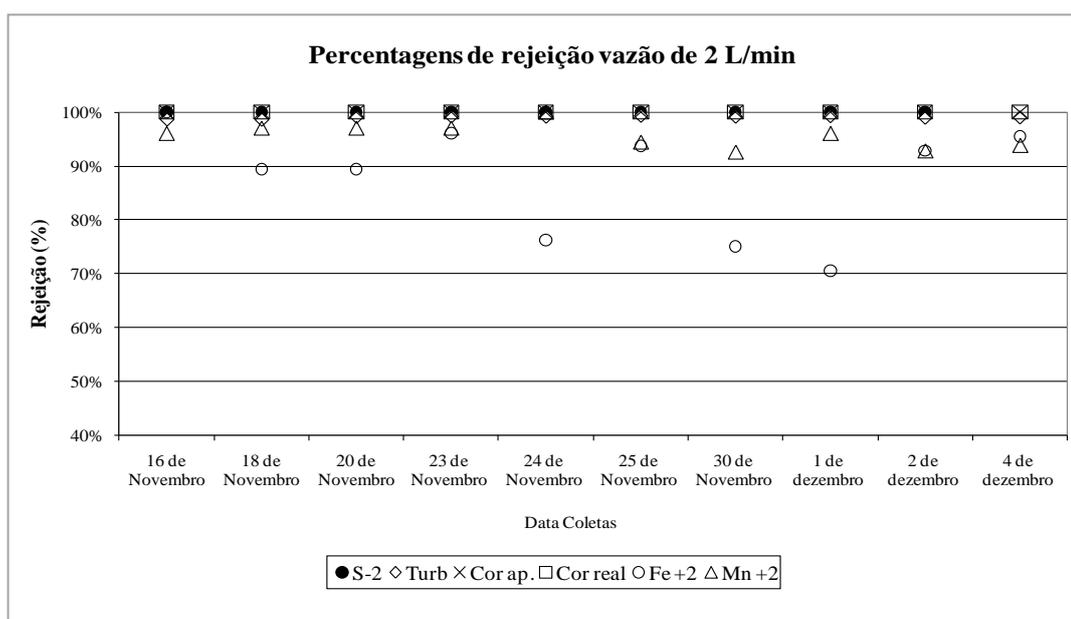


Figura 50. Percentagens de rejeição para a vazão $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ da segunda etapa

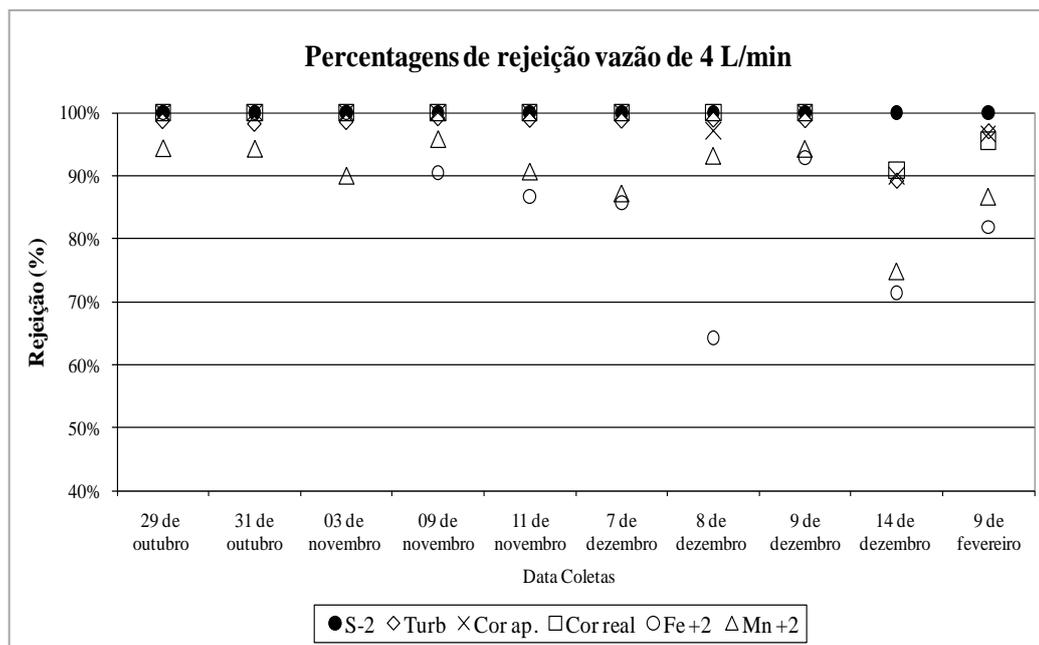


Figura 51. Percentagens de rejeição para a vazão $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ da segunda etapa

A tabela 43 mostra as medianas das rejeições obtidas nos ensaios de nanofiltração para esta segunda etapa. Pelo explicado anteriormente, a mediana é uma medida de tendência central usada em dados não simétricos.

Tabela 43. Medianas das rejeições obtidas nos ensaios de nanofiltração segunda etapa – (%)

Vazão ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Taxa ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$)	Cond. ($\text{us}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Turb. (UT)	Cor ap. (uC)	Cor verdadeira (uC)	Fe^{+2} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mn^{+2} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	H_2S ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
2	14	36	99	100	100	91	96	100
4	28	41	99	100	100	89	92	100

As remoções de cor aparente e real foram de 100%. O sulfeto de hidrogênio foi removido em sua totalidade (abaixo do limite de detecção de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). A remoção do manganês foi maior que a do ferro, atingindo rejeições de até 96%. Observa-se que o nanofiltração em membranas resultou eficiente na remoção dos compostos de estudo, da turbidez e cor.

5.3.2.3 Análises estatísticas

Estes resultados foram analisados usando as técnicas estatísticas do software SPSS® da IBM® Company para a análise das variâncias, a fim de concluir se há diferença significativa entre as

médias. Primeiramente, foi calculada a remoção para cada caso, que foi a variável resposta ou dependente. Depois foi aplicado o teste Levene, e o resultado indicou que houve homogeneidade de variâncias somente para o ferro ferroso. O *P value* a um nível de significância de 5% foi de 0,244. Procedeu-se a realizar o análise de variâncias e a análise descritiva que se encontram na tabela 44. As colunas representam o tratamento (1^a), a taxa ou vazão usada (2^a), médias (3^a), desvio padrão (4^a) e o numero de amostras (5^a).

Tabela 44. Análise descritiva da remoção de ferro na segunda etapa

Tratamento	Taxa ($\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) ou vazão ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Média	Desvio padrão	N
Membrana	14	,8780	,10	10
	28	,8730	,12	10
	Total	,8755	,10	20
Torre	4	,3040	,19	10
	6	,2810	,18	10
	Total	,2925	,18	20

Foi calculada a diferença entre tratamentos e entre a interação tratamento e taxa a um nível de significância de 5%. Pelo teste F há evidencia de diferença significativa entre as médias das vazões usadas. Os resultados do teste são apresentados no anexo F. Por haver uma diferença significativa foi realizado o teste de Tukey, cujos resultados estão mostrados na tabela 45. As médias das vazões 6 e 4 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ usadas na torre de dessorção diferem significativamente das médias das taxas usadas no sistema de membrana de nanofiltração. As médias das vazões das torres não diferem significativamente entre elas, assim como as médias das taxas das membranas.

Tabela 45. Teste de Tukey para os ensaios da segunda etapa ferro

	(I)Taxa ou vazão	(J)Taxa ou vazão	Diferença de médias (I-J)	Error típ.	Sig.
DHS de Tukey	Vazao_4	Vazao_6	,0230	,06945	,987
		Taxa_14	-,5740*	,06945	,000
		Taxa_28	-,5690*	,06945	,000
	Vazao_6	Vazao_4	-,0230	,06945	,987
		Taxa_14	-,5970*	,06945	,000
		Taxa_28	-,5920*	,06945	,000
	Taxa_14	Vazao_4	,5740*	,06945	,000
		Vazao_6	,5970*	,06945	,000
		Taxa_28	,0050	,06945	1,000
	Taxa_28	Vazao_4	,5690*	,06945	,000
		Vazao_6	,5920*	,06945	,000
		Taxa_14	-,0050	,06945	1,000

*. A diferença de medias é significativa ao nível ,05.

Depois foram calculadas as remoções para o manganês e o sulfeto de hidrogênio para cada tratamento, que foi a variável resposta ou dependente. Foram realizadas diferentes transformações nas médias das remoções (variável resposta) com a finalidade de homogeneizá-las para aplicação da Análise de Variância. Contudo, nenhuma das transformações foi satisfatória.

Assim foi decidido realizar análise não paramétrica. Cada combinação de tratamentos e a taxa de fluxo resultou em grupos (cada grupo é uma taxa ou uma vazão), ou seja foram identificados 4 grupos. Para cada grupo foi executada a análise não paramétrica com o teste de Kruskal Wallis, e os resultados mostraram que há evidencia de diferença significativa entre os grupos na variável resposta. Depois foi aplicado o Teste Dunn para conhecer as diferenças entre as médias de cada grupo, as tabelas 46 e 47 apresentam os resultados.

