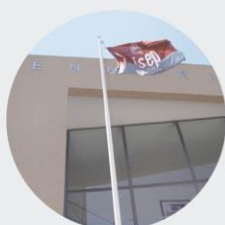




Desenvolvimento de experiências para protótipos de equipamentos didáticos no âmbito do tratamento de águas

FERNANDA TOLEDO CUNHA

julho de 2023



Desenvolvimento de experiências para protótipos de equipamentos didáticos no âmbito do tratamento de águas

FERNANDA TOLEDO CUNHA

Junho de 2023

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

DISSERTAÇÃO
MESTRADO EM ENERGIAS SUSTENTÁVEIS

Desenvolvimento de experiências para protótipos
de equipamentos didáticos no âmbito do
tratamento de águas

Fernanda Toledo Cunha



POLITÉCNICO DO PORTO

Junho 2023

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

DISSERTAÇÃO
MESTRADO EM ENERGIAS SUSTENTÁVEIS (MES)

Desenvolvimento de experiências para protótipos
de equipamentos didáticos no âmbito do
tratamento de águas

Nome do autor: Fernanda Toledo Cunha

Número de estudante: 1190018

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto
para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de
Mestre em Energias Sustentáveis.

Orientador:

Doutor António Vega y de la Fuente

Junho 2023

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço pelo acolhimento da equipa do Centro de Estudos de Águas (CEA) neste projeto, em especial as engenheiras Rosária Santos e Marta Pinto, por todo o conhecimento, apoio e tempo disponibilizados ao longo dos últimos meses. Também não poderia deixar de agradecer a engenheira Joana Silva por todo o apoio e suporte no laboratório do CEA.

Agradeço igualmente ao Doutor António Vega pela disponibilidade e interesse com que me orienta na execução desta dissertação, e por todo o apoio prestado durante o desenvolvimento desta tese.

Agradeço à GSFAN – Indústria, Unipessoal, Lda pela oportunidade de participar do projeto ARK-CEA-1, o que permitiu aumentar os meus conhecimentos, especialmente na área do tratamento da água.

Agradeço aos docentes do ISEP que, ao longo do meu percurso académico, me transmitiram conhecimentos e ferramentas que permitiram participar deste projeto.

Ao meu marido e aos meus pais um enorme agradecimento por todos os sacrifícios que fizeram por mim, pelo apoio e motivação nos momentos mais difíceis desta longa trajetória, e por todas as comemorações nos momentos alegres.

Agradeço a toda a minha família que mesmo do outro lado do oceano sempre estiveram torcendo pelo meu sucesso, e aos meus amigos que me acompanharam ao longo destes anos pela amizade, apoio e descontração proporcionados. Em especial um agradecimento a minha amiga Thífany que participou de cada momento desde o início do meu percurso académico até aqui, pelo apoio de sempre e amizade incondicional.

Fernanda Toledo Cunha

RESUMO

Palavras Chave

Plataforma de Ensino; Procedimentos Experimentais; Protótipos; Tratamento da Água.

A escassez de água potável tende a aumentar até 2050 devido à procura do setor industrial e doméstico das economias emergentes, e devido ao aumento da população mundial. Neste contexto, é de extrema importância o tratamento das águas nas Estações de Tratamento de Águas e de Águas Residuais. Estas estações possuem diversos operadores que, de forma autónoma e com base nas normas de segurança, higiene e proteção do ambiente, bem como nos procedimentos técnicos, operam, regulam e fazem a manutenção das mesmas. No âmbito do projeto ARK-CEA-1, esta dissertação teve como principais objetivos colaborar no desenvolvimento de protótipos de equipamentos para o ensino do tratamento da água a estes operadores e desenvolver experiências para serem utilizadas nestes equipamentos. Os protótipos serão comercializados mundialmente e irão ser criados pela GSFAN – Indústria, Unipessoal e Lda. Para que o ensino tenha o carácter mais real possível, será desenvolvida pela GSFAN uma plataforma inovadora e tecnológica de ensino, que permitirá oferecer experiências imersivas e interativas de estudo. Com base em pesquisas bibliográficas foram elaborados manuais teóricos das principais etapas do tratamento físico-químico da água que irão servir para alimentar esta plataforma interativa e como apoio às experiências desenvolvidas. Foram elaboradas experiências de remoção do fósforo e do zinco através da precipitação química, remoção do ferro e do manganês através da oxidação química e o tratamento de um efluente industrial têxtil através dos processos de coagulação-floculação. Com estas experiências os formandos serão capazes, ao fim da formação, de ter aprendido de forma prática o que ocorre nas principais etapas no tratamento da água.