Tabela 46. Teste de Dunn para os ensaios da segunda etapa manganês

	(I)Taxa ou vazão	(J)Taxa ou vazão	Diferença de médias (I-J)	Error típ.	Sig.
T3 de Dunnett	Vazao_4	Vazao_6	1.00000	5.63797	1,000
		Taxa_14	-88.30000*	3.61862	,000
		Taxa_28	-82.70000*	4.04324	,000
	Vazao_6	Vazao_4	-1.00000	5.63797	1,000
		Taxa_14	-89.30000*	4.43534	,000
		Taxa_28	-83.70000*	4.78806	,000
	Taxa_14	Vazao_4	88.30000*	3.61862	,000
		Vazao_6	89.30000*	4.43534	,000
		Taxa_28	5.60000	2.05751	,100
	Taxa_28	Vazao_4	82.70000*	4.04324	,000
		Vazao_6	83.70000*	4.78806	,000
		Taxa_14	-5.60000	2.05751	,100
* . A diferença de medias é significativa ao nível ,05					

Segundo o teste, as médias das remoções usando as vazões de 4 e 6 l·min⁻¹ na torre de dessorção não diferem significativamente, assim como as médias das remoções usando as taxas de fluxo de 14 e 28 l·h⁻¹·m⁻² não diferem entre elas. Porém, as médias dos ensaios da torre de dessorção diferem significativamente das médias dos ensaios do sistema de nanofiltração. No caso do sulfeto de hidrogênio, os resultados foram similares aos obtidos no caso do manganês.

Tabela 47. Teste de Dunn para os ensaios da segunda etapa Sulfeto de Hidrogênio

	(I)Taxa ou vazão	(J)Taxa ou vazão	Diferença de médias (I-J)	Error típ.	Sig.
T3 de Dunnett	Vazao_4	Vazao_6	-10.00000	11.54701	,940
		Taxa_14	-80.00000*	8.16497	,000
		Taxa_28	-80.00000*	8.16497	,000
	Vazao_6	Vazao_4	10.00000	11.54701	,940
		Taxa_14	-70.00000*	8.16497	,000
		Taxa_28	-70.00000*	8.16497	,000
	Taxa_14	Vazao_4	80.00000*	8.16497	,000
		Vazao_6	70.00000*	8.16497	,000
		Taxa_28	.00000	.00000	.**
	Taxa_28	Vazao_4	80.00000*	8.16497	,000
		Vazao_6	70.00000*	8.16497	,000
		Taxa_14	.00000	.00000	.**
* . A diferença de medias é significativa ao nível ,05.					

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A seguir são apresentadas as principais conclusões dos estudos.

6.1 Ensaios de oxidação e clarificação físico-química

a) Primeira etapa – determinação dos diagramas de coagulação e das dosagens ótimas

Trabalhando com gradientes de velocidade e tempos fixos, o uso do diagrama de coagulação facilitou a comparação dos coagulantes cloreto férrico e o sulfato de alumínio. As maiores remoções foram conseguidas, para pH's ácidos, neutros e básicos, às dosagens de 40, 60 e 60 mg·L⁻¹, para o cloreto férrico e de 20, 30 e 40 mg·L⁻¹, para o sulfato de alumínio, respectivamente.

As concentrações remanescentes de cor e turbidez foram menores com o uso do cloreto férrico; também, observou-se que seus flocos eram mais densos que os de sulfato de alumínio. Desta forma, decidiu-se usar o cloreto férrico como coagulante nos ensaios de clarificação físico-química que se seguiram na pesquisa.

b) Segunda etapa – Remoção dos compostos Fe(II), Mn(II) e H₂S associados a clarificação físico-química

As remoções do Fe⁺² no processo de clarificação foram 42%, 67% e 83% para as concentrações iniciais baixas, médias e altas; já as remoções do Mn⁺², foram de 8%, 7% e 7%, mostrando que as remoções de Fe⁺² dependeram da sua concentração inicial, obtendo maiores remoções para as concentrações altas. Dependendo do pH inicial as remoções de Fe⁺² e Mn⁺² foram de 59%, 61% e 71% para os pH 6, 7 e 8 e de 6%, 6% e 9% , respectivamente, mostrando uma remoção maior ao pH 8. As concentrações remanescentes de sulfeto de hidrogênio foram sempre inferiores ao limite de detecção do método. Por ser um composto altamente volátil, o sulfeto deixa a solução durante a agitação vigorosa da mistura rápida. Pelo teste de Kruskal Wallis pode ser conferido que não existe diferença significativa nas remoções médias dependendo do pH ou concentração inicial dos compostos.

c) Terceira etapa – determinação da demanda de permanganato de potássio

A demanda do permanganato de potássio calculada dependeu do tempo, sendo maior para 40 minutos que para 20 minutos. Concentrações residuárias de permanganato acima de 0,6 mg·L⁻¹ apresentaram coloração rósea ao final de 20 minutos; contudo, esta coloração desaparecia ao final de 40 minutos, dando lugar a uma água com tom amarelado. Isto demonstra que mesmo depois de 20

minutos o oxidante continuou agindo. Os resultados também mostraram que a demanda dependeu da concentração inicial do permanganato de potássio. Para baixas dosagens do oxidante e tempo de contato de 20 minutos a demanda foi de $0,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, já para concentrações acima de $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a demanda foi $0,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A demanda de permanganato considerada para os testes de oxidação foi de $0,40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que foi a demanda exercida após 20 minutos de ensaio.

d) Quarta etapa - ensaios de oxidação associados a clarificação físico-química

As remoções do Fe^{+2} , dependendo da relação estequiométrica, apresentaram valores similares, de 90% até 95% aos diversos valores de pHs, mostrando pouca variação. Para o Mn^{+2} , as remoções ao pH 7 foram de 43%, 80% e 60%, e para o pH 8 de 61%, 89% e 77% para as relações estequiométricas de 0,5; 1 e 1.5 vezes. Neste caso, existiu uma variação para cada condição. Os melhores resultados foram obtidos quando usou-se uma relação estequiométrica de uma (1) vez à pH 8. Os piores resultados foram no caso de usar uma relação estequiométrica de 0,5 vezes ao valor de pH 7. O processo de oxidação apresentou maiores remoções que a clarificação simples, a qual removeu apenas 6% e 9% de manganês usando pH's 7 e 8. Da mesma forma, a remoção de ferro na clarificação simples foi inferior, 61% e 71% para os pH's 7 e 8. O sulfeto de hidrogênio continuou a apresentar concentrações no efluente tratado abaixo do limite de detecção do método.

Conclui-se que os ensaios de oxidação apresentaram maior eficiência de remoção que o processo de clarificação sem o uso de oxidante.

6.2 Ensaio na torre de dessorção

Nos ensaios da primeira etapa houve um aumento de 14% no valor de pH e de 77,3% na concentração do oxigênio dissolvido. A torre não apresentou remoções aparentes de Fe^{+2} e o Mn^{+2} nas coletas de amostras simples. Para o sulfeto de hidrogênio, as concentrações no efluente sempre estiveram abaixo do limite de detecção.

Nos ensaios da segunda etapa, nos quais foram adicionados sais para aumentar as concentrações iniciais de Mn^{+2} , Fe^{+2} e H_2S na água de estudo, o valores de pH aumentaram 6% e 9% para as razões ar:água de 12 e 8, respectivamente. Da mesma forma, houve aumentos nas concentrações de oxigênio dissolvido, chegando a $8,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $8,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para as razões ar:água mencionadas. Com relação a ferro e manganês solúveis, a dessorção resultou em remoções baixas, 14% e 31% para ferro e sem remoção aparente de manganês. O processo foi eficiente na remoção de sulfeto de hidrogênio, com o efluente apresentando concentrações menores que o limite de detecção do método. Isto é esperado devido a turbulência do processo e volatilidade do sulfeto. Pelas análises

estatísticas, as médias das remoções de ferro dissolvido para as vazões usadas não diferiram significativamente entre si.

6.3 Ensaio sistema de membranas de nanofiltração

Nos ensaios da primeira etapa, a condutividade do permeado diminuiu 43%. O processo atingiu rejeições acima de 90% para cor aparente, verdadeira e turbidez. As concentrações do sulfeto de hidrogênio sempre ficaram abaixo do limite de detecção. As reduções de Mn^{+2} e Fe^{+2} para as coletas após 1 e 4 horas de operação foram de 90% e 100%, e 86% e 72%, respectivamente, mostrando remoções maiores do manganês dissolvido.

Nos ensaios da segunda etapa, a condutividade elétrica foi diminuiu em torno de 40%, indicando a remoção de alguns sais pela membrana. Rejeições acima de 90% foram observadas para turbidez, cor verdadeira e aparente. As rejeições do Fe^{+2} foram cerca de 90% (91% para $2 L \cdot min^{-1}$ e 89% para $4 L \cdot min^{-1}$) e maiores para o Mn^{+2} (96% para $2 L \cdot min^{-1}$ e 92% para $4 L \cdot min^{-1}$). As concentrações de sulfeto de hidrogênio no efluente do sistema de membranas estiveram abaixo do limite de detecção. Em tudo caso, as rejeições do ferro e do manganês apresentaram melhores resultados para a vazão de $2 L \cdot min^{-1}$, correspondente a menor taxa de fluxo.

A nanofiltração foi eficiente na remoção dos contaminantes testados nesta pesquisa, para as condições de ensaio.

6.4 Recomendações

Sugere-se que sejam testadas outras condições operacionais, particularmente o aumento da relação ar:água na dessorção. Com relação a nanofiltração, sugere-se a operação do sistema em fluxo contínuo ao longo de vários dias, sem interrupções longas de funcionamento. Recomenda-se ainda, que se avaliem aspectos econômicos relativos aos três processos estudados como investimento inicial, custos operacionais e gastos energéticos.

7. BIBLIOGRAFIA

ARBOLEDA VALENCIA, J. 1973 **Teoría, diseño y control de los procesos de clarificación del agua**. Lima: Centro Panamericano de Ingeniería y Ciencias del Ambiente.

AZEVEDO NETTO, J.M. 1966. **Tratamento de águas de abastecimento**. São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo.

BAKER, L.A.; WESTERHOFF, P.; SOMMERFELD, M.; 2006. Adaptive management using multiples barriers to control tastes and odors. **Journal of the American Water Works Association**. New York, v. 98, n. 6, p. 113-126.

BENDATI, M.M.; MAIZONAVE, C.R.M.; FACCHIN, J.M.J.; THEWES, M.R.; ADAIME, H.S. 2005. Ocorrência de floração de cianobactéria *Planktothrix mougeotti* no lago Guaíba em 2004: Atuação do DMAE no abastecimento público. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande. **Anais**, Rio de Janeiro, 2005. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.

BENETTI, A.D. 2006. Impactos da eutrofização nos processos de tratamento de água. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS DO SUL-SUDESTE, 1., 2006, Curitiba. **Recursos hídricos e gestão integrada: anais**. [Curitiba]: ABRH. 1 CD.

BENETTI, A.D.; DE LUCA, S.J.; CYBIS, L.F.; Remoção de gosto e odor em processos de tratamento de água. 2009. In: PADÚA, W.L. de (Coord.). **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES. cap. 8, p. 292 – 309. (Programa de pesquisa em saneamento básico, 5).

BENNET, A. 2006. Potable water: sustainable separation treatment. **Filtration and Separation**, Oxford, v. 43, n. 4, p. 32-35.

BINNIE, C.; KIMBER, M.; **Basic water treatment**. 2009. 4th ed. London: Thomas Thelford. cap. 11.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. 2004. Portaria 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 26 mar. 2004. Seção 1, p. 266-270.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Programa de Modernização do Setor Saneamento. 2009. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos - 2007**. Brasília, DF: SNSA. Parte 1, p. 1-72.

BRESAOLA Jr, R.; SAMPAIO, C.A.A. 1996. Remoção de ferro e manganês pelo tratamento de águas de abastecimento com permanganato de potássio. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 25., 1996, México. **Memorias tecnicas**. Mexico: Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. v.1, p. 110-114.

CYBIS, L. F.; BENDATI, M. M.; MAIZONAVE, C. R. M.; WERNER, V. R.; DOMINGUES, C. D. 2006. **Manual para estudo de cianobactérias planetônicas em mananciais de abastecimento público: caso da represa Lomba do Sabão e Lago Guaíba, Porto Alegre, Rio Grande do Sul**. Rio de Janeiro: ABES. (Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, 4).

- DEGREMONT (Ed.). 1991. **Water treatment handbook**. 6thed. Paris: Lavoisier. cap 15. p. 823-829.
- DEVORE, J.L. c1991. **Probability and statistics for engineering and the sciences**. 3rd ed. Pacific Grove: Brooks/Cole.
- DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE F°, P. L. 2002. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: Rima.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. 2005. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: Rima. cap. 5, p. 215. cap. 18, p. 1498-1509.
- ELLIS, D.; BOUCHARD, C.; LANTAGEN, G. ; 2000. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. **Desalination**, Amsterdam, v. 130, p. 255-264.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1999. **Alternative disinfectants and oxidants guidance manual**. Washington: Office of Water. EPA 815 –R-99-014.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2003. **Membrane filtration guidance manual**. Washington: Office of Water. EPA 815-D-03-008 (Proposal Draft).
- FERREIRA , S.S.; MENDES, R.L.; CIPRIANI, M. J; FERNANDES, A. N. 2005. Avaliação da aplicabilidade do permanganato de potássio como agente pré-oxidante na estação de tratamento de água do alto da boa vista. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande. **Anais**, Rio de Janeiro, 2005. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- HACH. [2007]. **DR/890 Colorimeter**: Procedures Manual. 8th Ed. Loveland, CO.
- HAND D.W., HOKANSON D.R., CRITTENDEN J.C. c1999. Air stripping and aeration. In. LETTERMAN, R.D. (Ed.). **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5th ed. New York: McGraw-Hill. cap. 5. p. 1-17.
- HOEHN, R.; MALLEVIALE, J. Treatment trains. In: SUFFET, I. H.; MALLEVILLE, J.; KAWCZYNSKI, E. (eds) **Advances in taste-and-odor treatment and control**. Denver, CO: American Water Works Association Research Foundation and Lyonnaise des Eaux. 1995. cap. 9, p. 351-385.
- INVICT. [2007]. **Guia prático**: instalação, operação, manutenção. Campinas, SP.
- JARDINE, C.; GIBSON, N.; HRUDEY, S.; c1999. Detection of odour and health risk perception of drinking water. **Water Science and Technology**, Great Britain. v.40, n6, p. 91-98.
- KENNETH, J.F.; Potassium permanganate for iron and manganese removal and taste and odor control. c1982. In: SANKS, R.L. **Water treatment plant design for the practicing engineer**. 1th ed. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers. chap 21, p. 461-479.
- KNOCKE, W.R. VAN BENSCHOTEN, J.E., KEARNEY, M.J.; SOBORSKI, A.W.; RECKHOW, D.A.; 1991. Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. **Journal of the American Water Works Association**, New York. v. 83, n. 6, p. 80-87

LALEZARY S.; PIRBAZARI M.; McGUIRE M.J.; KRASNER S.W. 1984. Air stripping of taste and odor compounds from water. **Journal of the American Water Works Association**, New York, v. 76, n. 3, p. 83-87.

LIIKANEN, R.; YLI-KUIVILA, J.; TENHUNEN, J.; LAUKKANEN, R. 2006. Cost and environmental impact of nanofiltration in treating chemically pre-treated surface water. **Desalination**, Amsterdam, v. 201, p. 58-70.

LIN, S.D.; Membrane Process. c2000. **In: LIN, S.D; LEE C.C (Ed.). Handbook of environmental engineering calculations.** New York: McGraw-Hill. chap 16, p. 1.423-1.428.

LIU, F.; ZHANG, G.; MENG, Q.; ZHANG, H. 2008. Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in metal effluent treatment. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Beijing, v. 16, n. 3, p. 441-445.

LOU, J.C.; LEE, W.L.; HAN, J.Y. 2007. Influence of alkalinity, hardness and dissolved solids on drinking water taste: a case study of consumer satisfaction. **Journal of Environmental Management**, London, v. 82, n. 1, p. 1-12.

LU, Q.; HENG, L.; YI, W.; GUIBAI, L.; 2008. Effect of pre-oxidation with potassium permanganate composites on polluted water of the Pearl River in China. **Bioinformatics and Biomedical Engineering**, China, p.3311-3314. May. [Apresentado em: The 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, May 16-18, 2008].

MAIZONAVE, C.M.; MORANDI, I.C.; JUNQUEIRA, I.C.; SOARES, P.R. 1999. **Represa da Lomba do Sabão: qualidade da água e problemas operacionais no tratamento.** Ano 6, n. 15. p. 25-27

MA, W.; SUN, Z.; WANG, Z.; FENGA, Y.B.; WANG, T.C.; CHAN, U.S.; MIU, C.H.; ZHU, S.; 1998. Application of membrane technology for drinking water. **Desalination**, Amsterdam, v. 119, n. 1-3, p. 127-131, Jun. [Apresentado em: Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Amsterdam, Sept. 21-24, 1998].

McGUIRE M.J. 1995. Off-Flavor as the consumers measure of drinking water safety. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 31, n. 11, p. 1-8.

McMURRY, J.; FAY, R.C.; 1995. **Chemistry.** Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall.

MONTGOMERY WATSON HARZA (MWH); CRITENDEN, J. (Rev.). 2005. **Water treatment principles and design.** 2nd ed. Hoboken, NJ: Wiley.

MORANDI, I.C. 1987. Emprego do permanganato de potássio para remoção de ferro e manganês em águas destinadas ao abastecimento público. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 14, 1987, São Paulo. **Trabalhos técnicos.** São Paulo: ABES. p. 585-591.

NAJAFPOUR, G. Membrane Separation Processes. c2007. **In: NAJAFPOUR, G. Biochemical engineering and biotechnology.** Amsterdam: Elsevier. 1th ed. cap. 16, p. 371.

NEDERLOF, M.M.; VAN PAASSEN, J.A.M.; JONG R.; 2004. Nanofiltration concentrate disposal: experiences in The Netherlands. **Desalination**, Amsterdam, v. 178, n. 1-3, p. 303-312, Nov. [Apresentado em: Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, L'Aquila, Italy, Sept. 21-24, 2004].