ABSTRACT

Keywords

Experimental Procedures; Prototypes; Teaching Platform; Water Treatment

The lack of drinking water tends to increase until 2050 due to the increase in the world population and the demand from the industrial and domestic sectors of emerging economies. In this global context it is extremely important to treat water in water treatment plants. These facilities have operators who autonomously operate, regulate and maintain them, based on technical procedures, safety, hygiene and environmental protection standards. This master thesis was carried out within ARK-CEA-1 project and its main goals were to collaborate in the development of equipment prototypes to teach how water treatment works to these operators and to develop experiments to be used in the prototypes. The prototypes will be sold worldwide and will be created by GSFAN – Indústria, Unipessoal e Lda. It will be developed by GSFAN an innovative and technological teaching platform, which will allow to offer an immersive and interactive study experience. Based on bibliographic research, theoretical manuals of the main stages of the physical-chemical treatment of water were developed and will serve to feed this platform and as a support to the experimental procedures created. Experiments of removal of phosphorus and zinc through the chemical precipitation, removal of iron and manganese through chemical oxidation and treatment of a textile industrial effluent through of coagulation-flocculation processes were elaborated. With these experiments the trainees will be able, at the end of the training, to learn about the main stages of water treatment.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	1
RESUMO	iii
ABSTRACT.....	v
ÍNDICE GERAL	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS	xviii
CAPÍTULO 1.....	1
1 - Introdução.....	1
1.1 - Enquadramento do tema	1
1.2 - Objetivos da dissertação.....	3
1.3 - Estrutura da dissertação	3
CAPÍTULO 2.....	4
2 - Revisão bibliográfica.....	4
2.1 - A água e suas propriedades físicas	4
2.2 - A importância da água e suas classificações.....	6
2.3 - Parâmetros Físico-Químicos de Qualidade da Água	7
2.3.1 Parâmetros Físicos.....	7
2.3.1.1 Cor	7
2.3.1.2 Sólidos.....	8
2.3.1.3 Condutividade.....	9

2.1.3.4 Turvação	9
2.1.3.5 Temperatura.....	10
2.1.4 Parâmetros Químicos	10
2.1.4.1 pH.....	10
2.1.4.2 Alcalinidade	11
2.1.4.3 Metais.....	11
2.4 - Tratamento da água	12
2.4.1 Precipitação Química.....	13
2.4.1.1 Remoção de metais.....	18
2.4.1.2 Remoção de fósforo	19
2.4.2 Coagulação-Floculação	21
2.4.2.1 Aspectos que afetam a eficiência do tratamento	22
2.4.2.2 <i>Jar Test</i>	23
2.4.2.3 Principais produtos usados na coagulação-floculação.....	24
2.4.3 Sedimentação.....	25
2.4.3.1 Sedimentação de partículas discretas (Tipo 1)	26
2.4.3.2 Sedimentação por partículas floculentas (Tipo 2)	26
2.4.3.3 Sedimentação em manto (Tipo 3).....	26
2.4.3.4 Sedimentação por compressão (Tipo 4)	27
2.4.4 Filtração.....	27
2.4.4.1 Filtração em leito granular	28
2.4.4.2 Filtração Superficial	31
2.4.4.3 Filtração por Membranas.....	31
2.4.5 Oxidação Química	36
2.4.5.1 Oxidação Química	36
2.4.5.2 Remoção do ferro e manganês das águas	37