- NIRMALAKHANDAN, N. N.; SPEECE, R.N.; PEACE, J.L.; JANG, W.; 1993. Operation of counter-current air-stripping towers at higher loading rates. **Water Research**. Great Britain, v. 27, n. 5, p. 807-813. May.
- ONGARATTO, R.S. RECH, R. 2006. Planejamento experimental para determinar a influência da vazão de água e ar e temperatura no coeficiente de transferência de massa de uma torre de resfriamento experimental. In: XVIII SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2006, Porto Alegre. **Anais**. Porto Alegre: UFRGS.
- PAVANELLI, G. 2001. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. Dissertação (Mestrado). São Carlos, SP: EESC/USP. p. 1-216.
- PERSSE, P.E. 1995. 19th century and early 20th century studies on aquatic off-flavours - a historical review. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 31, n. 11, p. 9-13.
- PORTO ALEGRE. Departamento Municipal de Água e Esgotos. 1999. **Qualidade da água e problemas de operação de tratamento: relatório Lomba do Sabão**. Porto Alegre.
- PRIANTI Jr., N.G.; CARMO, F.H.; NAVE, G.C.; LACAVA, P.M. 2005. Remoção e controle de ferro e manganês em águas para consumo humano. In: ASSEMBLÉIA NACIONAL DA ASSEMAE, 35, 2005, Belo Horizonte. **Anais**. Jaboticabal: Associação Nacional dos Serviços Municipais de Saneamento.
- REISDÖRFER, A.F. 2005. Cheiro estranho e gosto ruim: afinal, o que está acontecendo com nossa água? **Conselho em Revista CREA-RS**, Porto Alegre, v. 1, n. 7, p. 11-13.
- REISS R.C.; TAYLOR J.S.; ROBERT C. 1999. Surface water treatment using nanofiltration – pilot testing results and design considerations. **Desalination**, Amsterdam, v. 125, n. 1/3, p. 97-112, Nov. [Apresentado em: European Conference on Desalination and the Environment, Las Palmas, Gran Canaria, Nov. 9-12, 1999].
- ROCCARO, P.; BARONE, C; MANCINI, G.; VAGLIASINDI, F.; 2007. Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: a case study. **Desalination**. Amsterdam, v. 210, n. 1-3, p. 205-214, Nov. [Apresentado em: 9th Environmental Science and Technology Symposium, Rhodes, Greece. Sept. 1-3, 2005].
- ROYTE, E. 2008. **Bottlemania**. How water went on sale and why we bought it. New York: Bloomsbury.
- ROSALÉM, S. F. 2007. **Avaliação na formação de trihalometanos em águas de abastecimento**. Dissertação (Mestrado). Vitória, ES: UFES. p. 1- 96.
- SAMPAIO, C.A.A. 1995. **Remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento de águas de abastecimento com permanganato de potássio**. Dissertação (Mestrado). Campinas, SP: UNICAMP. p. 1-159.
- SÃO PAULO. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. 2009. **Painel da qualidade ambiental**. Disponível em <[http://www.ambiente.sp.gov.br/pdf/painelambiental 2008. zip](http://www.ambiente.sp.gov.br/pdf/painelambiental%202008.zip)>
- SAWYER, C.N.; McCARTY, P.L.; PARKIN, G.F. c2003. **Chemistry for environmental engineering and science**. 5th ed. New York: McGraw-Hill.

SCHNEIDER, R. P., TSUTIYA M.T., 2001. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. 1ª ed. São Paulo: ABES.

SINGER, P.C.; RECKHOW, D.A.; Chemical oxidation. c1999. In: LETTERMAN, R.D. (Ed.). **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5th ed. New York: McGraw-Hill.

STANDARD methods for the examination of water and wastewater. 2005. 21st. Washington: American Public Health Association.

STEVENSON, D.G. c1997. **Water treatment unit processes**. London: Imperial College.

SUFFET, I.H.; DUGUET J.P.; MALLEVIALLE J.; c1995. Potassium Permanganate. In: SUFFET, I.H.; MALLEVIALLE, J.; KAWCZYNSKI, E. (Ed.). **Advances in taste-and-odor treatment and control**. Denver: American Water Works Association Research Foundation. cap 3. p113-123.

TAYLOR, J.S.; WIESNER M.; Membranes. c1999. In: LETTERMAN, R.D. (Ed.). **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5th ed. New York: McGraw-Hill. cap 11, p. 1-14

TEIXEIRA, A.R.; MAIZONAVE, C.M.; MORANDI, I.C.; JUNQUEIRA, I.C.; SOARES, P.R. 1993. Estudos das Águas represadas na Lomba do Sabão. **Revista ECOS**. Porto Alegre. Ano 1, n. 0, p. 8 – 12.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2006. **Guidelines for drinking-water quality: recommendations**. 3rd ed. v. 1. Geneva.

ZAT, M. 2009. **Remoção de compostos odoríferos de águas de abastecimento através de processos de aeração, dessorção gasosa e nanofiltração**. Dissertação (mestrado). Porto Alegre, RS. IPH/UFRGS.

Anexo A: Resultados dos ensaios jarreste usando cloreto férrico como coagulante

Variáveis de operação: velocidade da mistura rápida de 120 rpm (200 s^{-1}) durante 60 segundos; velocidade de mistura lenta de 30 rpm (25 s^{-1}) durante 15 minutos; tempo de sedimentação de 30 minutos.

Tabela A 1. Características água de estudo usada nos ensaios jarreste usando cloreto férrico

CARACTERÍSTICAS ÁGUA BRUTA	18 MARÇO	19 MARÇO	24 MARÇO	26 MARÇO	30 MARÇO	2 DE ABRIL	18 MARÇO
T° água (°C)	23	23	24	23	24,5	21	23
Cor (uC)	22	23,5	24	24,8	25,2	21	22
pH	5,5	6,5	6,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Turbidez (uT)	7,02	5,6	6,58	6,72	6,85	6,77	7,02
Alcalinidade ($\text{mgL}^{-1}\text{CaCO}_3$)	5,94	6,7	7,46	8,69	3,36	4,1	5,94

Ano : 2009

Tabela A 2. Resultados ensaios jarreste usando cloreto férrico

	DOSE Cloreto Férrico comercial (mg/L)	pH	Cor (uC)	Turbidez Remanente (uT)
Ensaio 1. 18 Mar	20	7,02	45	3,90
	40	7,02	45	3,68
	60	7,02	18	0,56
	80	7,02	12	0,47
Ensaio 2. 18 Mar	40	8,40	25	0,80
	80	8,40	18	1,37
	120	8,40	12	0,65
	160	8,40	12	0,88
Ensaio 3. 18 Mar	20	5,11	70	5,01
	40	5,40	12	0,77
	60	5,12	70	8,12
	80	5,15	70	5,34
Ensaio 4. 18 Mar	20	6,10	65	5,09
	40	6,24	25	1,79
	60	6,23	12	0,42
	80	5,90	12	0,43
Ensaio 5. 18 Mar	20	8,30	55	3,83
	40	8,38	45	2,82
	60	8,00	18	1,06
	80	8,42	12	0,51
Ensaio 1. 19 Mar	20	5,60	70	6,19
	40	5,60	35	2,26
	60	5,60	70	4,76
	80	5,60	25	1,81
Ensaio 2. 19 Mar	20	8,00	55	4,68
	40	8,23	40	2,76
	60	7,80	17	0,77
	80	7,80	7	0,77
Ensaio 3. 19 Mar	20	7,20	55	4,46

	DOSE Cloreto Férrico comercial (mg/L)	pH	Cor (uC)	Turbidez Remanente (uT)
	40	6,80	30	2,64
	60	6,83	15	0,68
	80	6,90	10	0,80
Ensaio 4. 19 Mar	20	6,27	65	4,94
	40	6,30	35	2,38
	60	6,13	12	0,90
	80	6,40	7	0,49
Ensaio 5. 19 Mar	20	5,25	25	1,86
	40	5,30	30	1,78
	60	5,28	70	11,10
	80	5,30	70	8,87
Ensaio 1. 24 Mar	20	6,58	70	6,54
	40	6,58	25	2,42
	60	6,58	12	0,63
	80	6,58	15	1,51
Ensaio 2. 24 Mar	20	8,82	70	5,83
	40	8,69	55	3,94
	60	8,19	20	1,38
	80	8,46	12	0,69
Ensaio 3. 24 Mar	20	6,26	70	6,96
	40	6,29	12	0,78
	60	6,33	10	0,53
	80	6,30	70	10,30
Ensaio 4. 24 Mar	20	5,01	12	1,35
	40	5,18	70	4,60
	60	5,37	70	7,36
	80	5,38	70	7,85
Ensaio 5. 24 Mar	20	7,03	70	5,68
	40	7,04	55	2,69
	60	7,02	15	0,49
	80	7,07	12	0,41
Ensaio 1. 26 Mar	20	6,72	70	9,96
	40	6,72	52	4,10
	60	6,72	20	1,27
	80	6,72	12	0,72
Ensaio 2. 26 Mar	20	7,92	70	7,81
	40	8,58	70	6,43
	60	8,63	75	2,53
	80	8,06	12	0,71
Ensaio 3. 26 Mar	20	6,21	70	5,93
	40	6,20	15	0,53
	60	6,17	70	10,10
	80	6,14	70	9,79
Ensaio 4. 26 Mar	20	6,94	70	5,00
	40	7,00	50	2,43
	60	7,24	15	0,89

	DOSE Cloreto Férrico comercial (mg/L)	pH	Cor (uC)	Turbidez Remanente (uT)
	80	7,26	10	0,54
Ensaio 5. 26 Mar	20	5,30	15	1,38
	40	4,99	55	2,04
	60	5,17	70	5,45
	80	5,16	70	5,34
Ensaio 1. 30 Mar	20	6,85	70	2,62
	40	6,85	25	1,01
	60	6,85	12	0,34
	80	6,85	10	0,20
Ensaio 2. 30 Mar	20	7,95	70	2,75
	40	8,18	35	1,22
	60	8,24	18	0,56
	80	8,47	12	0,23
Ensaio 3. 30 Mar	20	7,13	70	2,68
	40	7,12	25	1,08
	60	7,11	18	0,34
	80	7,12	10	0,28
Ensaio 4. 30 Mar	20	4,89	25	1,54
	40	4,92	70	1,46
	60	5,33	70	2,57
	80	5,02	70	1,11
Ensaio 5. 30 Mar	20	6,38	70	4,68
	40	6,30	12	0,52
	60	6,44	12	0,40
	80	6,30	70	4,92
Ensaio 1. 2 Abril	20	6,77	70	4,60
	40	6,77	35	1,61
	60	6,77	12	0,37
	80	6,77	10	0,27
Ensaio 2. 2 Abril	20	5,30	20	1,43
	40	5,26	70	4,74
	60	5,13	70	3,28
	80	5,31	70	5,44
Ensaio 3. 2 Abril	20	6,07	70	6,83
	40	6,15	25	0,92
	60	6,12	70	9,97
	80	6,04	70	7,71
Ensaio 4. 2 Abril	20	7,11	70	3,77
	40	7,11	25	1,09
	60	7,28	15	3,58
	80	7,08	12	0,23
Ensaio 5. 2 Abril	20	7,94	70	4,74
	40	8,35	70	1,48
	60	8,36	15	0,59
	80	7,97	12	0,29

Anexo B: Resultados dos ensaios jarreste usando sulfato de alumínio como coagulante

Variáveis de operação: velocidade da mistura rápida de 120 rpm (200 s⁻¹) durante 60 segundos; velocidade de mistura lenta de 30 rpm (25 s⁻¹) durante 15 minutos; tempo de sedimentação de 30 minutos.