<i>CAPÍTULO 3.....</i>	<i>39</i>
<i>3 Metodologia.....</i>	<i>39</i>
3.1 Colaboração no desenvolvimento dos protótipos.....	39
3.1.1 Protótipos de equipamentos	39
3.1.1.1 Precipitação Química.....	40
3.1.1.2 Oxidação Química	40
3.1.1.3 Coagulação-Floculação	40
3.1.1.4 Sedimentação.....	40
3.1.1.5 Filtração de areia.....	41
3.1.2 Teste de Materiais	41
3.2 Desenvolvimento das experiências.....	42
3.2.1 Experiência 1: Remoção do fósforo	42
3.2.2 Experiência 2: Remoção do zinco.....	45
3.2.3 Experiência 3: Remoção do Ferro e do Manganês	46
3.3.4 Experiência 4: Coagulação-Floculação	47
<i>CAPÍTULO 4.....</i>	<i>51</i>
<i>4 Resultados e discussão.....</i>	<i>51</i>
4.1 Decisões tomadas na colaboração do desenvolvimento dos protótipos.....	51
4.1.1 Resultados do teste de material.....	51
4.2 Resultados das experiências	54
4.2.1 Remoção do Fósforo	54
4.2.2 Remoção do Zinco.....	59
4.2.3 Remoção do Ferro e Manganês.....	62
4.2.3.1 Remoção do Ferro	62
4.2.3.2 Remoção do Manganês	65
4.2.4 Coagulação-Floculação	67

4.3 Dificuldades encontradas no projeto	73
<i>CAPÍTULO 5.....</i>	<i>74</i>
<i>5 Conclusões e trabalhos futuros.....</i>	<i>74</i>
5.1 Conclusões.....	74
5.2 Trabalhos futuros.....	77
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	<i>79</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular da água (SGB, 2010).	4
Figura 2: Pontes de hidrogénio entre moléculas de água (SGB, 2010)...	5
Figura 3: Concentração residual do metal dissolvido em função do pH para a precipitação de metais como hidróxidos (Metcalf & Eddy, 2014)	19
Figura 4: Adição unitária de reagentes em diferentes etapas do processo de tratamento (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2014).....	21
Figura 5: Jar Test (Ethik, s.d).....	24
Figura 6: Filtro de Leito Granular (Monte et al, 2016).....	28
Figura 7: Filtro Superficial (Monte et al, 2016).	31
Figura 8: Esquema de funcionamento dos processos de membrana (Peters, 2010).....	32
Figura 9: Esquema de funcionamento de um módulo tubular (Monte, 2016).	34
Figura 10: Módulos de membranas: (a) fibras ocas (b) tubular (Forward Osmosis Tech, 2014).....	35
Figura 11: Esquema de funcionamento de um módulo espiral (Monte, 2016).	35
Figura 12: Esquema de funcionamento dos protótipos a serem desenvolvidos.	39
Figura 13: Concentração das diferentes espécies de Al^{3+} em função do pH (Metcalf & Eddy, 2014).....	49

Figura 14: Materiais a serem testados: (a) Material 1 (b) Material 2 (c) Material 3 (d) Material 4 (e) Material 5.	51
Figura 15: Material 6 a ser testado.....	52
Figura 16: Materiais 1, 2, 3, 4 e 5 preparados para o teste	52
Figura 17: Material 6 preparado para o teste	53
Figura 18: Fundo do material 1 atacado pelo HCl concentrado.	54
Figura 19: Solução inicial de 50 mg/L de P	55
Figura 20: Flocos formados após adição de cal dos ensaios na proporção Ca:P de 5:3, 7,5:3 e 10:3	56
Figura 21: Flocos obtidos ao realizar a experiência nas concentrações de 10 mg/L e 25 mg/L.....	57
Figura 22: Sedimentação dos flocos após 15 minutos para os ensaios de 10 e 25 mg de P/L.	57
Figura 23: Flocos após sedimentação para as proporções de 1:1, 1,5:1 e 2:1 entre Al e P.	58
Figura 24: Soluções de 50, 100 e 200 mg/L de Zinco.	60
Figura 25: Precipitação do hidróxido de zinco a pH 9.	60
Figura 26: Solubilização do hidróxido de zinco para formação do complexo incolor a pH > 13.	61
Figura 27: Precipitação novamente do hidróxido de zinco a pH = 9.....	61
Figura 28: Formação de hidróxido de ferro III nos ensaios com proporção Fe:Ca 1:1, 1:1,5 e 1:2.	63
Figura 29: Sedimentação do hidróxido de ferro III nos ensaios com proporção Fe:Ca de 1:1, 1:1,5 e 1:2.	63
Figura 30: Flocos de hidróxido de ferro III nos ensaios 15 e 16	64

Figura 31: Sedimentação do hidróxido de ferro III nos ensaios 15 e 16.	64
Figura 32: Formação dos flocos de manganês.	65
Figura 33: Sedimentação do óxido de manganês nos ensaios 17, 18 e 19.	66
Figura 34: Sedimentação do hidróxido de manganês nos ensaios 20, 21 e 19, da esquerda para a direita.	67
Figura 35: Soluções de 0,1 g/L do corante.....	68
Figura 36: Coagulação do corante nos ensaios 22, 23 e 24.	69
Figura 37: Sedimentação dos ensaios 22, 23 e 24.	69
Figura 38: Soluções de 0,05 g/L do corante.....	70
Figura 39: Flocos formados nos ensaios 25, 26 e 27.....	70
Figura 40: Sedimentação dos ensaios 28, 29 e 30.	71
Figura 41: Flocos formados no ensaio 31.	72
Figura 42: Sedimentação do ensaio 31.....	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Etapas de tratamento de águas residuais (Metcalf & Eddy, 2014)	12
Tabela 2: Características gerais dos processos de membranas (Metcalf & Eddy, 2014).	32
Tabela 3: Tipo de configuração de membranas e de módulos de membranas (Monte, 2016).....	33
Tabela 4: Resultados do teste de material.	53

LISTA DE ABREVIATURAS

AR – Águas Residuais

CEA – Centro de Estudos de Águas

ETA – Estações de Tratamento de Águas

ETAR – Estações de Tratamento de Águas Residuais

IPAC – Instituto Português de Acreditação

ISEP – Instituto Superior de Engenharia do Porto

ISO – *International Standard Organization*

K_{ps} – Produto de solubilidade

Me – Metal

s.d – Sem data

MF – Microfiltração

UF – Ultrafiltração

NF – Nanofiltração

OI – Osmose Inversa

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos

T – Temperatura

$[X]$ – Concentração de X

Símbolos Gregos

α – Atividade

μ – Força Iônica

γ – Coeficiente de atividade

CAPÍTULO 1

1 - Introdução

Esta dissertação foi desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Projeto do curso de Mestrado em Energias Sustentáveis no Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), com orientação do Doutor António Vega y de la Fuente. O projeto foi realizado no Centro de Estudos de Águas, um centro de prestação de serviços do ISEP. É capacitado para realização de diversos ensaios laboratoriais no âmbito do controlo de qualidade da água com o máximo de rigor e credibilidade, assegurados pela capacidade técnica e científica do seu quadro de pessoal e dos equipamentos adequados, apoiados num controlo de qualidade interno criterioso e exigente. O Laboratório do CEA encontra-se acreditado pelo Instituto Português de Acreditação (IPAC), segundo a norma ISO 17025.

1.1 - Enquadramento do tema

A água é o recurso natural que causa maior preocupação mundialmente, quer pela sua escassez, quer pela poluição. É fundamental para o desenvolvimento socioeconómico, para a produção de energia e alimentos, para a construção de ecossistemas equilibrados e para a sobrevivência da espécie humana. Segundo UNRIC (2019), das 7,7 mil milhões de pessoas em todo o mundo, existem 2,3 mil milhões que ainda não possuem instalações de saneamento básico.