Tabela B 1. Características água de estudos dos ensaios jarreste usando sulfato de alumínio

CARACTERÍSTICAS ÁGUA BRUTA	16 ABRIL	22 ABRIL	23 ABRIL	7 MAIO	12 MAIO	14 MAIO	18 MAIO
T° água (°C)	19	19,8	20	19	20	18	11
Cor (uC)	55	55	246	55	60	65	60
pH	6,87	6,87	6,86	7,02	7,18	6,99	7,08
Turbidez (uT)	2,98	5,95	5,9	6,4	7,74	9,2	7,45
Alcalinidade (mgL ⁻¹ CaCO ₃)	14,70	15,68	14,21	16,66	13,23	16,46	17,15

Ano: 2009

Tabela B 2. Resultados ensaios jarreste usando sulfato de alumínio

	DOSE Sulfato de Aluminio comercial (mg/L)	pH	Cor (uC)	Turbidez Remanente (uT)
Ensaio 1. 16 Abr	19,5	5,02	55	3,83
	39,0	5,32	25	2,09
	58,5	4,87	50	3,15
	78,0	5,30	20	1,40
Ensaio 2. 16 Abr	19,5	6,21	55	4,61
	39,0	6,18	30	1,77
	58,5	6,24	15	0,86
	78,0	6,18	15	9,28
Ensaio 3. 16 Abr	19,5	6,87	55	3,57
	39,0	6,88	40	2,24
	58,5	6,91	20	0,75
	78,0	6,87	12	0,36
Ensaio 4. 16 Abr	19,5	7,90	55	3,36
	39,0	8,23	55	5,92
	58,5	8,06	50	4,82
	78,0	8,11	12	0,47
Ensaio 5. 16 Abr	19,5	9,39	60	3,26
	39,0	9,21	60	5,18
	58,5	9,23	55	5,82
	78,0	9,20	55	5,87
Ensaio 1. 22 Abr	29,3	4,85	139	5,14
	48,8	5,21	69	2,50
	68,3	5,19	83	2,07
	87,8	5,22	64	1,55
Ensaio 2. 22 Abr	29,3	6,23	47	1,76
	48,8	6,21	26	0,87
	68,3	6,19	18	1,51
	87,8	6,28	40	2,43

Ensaio 3. 22 Abr	29,3	7,92	174	8,39
	48,8	8,02	51	1,67
	68,3	8,10	35	0,60
	87,8	8,21	29	0,49
Ensaio 4. 22 Abr	29,3	8,96	176	8,12
	48,8	9,05	136	5,76
	68,3	9,14	27	0,69
	87,8	8,96	30	0,46
Ensaio 5. 22 Abr	29,3	6,87	132	4,24
	48,8	6,87	47	1,04
	68,3	6,87	31	0,88
	87,8	6,87	29	0,84
Ensaio 1. 23 Abr	29,3	5,67	122	3,04
	48,8	5,62	148	4,04
	68,3	5,56	139	3,08
	87,8	5,67	69	1,35
Ensaio 2. 23 Abr	29,3	7,72	143	8,11
	48,8	7,73	139	8,48
	68,3	7,73	149	8,55
	87,8	7,69	96	5,94
Ensaio 3. 23 Abr	29,3	8,57	180	6,72
	48,8	8,42	173	6,69
	68,3	8,62	159	6,58
	87,8	8,55	112	4,04
Ensaio 4. 23 Abr	29,3	9,38	169	6,85
	48,8	9,34	174	7,46
	68,3	9,45	183	8,11
	87,8	9,44	125	7,47
Ensaio 5. 23 Abr	29,3	6,86	178	8,81
	48,8	6,86	152	8,39
	68,3	6,86	81	4,67
	87,8	6,86	4	0,79
Ensaio 1. 07 may	0,81	5,51	50	5,76
	1,61	5,58	25	2,90
	2,42	5,62	20	1,85
	3,22	5,63	12	1,50
Ensaio 2. 07 may	0,81	6,60	55	6,78
	1,61	6,57	22	1,95
	2,42	6,59	18	0,92
	3,22	6,58	12	0,85
Ensaio 3. 07 may	0,81	8,70	55	6,12
	1,61	8,42	55	7,02
	2,42	8,65	50	5,85
	3,22	8,66	45	4,82
Ensaio 4. 07 may	0,81	9,43	55	5,70
	1,61	9,37	55	5,61
	2,42	9,40	55	6,59
	3,22	9,47	50	6,05

Ensaio 5. 07 may	0,81	7,35	55	6,98
	1,61	7,39	50	5,43
	2,42	7,39	18	1,68
	3,22	7,37	12	0,75
Ensaio 1. 12 may	0,8	5,07	50	4,11
	1,6	5,12	50	4,22
	2,4	5,08	50	4,86
	3,2	5,08	40	6,01
Ensaio 2. 12 may	0,8	6,15	60	8,12
	1,6	6,17	18	1,45
	2,4	6,16	12	1,04
	3,2	6,14	12	1,37
Ensaio 3. 12 may	0,8	7,18	55	6,66
	1,6	7,18	55	6,02
	2,4	7,18	15	1,02
	3,2	7,18	12	1,49
Ensaio 4. 12 may	0,8	8,28	60	8,06
	1,6	8,30	55	6,26
	2,4	8,17	35	4,81
	3,2	8,21	15	0,90
Ensaio 5. 12 may	0,8	9,05	55	5,00
	1,6	9,08	55	5,16
	2,4	8,94	50	4,64
	3,2	9,07	25	1,47
Ensaio 1. 14 may	0,81	6,99	60	8,15
	1,61	6,99	55	7,13
	2,42	6,99	22	2,34
	3,22	6,99	15	0,72
Ensaio 2. 14 may	0,81	4,85	60	7,06
	1,61	5,18	55	7,05
	2,42	5,17	55	6,45
	3,22	5,10	55	6,60
Ensaio 3. 14 may	0,81	6,18	55	6,26
	1,61	6,19	20	1,38
	2,42	6,18	12	0,80
	3,22	6,20	12	1,20
Ensaio 4. 14 may	0,81	8,17	60	7,46
	1,61	8,33	60	8,21
	2,42	8,04	30	3,02
	3,22	8,21	15	0,91
Ensaio 5. 14 may	0,81	9,12	60	5,56
	1,61	9,04	60	6,90
	2,42	9,05	55	5,72
	3,22	9,12	35	3,82
Ensaio 1. 18 may	0,81	5,53	55	6,56
	1,61	5,54	45	5,53
	2,42	5,52	45	4,18
	3,22	5,47	45	4,40

Ensaio 2. 18 may	0,81	6,58	55	7,06
	1,61	6,59	35	3,13
	2,42	6,56	18	1,13
	3,22	6,58	15	1,43
Ensaio 3. 18 may	0,81	7,53	55	6,80
	1,61	7,57	55	7,24
	2,42	7,53	25	2,32
	3,22	7,61	15	0,79
Ensaio 4. 18 may	0,81	9,40	55	6,47
	1,61	9,43	55	6,97
	2,42	9,41	55	7,30
	3,22	9,45	55	6,77
Ensaio 5. 18 may	0,81	8,66	55	7,36
	1,61	8,41	55	7,89
	2,42	8,53	30	3,07
	3,22	8,63	20	1,00

Ano: 2009

Anexo C: Resultados dos ensaios para avaliação da remoção usando cloreto férrico como coagulante (jarteste)

DÍA 1 – 5 de Agosto de 2009

Tabela C 1. Características água de estudo dos ensaios de remoção com cloreto férrico: dia 1

pH	7,28	
Alcalinidade	22,54	mg/L de CaCO ₃
Ferro ferroso	0,09	mg/L
Manganês manganoso	0,069	mg/L
Sulfeto de hidrôgenio	0,02	mg/L
Cor aparente	35	uC
Cor verdadeira	20	uC
Turbidez	3,52	uT

Tabela C 2. Resultados ensaios de remoção com cloreto férrico como coagulante: dia 1

ENSAIO 1										
Dosagem ótima				Composto	Concentração		Remoção (%)	Filtrado		
pH (1)	pH (2)	pH (3)	Dose mg/L		mg/L			Turbidez final (uT)	Cor aparente (uC)	Cor verdadeira (uC)
					Inicial (4)	Após (5)				
3,81	5,89	3,26	40	Mn ⁺²	0,22	0,199	10	1,52	15	12
				Fe ²	0,48	0,25	48			
				H ₂ S	0,02	0,01	50			
3,81	7,1	3,38	60	Mn ⁺²	0,244	0,24	2	0,61	15	10
				Fe ²	0,48	0,26	46			
				H ₂ S	0,02	0,00	100			
3,87	8,17	6,38	60	Mn ⁺²	0,219	0,183	16	0,909	18	10
				Fe ²	0,48	0,05	90			
				H ₂ S	0,02	0,00	100			
ENSAIO 2										
Dosagem ótima				Composto	Concentração		Remoção (%)	Filtrado		
pH (1)	pH (2)	pH (3)	Dose mg/L		mg/L			Turbidez final (uT)	Cor aparente (uC)	Cor verdadeira (uC)
					Inicial (4)	Após (5)				
3,05	6,08	3,38	40	Mn ⁺²	0,616	0,565	8	1,4	15	10
				Fe ²	0,83	0,20	76			
				H ₂ S	0,04	0,00	100			
3,04	7,09	5,94	60	Mn ⁺²	0,616	0,567	8	1,3	15	10
				Fe ²	0,83	0,04	95			
				H ₂ S	0,04	0,00	100			

3,05	8,14	5,13	60	Mn ⁺²	0,616	0,574	7	1,52	18	10
				Fe ²	0,83	0,1	88			
				H ₂ S	0,04	0,00	100			
ENSAIO 3										
Dosagem ótima				Composto	Concentração			Filtrado		
pH (1)	pH (2)	pH (3)	Dose mg/L		mg/L			Turbidez final (uT)	Cor aparente (uC)	Cor verdadeira (uC)
					Inicial (4)	Após (5)	Remoção (%)			
2,82	6,13	3,99	40	Mn ⁺²	1,00	0,925	8	1,38	15	10
				Fe ²	1,11	0,31	72			
				H ₂ S	0,05	0,00	100			
2,83	7,28	5,31	60	Mn ⁺²	1,00	0,89	11	2,07	18	12
				Fe ²	1,11	0,09	92			
				H ₂ S	0,05	0,00	100			
2,83	8,29	6,24	60	Mn ⁺²	1,00	0,871	13	2,55	20	12
				Fe ²	1,11	0,24	78			
				H ₂ S	0,05	0,00	100			

- 1 Após a contaminação com sulfeto de hidrogênio, sulfato manganoso e sulfato ferroso
- 2 Após usar HCL ou NaOH para alterar o pH
- 3 Após o tratamento de coagulação, floculação e filtração
- 4 Concentração inicial da água de estudo contaminada
- 5 Concentração final depois do tratamento de clarificação físico-química

DIA 2 – 12 de Agosto de 2009

Tabela C 3. Características água de estudo dos ensaios de remoção com cloreto férrico: dia 2

pH	7,28	
Alcalinidade	21,56	mg/L de CaCO ₃
Ferro ferroso	0,19	mg/L
Manganês manganoso	0,023	mg/L
Sulfeto de hidrogênio	0	mg/L
Cor aparente	55	uC
Cor verdadeira	25	uC
Turbidez	12,4	uT

Tabela C 4. Resultados ensaios de remoção com cloreto férrico como coagulante: dia 2

ENSAIO 1										
Dosagem ótima				Composto	Concentração		Remoção (%)	Filtrado		
pH (1)	pH (2)	pH (3)	Dose mg/L		mg/L			Turbidez final (uT)	Cor aparente (uC)	Cor verdadeira (uC)
					Inicial (4)	Após (5)				
4,02	5,95	3,68	40	Mn ⁺²	0,304	0,305	0	5,02	22	7
				Fe ²	0,4	0,34	15			
				H ₂ S	0,06	0,00	100			
4,2	7,02	5,25	60	Mn ⁺²	0,30	0,263	12	1,26	15	5
				Fe ²	0,4	0,31	23			
				H ₂ S	0,06	0,00	100			
4,03	8,19	6,35	60	Mn ⁺²	0,30	0,277	8	0,97	5	5
				Fe ²	0,4	0,33	18			
				H ₂ S	0,06	0,00	100			
ENSAIO 2										
Dosagem ótima				Composto	Concentração		Remoção (%)	Filtrado		
pH (1)	pH (2)	pH (3)	Dose mg/L		mg/L			Turbidez final (uT)	Cor aparente (uC)	Cor verdadeira (uC)
					Inicial (4)	Após (5)				
2,99	5,99	4,04	40	Mn ⁺²	0,678	0,65	4	4,03	22	7
				Fe ²	0,92	0,41	55			
				H ₂ S	0,12	0,00	100			
2,95	6,93	5,57	60	Mn ⁺²	0,678	0,655	3	0,938	15	5
				Fe ²	0,92	0,56	39			
				H ₂ S	0,12	0,00	100			
3,44	8,26	6,31	60	Mn ⁺²	0,678	0,623	8	1,07	5	5
				Fe ²	0,92	0,42	54			
				H ₂ S	0,12	0,00	100			

ENSAIO 3										
Dosagem ótima				Composto	Concentração			Filtrado		
pH (1)	pH (2)	pH (3)	Dose mg/L		mg/L			Turbidez final (uT)	Cor aparente (uC)	Cor verdadeira (uC)
					Inicial (4)	Após (5)	Remoção (%)			
2,72	6,24	4,4	40	Mn ⁺²	0,925	0,836	10	2,91	22	7
				Fe ²	1,478	0,22	85			
				H ₂ S	0,3	0,00	100			
2,75	6,98	5,53	60	Mn ⁺²	0,925	0,901	3	2,2	18	5
				Fe ²	1,478	0,42	72			
				H ₂ S	0,3	0,00	100			
2,9	8,14	6,29	60	Mn ⁺²	0,925	0,918	1	1,76	18	5
				Fe ²	1,478	0,06	96			
				H ₂ S	0,3	0,00	100			

- 1 Após a contaminação com sulfeto de hidrogênio, sulfato manganoso e sulfato ferroso
- 2 Após usar HCL ou NaOH para alterar o pH
- 3 Após o tratamento de coagulação, floculação e filtração
- 4 Concentração inicial após a contaminação da água de estudo
- 5 Concentração final depois do tratamento de clarificação

Anexo D: Resultados dos ensaios no teste de oxidação usando o permanganato de potássio como oxidante e o cloreto férrico como coagulante

Tabela D 1. Características água bruta de estudo ensaios de oxidação

Dia 1 ou 2	DIA 1		DIA 2	
	24 de Agosto	26 de Agosto	31 de Agosto	2 de Setembro
Data				
Concentração:alta ou baixa	BAIXA	ALTA	BAIXA	ALTA
T° água (°C)	19	19	22,3	19,7
T° ar (°C)	23	23	24	24
Cor (uC) Aparente	55	55	55	50
Cor (uC) Real	30	30	30	30
pH	7,32	7,39	7,23	7,04
Turbidez (uT)	8,61	6,95	4,65	4,62
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	18,62	17,64	18,62	16,66
Sulfeto de Hidrogênio (mg/L)	0,00	0,00	0,00	0,00
Ferro ferroso (mg/L)	0,12	0,1	0,07	0,05
Manganês manganoso (mg/L)	0,037	0,038	0,041	0,036

Tabela D 2. Resultados ensaios de oxidação Dia 1 a pH 7. Datas: concentrações baixas 24 de agosto; concentrações altas 26 de agosto

Dosage m KMnO ₄ mgL ⁻¹	Rel. Esteq	pH inicial	pH final	Cor verda deira (uC)	Cor ap (uC)	Turbi dez NTU	Ferro Ferroso mgL ⁻¹		Manganês Manganoso mgL ⁻¹		Sulfeto Hidrogênio mgL ⁻¹	
							Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
1,3	0,5	7,28	5,94	12	22	1,31	0,49	0,09	0,678	0,585	0,09	0,01
2,2	1	7,05	5,31	12	30	2,13	0,49	0,06	0,678	0,262	0,09	0,01
3,0	1,5	6,95	4,36	12	40	2,43	0,49	0,04	0,678	0,319	0,09	0,01
1,9	0,5	6,91	4,55	16	25	1,51	0,90	0,08	1,100	0,543	0,10	0,00
3,4	1	7,3	3,55	12	25	1,04	0,90	0,05	1,100	0,222	0,10	0,00
4,8	1,5	7,33	4,16	10	70	7,02	0,90	0,11	1,100	0,762	0,10	0,00

Tabela D 3. Resultados ensaios de oxidação Dia 2 a pH 7. Datas: concentrações baixas 31 de agosto; concentrações altas 2 de setembro.

Dosage m KMnO ₄ mgL ⁻¹	Rel. Esteq	pH inicial	pH final	Cor verda deira (uC)	Cor ap (uC)	Turbi dez NTU	Ferro Ferroso mgL ⁻¹		Manganês Manganoso mgL ⁻¹		Sulfeto Hidrogênio mgL ⁻¹	
							Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
1,4	0,5	7,23	5,91	12	25	1,1	0,65	0,03	0,675	0,435	0,06	0,01
2,3	1	7,23	5,77	12	30	1,51	0,65	0,03	0,675	0,128	0,06	0,00
3,3	1,5	7,23	3,62	12	25	0,724	0,65	0,03	0,675	0,081	0,06	0,01
2,1	0,5	7,3	4,96	12	25	1,78	1,28	0,08	1,150	0,490	0,09	0,00
3,8	1	7,3	3,48	10	25	0,91	1,28	0,06	1,150	0,160	0,09	0,00
5,5	1,5	7,3	3,5	12	55	2,13	1,28	0,10	1,150	0,378	0,09	0,00

Tabela D 4. Resultados ensaios de oxidação Dia 1a pH 8. Dados: concentrações baixas 24 de agosto; concentrações altas 26 de agosto

Dosagem m KMnO ₄ mgL ⁻¹	Rel. Esteq	pH inicial	pH final	Cor verda deira (uC)	Cor ap (uC)	Turbi dez NTU	Ferro Ferroso mgL ⁻¹		Manganês Manganoso mgL ⁻¹		Sulfeto Hidrogênio mgL ⁻¹	
							Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
1,3	0,5	8,09	6,09	12	20	1,2	0,42	0,04	0,707	0,256	0,11	0,00
2,2	1	8,09	6,24	12	22	1,42	0,42	0,05	0,707	0,126	0,11	0,00
3,0	1,5	7,96	5,97	12	35	1,69	0,42	0,03	0,707	0,147	0,11	0,00
2,0	0,5	7,97	5,84	12	27	1,6	1,22	0,12	1,100	0,609	0,11	0,00
3,7	1	8,27	5,88	10	27	1,66	1,22	0,05	1,100	0,116	0,11	0,00
5,3	1,5	8,23	5,55	*	**	1,98	1,22	0,04	1,100	0,282	0,11	0,00

*, ** Valor de cor que não foram lidos por apresentar um coloração rósea pela presença de permanganato residual na amostra após a filtragem.