A escassez de água potável tende a aumentar até 2050 devido ao aumento da população mundial e das necessidades do setor industrial e doméstico das economias emergentes (Águas do Porto, 2022). Existe, portanto, uma necessidade crescente de equilibrar a demanda dos recursos hídricos com a necessidade das comunidades.

Algumas das práticas que colocam em risco a disponibilidade da água são atividades agrícolas, domésticas e industriais que geram

resíduos que muitas vezes são descartados de maneira inadequada, como por exemplo: pesticidas e fertilizantes químicos utilizados na atividade agrícola que se infiltram no solo, podendo contaminar até mesmo os lençóis freáticos; efluentes poluentes de indústrias que muitas vezes são descartados nas águas fluviais, elevando, por exemplo, o risco de desastres ecológicos; produtos químicos, como os detergentes, provenientes da atividade doméstica que contribuem para a diminuição de oxigénio na água, comprometendo o ecossistema (Stoodi, 2021).

Neste contexto mundial de escassez de água potável é de extrema importância o tratamento da água. Existem dois tipos de estações de tratamento: as Estações de Tratamento de Águas (ETA), nas quais a água é recolhida da natureza (por exemplo em rios e lagos) e as Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), nas quais a água a ser tratada já foi utilizada pelo homem. Ambas as estações possuem diversos operadores que, de forma autónoma e com base nas normas de segurança, higiene e proteção do ambiente, bem como nos procedimentos técnicos, devem operar, regular e fazer a manutenção destas estações (IEFP, 2007).

O projeto ARK-CEA-1 tem como principais objetivos colaborar no desenvolvimento de protótipos de equipamentos para o ensino do tratamento da água a estes operadores e desenvolver experiências para serem utilizadas nestes equipamentos. Os protótipos serão comercializados mundialmente e irão ser criados pela GSFAN – Indústria, Unipessoal e Lda com base nos equipamentos industriais mais utilizados atualmente nas ETA e ETAR, para que o ensino tenha o carácter mais real possível frente ao que o operador irá encontrar na sua rotina de trabalho.

A fim de estar sempre a trabalhar o mais próximo possível da realidade, as experiências desenvolvidas deverão abordar as principais etapas do tratamento da água e também alguns dos contaminantes típicos encontrados nas águas das estações. Também é fundamental que se ensine de forma prática a importância do controlo dos diversos parâmetros, como por exemplo o pH, para que a remoção de um poluente ocorra da forma desejada e no fim a água esteja dentro dos parâmetros de qualidade adequadas a sua futura utilização.

Por fim, seguindo a missão de proporcionar um ensino com maior caráter prático possível, será desenvolvida pela GSFAN uma plataforma tecnológica que permita oferecer experiências imersivas, de forma a estimular e envolver ainda mais os participantes na formação. A plataforma será alimentada com manuais teóricos desenvolvidos durante o projeto.

1.2 - Objetivos da dissertação

Os objetivos propostos para esta dissertação são:

- Colaborar no desenvolvimento dos protótipos de equipamentos para o ensino do tratamento da água;
- Desenvolver procedimentos experimentais para serem realizados nestes protótipos em ambiente acadêmico, dando oportunidade aos alunos de interagirem e testarem em escala laboratorial algumas das principais etapas do tratamento da água;
- Criar manuais de apoio teórico aos procedimentos desenvolvidos;
- Colaborar no desenvolvimento de uma plataforma inovadora e tecnológica de ensino que permita oferecer experiências imersivas e interativas.

1.3 - Estrutura da dissertação

Este relatório é constituído por cinco capítulos. O primeiro consiste numa breve explicação acerca do tema e os objetivos propostos. O segundo diz respeito à revisão bibliográfica da água e o seu tratamento, abordando etapas típicas como a coagulação-floculação, a precipitação química, a oxidação química, a sedimentação e a filtração. No terceiro capítulo é explicada a ideia central do projeto ARK-CEA-1, e são apresentados os temas escolhidos para o desenvolvimento das experiências com base nos contaminantes típicos das águas encontradas nas ETA e ETAR. No capítulo seguinte apresenta-se os procedimentos experimentais criados e os resultados dos ensaios realizados. A conclusão do trabalho é descrita no capítulo cinco.