Tabela D 5. Resultados ensaios de oxidação Dia 2 a pH 8. Dados: concentrações baixas 31 de agosto; concentrações altas 2 de setembro.

Dosagem m KMnO ₄ mgL ⁻¹	Rel. Esteq	pH inicial	pH final	Cor verda deira (uC)	Cor ap (uC)	Turbi dez NTU	Ferro Ferroso mgL ⁻¹		Manganês Manganoso mgL ⁻¹		Sulfeto Hidrogênio mgL ⁻¹	
							Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
1,2	0,5	8,21	6,54	15	25	1,23	0,47	0,05	0,644	0,239	0,06	0,00
2,1	1	8,21	6,36	12	25	1,14	0,47	0,03	0,644	0,060	0,06	0,00
2,9	1,5	8,21	4,27	12	30	1,53	0,47	0,04	0,64	0,076	0,06	0,00
2,1	0,5	8,3	6,3	12	30	1,76	1,18	0,04	1,150	0,468	0,10	0,00
3,7	1	8,3	6,2	12	45	2,28	1,18	0,00	1,150	0,123	0,10	0,00
5,4	1,5	8,3	6,2	**	**	3,13	1,18	0,07	1,150	0,364	0,10	0,00

*, ** Valor de cor que não foram lidos por apresentar um coloração rósea pela presença de permanganato residual na amostra após a filtragem.

Tabela D 6. Geral – Remoção dos compostos dependendo da concentração inicial - %

	Ferro Ferroso	Manganês manganoso	Sulfeto de hidrogênio
baixa	91,05	66,63	94,44
alta	94,00	66,43	100,00

Tabela D 7. Remoção dos compostos dependendo da concentração inicial : pH 7

	Ferro Ferroso (%)	Manganês manganoso (%)	Sulfeto de hidrogênio (%)
GERAL	91,78	58,70	94,44
BAIXA	91,13	55,44	88,89
ALTA	92,43	61,97	100,00

Tabela D 8. Remoção dos compostos dependendo da concentração inicial : pH 8

	Ferro Ferroso (%)	Manganês manganoso (%)	Sulfeto de hidrogenio (%)
GERAL	93,2	74,36	100,00
BAIXA	90,98	77,82	100,00
ALTA	95,58	70,90	100,00

Tabela D 9. Remoção dos compostos dependendo da concentração inicial : relação estequiometrica 0,5 vezes

	Ferro Ferroso (%)	Manganês manganoso (%)	Sulfeto de hidrogenio (%)
GERAL	90,98	48,49	96,53
BAIXA	89,06	43,99	93,06
ALTA	92,91	52,99	100,00

Tabela D 10. Remoção dos compostos dependendo da concentração inicial : relação estequiometrica 1,0 vezes

	Ferro Ferroso (%)	Manganês manganoso (%)	Sulfeto de hidrogênio (%)
GERAL	93,81	82,49	98,61
BAIXA	91,21	78,81	97,22
ALTA	96,41	86,17	100,00

Tabela D 11. Remoção dos compostos dependendo da concentração inicial : relação estequiometrica 1,5 vezes

	Ferro Ferroso (%)	Manganês manganoso (%)	Sulfeto de hidrogênio (%)
GERAL	92,79	68,62	96,53
BAIXA	92,89	77,09	93,06
ALTA	92,69	60,14	100,00

Anexo E: Resultados dos ensaios na primeira etapa usando água bruta no sistema de desorção e no sistema de nanofiltração em membrana

Tabela E 1. Características água de estudo usada nos testes da primeira etapa

Data	Col. ¹	Vazão	pH	Cond.	T° ar	T° água	S ²⁻	Turb	Cor ap.	Cor verdadeira	Fe ²⁺	Mn ²⁺	O.D.
		L/min		µs/cm	°C	°C	mgL ⁻¹	NTU	uC	uC	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹
8/jun	1	4	7,11	203,1	17	12,0	0,03	3,02	45	35	0,78	0,14	5,54
8/jun	2	4	7,07	210,1	20	17,0	0,01	3,21	45	35	0,98	0,04	6,04
9/jun	1	4	7,02	211,0	13	15,3	0,02	2,09	45	30	0,98	0,14	6,44
9/jun	2	4	7,07	211,9	13	15,5	0,01	1,94	45	30	0,90	0,13	6,10
15/jun	1	4	7,01	203,0	18	16,5	0,00	1,56	30	20	0,65	0,07	4,47
15/jun	2	4	6,97	210,9	21	17,4	0,01	1,63	30	20	0,78	0,14	3,62
17/jun	1	4	6,95	215,0	11	13,7	0,01	1,66	30	22	0,78	0,20	5,39
17/jun	2	4	7,06	218,1	14	15,0	0,01	1,66	27	22	0,90	0,13	4,70
18/jun	1	4	7,03	210,5	17	16,5	0,00	1,3	27	20	0,78	0,04	6,17
18/jun	2	4	7,04	214,6	20	17,5	0,00	1,23	27	20	0,61	0,05	4,93
22/jun	1	4	7,11	215,3	17	16,5	0,00	1,13	25	20	0,82	0,04	5,66
22/jun	2	4	7,1	217,6	21	18,0	0,00	1,05	25	20	0,61	0,04	4,73

¹ Coleta 1 corresponde à amostra pontual coletada uma hora depois de ter ligado os protótipos. A coleta 2 corresponde à amostra coletada 4 horas depois.

Tabela E 2. Resultados ensaios de desorção na primeira etapa

Data	Coleta ¹	Vazão	pH	Cond.	T° ar	T° água	S ²⁻	Turb	Cor ap.	Cor verdadeira	Fe ²⁺	Mn ²⁺	O.D.
		L/min		µs/cm	°C	°C	mgL ⁻¹	NTU	uC	uC	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹ O ₂
8/jun	1	4	8,03	208,4	17	18,0	0,02	3,19	40	30	0,98	0,18	8,48
8/jun	2	4	8,03	209,1	20	17,5	0,01	3,18	40	30	0,82	0,09	9,06
9/jun	1	4	7,99	212,6	13	16,0	0,01	2,21	35	25	0,98	0,11	9,27
9/jun	2	4	8,04	216,4	13	16,3	0,00	3,06	40	25	0,78	0,11	9,46
15/jun	1	4	8,05	207,9	18	17,0	0,00	1,53	25	18	0,53	0,05	9,2
15/jun	2	4	7,99	211,2	21	19,0	0,00	1,68	25	18	0,53	0,09	9,48
17/jun	1	4	8,05	221,0	11	15,1	0,00	1,7	25	18	0,69	0,18	9,87
17/jun	2	4	8,07	213,6	14	15,5	0,00	1,66	25	18	0,90	0,14	10,24
18/jun	1	4	8,05	214,4	17	16,5	0,00	1,33	25	20	0,82	0,05	9,62
18/jun	2	4	8,09	210,1	20	18,0	0,00	1,34	25	20	0,45	0,04	9,23
22/jun	1	4	8,06	215,3	17	17,5	0,00	1,24	25	20	0,78	0,05	9,8
22/jun	2	4	8,08	213,3	21	18,0	0,00	1,07	25	20	0,33	0,09	9,36

¹ Coleta 1 corresponde à amostra pontual coletada uma hora depois de ter ligado os protótipos. A coleta 2 corresponde à amostra coletada 4 horas depois.

Tabela E 3. Resultados ensaios de nanofiltração em membrana na primeira etapa

Data	Coleta ¹	Vazão	pH	Cond.	T° ar	T° água	S ²⁻	Turb	Cor ap.	Cor verdade	Fe ²⁺	Mn ²⁺
		L/min		µs/cm	°C	°C	mgL ⁻¹	NTU	uC	uC	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹
8/jun	1	4	6,79	113,4	17	19	0,02	0,478	3	3	0,33	0,14
8/jun	2	4	6,83	131,8	20	19,5	0	0,333	3	3	0,29	0,04
9/jun	1	4	6,84	129,3	13	18,1	0	0,075	5	5	0,24	0,00
9/jun	2	4	6,85	132,6	13	18	0	0,092	7	7	0,41	0,00
15/jun	1	4	6,69	111,5	18	18	0	0,07	0	0	0,08	0,04
15/jun	2	4	6,64	118,4	21	19,7	0	0,16	0	0	0,12	0,00
17/jun	1	4	6,69	116,7	11	16,1	0	0,088	0	0	0,08	0,04
17/jun	2	4	6,71	117,9	14	16,5	0	0,069	0	0	0,29	0,00
18/jun	1	4	6,73	116,8	17	17	0	0,107	0	0	0,12	0,00
18/jun	2	4	6,72	117,2	20	20	0	0,091	0	0	0,16	0,00
22/jun	1	4	6,78	121,2	17	16	0	0,064	0	0	0,08	0,00
22/jun	2	4	6,76	120,7	21	20	0	0,081	0	0	0,12	0,00

¹ Coleta 1 corresponde à amostra pontual coletada uma hora depois de ter ligado os protótipos. A coleta 2 corresponde à amostra coletada 4 horas depois.