CAPÍTULO 2

2 - Revisão bibliográfica

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica, a iniciar pela água e suas propriedades físicas, tal como a sua importância e classificações. A seguir são apresentados alguns dos principais parâmetros físico-químicos utilizados no controlo de qualidade da água que serão relevantes para o desenvolvimento deste projeto. Por fim, serão introduzidas as principais etapas do tratamento da água, com ênfase nas etapas de precipitação química, oxidação química, coagulação-floculação, sedimentação e filtração, pois são as etapas para as quais os protótipos serão desenvolvidos.

2.1 - A água e suas propriedades físicas

A água (H_2O) é um composto a base de hidrogénio e oxigénio. A ligação entre estes átomos forma-se pela partilha de eletrões: cada um dos 2 átomos de hidrogénio partilha o seu único eletrão com um dos 6 eletrões de valência do átomo de oxigénio, estabelecendo-se assim duas ligações covalentes polares, conforme ilustra a Figura 1 (SGB, 2010).

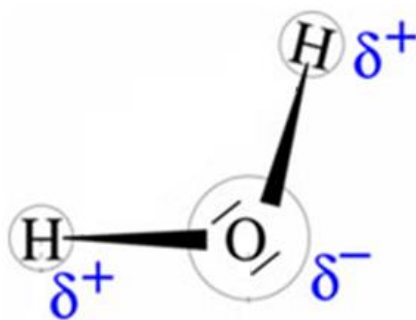


Figura 1: Estrutura molecular da água (SGB, 2010).

A molécula da água apresenta então carga parcial negativa do lado do oxigénio, enquanto do lado do hidrogénio apresenta carga parcial positiva, classificando-se como uma molécula polar. As ligações entre as moléculas de água estabelecem-se por ligações de hidrogénio, também designadas como pontes de hidrogénio, ilustradas na Figura 2.

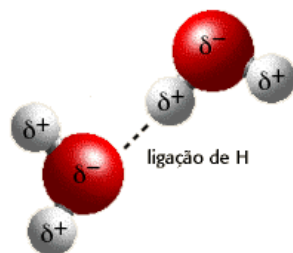


Figura 2: Pontes de hidrogénio entre moléculas de água (SGB, 2010).

A água apresenta-se na natureza em três estados: sólido, líquido e gasoso. A seguir apresenta-se algumas das suas principais propriedades (Webb, 2020; Connor, 2019; Schneider, 2016; Beleza et al., 2007):

- Solvente com capacidade para dissolver muitas substâncias polares e iónicas;
- Substância menos densa no estado sólido que no líquido: na maioria das substâncias o estado sólido é mais denso que o líquido porque as moléculas se agrupam firmemente quando a energia cinética diminui (devido a diminuição da temperatura). Na água isto não acontece porque, ao diminuir a temperatura e desacelerar as moléculas, formam-se novas ligações de hidrogénio entre as moléculas de água e cria-se uma estrutura cristalina que aumenta o espaço entre as moléculas, levando a uma diminuição da densidade.
- Calor específico elevado. O calor específico define-se como quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de 1 g de água em 1°C. A energia necessária para aumentar a temperatura da água líquida é muito elevada porque parte do calor é usado para quebrar as ligações de hidrogénio entre as moléculas.
- Calor de vaporização da água elevado. A quantidade de energia necessária para vaporizar uma determinada quantidade de água é incomumente elevada face a outras substâncias. Para mudar para o estado gasoso as ligações de hidrogénio devem ser quebradas, necessitando para isso de uma quantidade anormalmente elevada de calor. Nas condições de 1 atm e 100°C, o seu calor de vaporização da água é de cerca de 540 cal/g.
- Ponto triplo ocorre a 0,01 °C e 611,7 Pa. Nestas condições as fases líquida, sólida e gasosa podem coexistir no equilíbrio

termodinâmico. Este ponto também corresponde a mínima pressão na qual a fase líquida da água pode existir, pois em pressões menores o gelo, aquecido a pressão constante, é convertido diretamente em vapor de água.