Pelo teste F há evidência de diferença significativa entre a interação coleta e tratamento a um nível de significância de 5% (valor-p 0,013).

RESULTADOS TESTE F

Tabela E 4. Resultados teste F da variável ferro dos ensaios da primeira etapa

Tests of Between-Subjects Effects					
Dependent Variable: ferro					
Source	Type III Sum of	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	26870.183(a)	3	8956.728	46.907	.000
Intercept	46208.808	1	46208.808	241.996	.000
Coleta	263.632	1	263.632	1.381	.254
Tratamentos físicos	25172.908	1	25172.908	131.831	.000
Coleta * Tratamentos físicos	1433.643	1	1433.643	7.508	.013
Error	3818.966	20	190.948		
Total	76897.956	24			
Corrected Total	30689.149	23			

a R Squared = .876 (Adjusted R Squared = .857)

Anexo F: Resultados dos ensaios na segunda etapa usando água de estudo adicionando sais de ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio no sistema de dessorção com ar em torre e no sistema de nanofiltração com membrana

O Anexo F mostra em detalhe os resultados da segunda etapa, as características diárias da água de estudo e os resultados obtidos para cada dia de coleta.

Tabela F 1. Características água de estudo usada nos ensaios de dessorção e nanofiltração na segunda etapa

Data	pH	O.D.	Cond.	T° água	S ²⁻	Turb	Cor ap.	Cor verdad	Fe ²⁺	Mn ²⁺
		mgL ⁻¹ O ₂	µs/cm	°C	mgL ⁻¹	NTU	uC	uC	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹
29/out	7,5	9,2	150,0	27,8	0,02	8,6	55	12	0,23	1,6
31/out	7,6	9,4	194,1	27,0	0,02	9,7	70	30	0,45	2,1
03/nov	7,6	6,0	149,0	23,7	0,01	7,6	60	50	0,10	1,6
09/nov	7,5	5,9	152,0	22,4	0,03	13,7	70	25	0,21	2,01
11/nov	7,4	6,1	147,4	22,5	0,00	10,3	70	45	0,15	0,9
7/dez	8,0	7,2	136,5	23,0	0,02	8,0	70	52	0,14	1,60
8/dez	7,9	7,3	136,6	22,5	0,02	8,4	70	55	0,14	0,60
9/dez	7,8	7,5	139,4	23,8	0,02	8,9	70	52	0,14	1,50
14/dez	7,8	6,6	138,7	22,9	0,02	8,4	70	55	0,14	1,10
9/fev	8,0	6,1	150,7	25,6	0,02	4,1	60	45	0,11	1,50
16/nov	7,7	6,0	142,7	23,0	0,02	9,2	60	40	0,20	1,00
18/nov	7,5	6,0	145,1	23,5	0,02	11,1	70	50	0,19	1,00
20/nov	7,0	5,7	150,6	23,0	0,02	11,3	70	50	0,19	1,00
23/nov	7,5	6,0	139,9	25,0	0,02	12,8	70	50	0,26	1,00
24/nov	7,5	6,5	139,0	24,7	0,01	13,7	70	55	0,21	1,10
25/nov	7,6	6,4	139,9	25,4	0,01	14,4	70	55	0,32	1,60
30/nov	7,7	6,2	137,4	24,5	0,02	11,5	70	55	0,16	0,80
1/dez	7,8	7,4	137,0	25,0	0,02	10,7	70	55	0,17	1,00
2/dez	7,8	7,6	134,9	26,5	0,02	10,0	70	55	0,14	1,10
4/dez	7,3	7,0	145,3	26,0	0,02	10,1	70	50	0,22	1,60

Ano 2009

Tabela F 2. Resultados ensaios de dessorção na segunda etapa

Data	Vazão	pH	O.D.	Cond.	T° água	S ²⁻	Turb	Cor ap.	Cor verdad	Fe ²⁺	Mn ²⁺
	L/min		mgL ⁻¹ O ₂								
29/out	4	7,2	8,0	149,0	22,9	0,03	9,2	55	12	0,15	1,6
31/out	4	8,0	9,4	147,6	23,0	0,02	10,5	70	25	0,16	2,1
03/nov	4	8,0	7,0	156,6	23,7	0,02	8,5	60	35	0,07	1,6
09/nov	4	8,1	8,5	150,7	22,4	0,03	13,7	65	25	0,17	1,8
11/nov	4	8,2	8,5	152,6	22,5	0,00	10,0	65	40	0,12	0,6
7/dez	4	8,5	8,5	138,6	24,2	0,01	10,0	70	52	0,14	1,60
8/dez	4	8,4	8,6	135,1	23,3	0,01	8,1	70	55	0,12	0,60
9/dez	4	8,1	8,7	139,6	23,8	0,01	9,3	70	52	0,06	1,50
14/dez	4	8,4	8,5	137,6	22,9	0,01	7,7	70	55	0,10	0,90
9/fev	4	8,7	7,4	150,8	25,6	0,00	3,5	55	45	0,07	1,3
16/nov	6	8,08	8,04	145,7	22,8	0,01	9,04	55	30	0,10	0,90
18/nov	6	8,15	8,20	212,7	23,6	0,02	11,5	70	50	0,15	1,00
20/nov	6	8,21	8,45	147,1	24,0	0,01	11,3	70	50	0,13	1,00
23/nov	6	8,20	8,09	138,0	25,2	0,02	12,8	70	50	0,12	0,90
24/nov	6	8,16	8,34	139,7	25,6	0,01	13,3	70	55	0,14	1,10
25/nov	6	8,16	8,13	138,2	26,0	0,01	13,8	70	55	0,17	0,90
30/nov	6	7,98	7,98	136,5	26,1	0,01	10,7	70	55	0,14	0,80
1/dez	6	8,31	8,11	137,4	26,2	0,01	10,7	70	55	0,13	1,00
2/dez	6	8,43	8,17	134,6	26,8	0,01	10	70	55	0,13	1,10
4/dez	6	8,24	8,68	147,1	23,4	0,01	11	70	50	0,23	1,60

Ano 2009

Tabela F 3. Resultados ensaios de nanofiltração em membranas na segunda etapa

Data	Vazão	pH	O.D. ²	Cond.	T° água	S ²⁻	Turb	Cor ap.	Cor verdad	Fe ²⁺	Mn ²⁺
	L/min		mgL ⁻¹								
29/out	4	6,56	9,05	79,0	27,8	0	0,119	0	0	0,00	0,09
31/out	4	6,53	9,03	74,7	23,1	0	0,176	0	0	0,00	0,12
03/nov	4	6,90	6,03	125,4	23,7	0	0,116	0	0	0,00	0,16
09/nov	4	7,27	5,52	69,6	22,2	0	0,129	0	0	0,02	0,08
11/nov	4	7,09	5,52	97,5	24,1	0	0,123	0	0	0,01	0,12
7/dez	4	7,43	6,30	80,0	25,3	0	0,105	0	0	0,02	0,20
8/dez	4	7,10	6,38	84,3	24,9	0	0,096	2	0	0,05	0,04
9/dez	4	7,54	6,29	83,0	24,2	0	0,111	0	0	0,01	0,09
14/dez	4	7,65	2,09	91,6	25,8	0	0,903	7	5	0,04	0,27
9/fev	4	7,68	2,77	86,3	24,5	0	0,122	2	2	0,02	0,20
16/nov	2	7,14	5,80	133,3	21,8	0	0,127	0,00	0,00	0,00	0,04
18/nov	2	6,85	5,20	94,4	26,5	0	0,159	0,00	0,00	0,02	0,03
20/nov	2	6,80	5,27	91,2	25,4	0	0,102	0,00	0,00	0,02	0,03
23/nov	2	7,31	5,61	84,0	28,0	0,00	0,106	0,00	0,00	0,01	0,03
24/nov	2	6,95	5,73	89,7	28,2	0,00	0,120	0,00	0,00	0,05	0,00
25/nov	2	7,35	5,45	83,1	28,9	0,00	0,102	0,00	0,00	0,02	0,09
30/nov	2	7,27	5,04	86,2	28,6	0,00	0,100	0,00	0,00	0,04	0,06

Data	Vazão	pH	O.D. ²	Cond.	T° água	S ²⁻	Turb	Cor ap.	Cor verdad	Fe ²⁺	Mn ²⁺
	L/min		mgL ⁻¹	µs/cm	°C	mgL ⁻¹	NTU	uC	uC	mgL ⁻¹	mgL ⁻¹
1/dez	2	7,51	6,36	84,2	28,3	0,00	0,083	0,00	0,00	0,05	0,04
2/dez	2	7,56	6,57	87,2	29,9	0,00	0,11	0,00	0,00	0,01	0,08
4/dez	2	6,99	6,30	94,1	27,0	0,00	0,10	0,00	0,00	0,01	0,10

Ano 2009

RESULTADOS TESTE F

Tabela F 4. Resultados teste F da variável ferro : ensaios da segunda etapa

Pruebas de los efectos inter-sujetos				
Variable dependiente:Ferro				
Origen	Suma de cuadrados tipo I	gl	Media cuadrática	F
Modelo corregido	3,414E6	3	1138131,092	47,058
Intersección	1,365E7	1	1,365E7	564,491
Tratamiento	3411144,025	1	3411144,025	141,038
Taxa	3249,250	2	1624,625	,067
Tratamiento * Taxa	,000	0	.	.
Error	870693,700	36	24185,936	
Total	1,794E7	40		
Total corregida	4285086,975	39		
a. R cuadrado = ,797 (R cuadrado corregida = ,780)				