2.2 - A importância da água e suas classificações

Sem água a vida na Terra tal como a conhecemos seria impossível. O planeta Terra possui cerca de 70% da sua área ocupada por água, da qual estima-se que 96,5% corresponde a água do mar, 1% outras águas salinas e apenas 2,5% a água doce. Cerca de 68,7% da água doce encontra-se na fase sólida (gelo de calotas polares e glaciais), 30,1% em águas subterrâneas e apenas 1,2% encontra-se em lagos, pântanos, rios e na atmosfera (USGS, 2019).

A água constitui a maior parcela do corpo humano (60-70%). É também fundamental para o desenvolvimento dos tecidos vegetais, intervindo no processo fotossintético como reagente na formação dos hidratos de carbono (Beleza, 2007).

A água pura não existe na natureza. As águas naturais são, na verdade, soluções aquosas que contêm substâncias dissolvidas, e estas substâncias definem se uma água é ou não aceitável para uma determinada utilização, e ainda quais os tratamentos que a água deve ser submetida para a tornar adequada (Prior, 2013).

As águas podem ser classificadas como naturais ou residuais. A água natural é aquela que existe na natureza (oceanos, mares, lagos, etc.), enquanto a residual já foi utilizada em alguma operação ou processo, como por exemplo a água dos esgotos sanitários. Também pode-se classificar a água de acordo com a sua utilização (USGS, 2018; Beleza, 2007):

- Uso doméstico (consumo humano): quando se destina a satisfazer as necessidades de bebida, preparação de alimentos, limpeza corporal, lavagem de roupa e dos locais de habitação;
- Uso industrial: quando é utilizada em processos industriais, como por exemplo para a produção de energia;

- Uso na agricultura: quando se utiliza nos sistemas de rega;
- Uso na agropecuária: quando se utiliza na criação animal. Inclui água utilizada para resfriar as instalações para os animais e produtos, lavagem das instalações, sistemas de descarte de dejetos de animais e etc.;
- Uso público: quando usada para combate a incêndios, higiene de ruas, rega de jardins, parques, tratamento de água e esgoto, prédios municipais e etc.
- Uso para fins recreativos: quando é utilizada para natação ou desportos aquáticos;
- Utilização na aquicultura: é a água associada à criação de organismos que vivem na água, como peixes e mariscos.
- Uso de água na mineração: é a água utilizada para a extração de minerais da natureza.

Para cada um dos usos apontados é importante controlar a sua qualidade, pois variações na sua composição podem torná-la por vezes imprópria para a utilização prevista.

2.3 - Parâmetros Físico-Químicos de Qualidade da Água

A caracterização da água fornece o conhecimento da sua composição quanto aos parâmetros analisados. Existem inúmeros parâmetros físico-químicos de qualidade da água e, a seguir, serão apresentados os de maior importância no contexto das experiências a serem desenvolvidas para o tratamento da água. Alguns destes parâmetros selecionados, tais como o pH, a cor e a turvação, devem ser analisados antes, durante e após as etapas de tratamento da água, devido a sua grande relevância para que o tratamento ocorra como previsto.

2.3.1 Parâmetros Físicos

2.3.1.1 Cor

A cor apresentada em determinadas águas tem origem na presença de certos materiais dissolvidos e/ou em suspensão. Denomina-se cor

aparente a cor na amostra original e cor verdadeira se a turvação da água foi removida por filtração ou centrifugação (Metcalf & Eddy, 2014).

São várias as substâncias que originam cor numa água, como a matéria orgânica, algas, folhas e caules de plantas, ferro, etc. Algumas descargas industriais também podem conter substâncias coradas, como as provenientes das indústrias de produtos químicos, refinarias, têxteis com tinturarias, etc. (Boaventura, 1987).

Nas águas residuais a determinação da cor é importante pelo efeito visual desagradável que uma descarga corada pode ter no meio ambiente, além de também poder ser prejudicial à vida aquática, pois a cor está associada à presença de outros contaminantes e à redução da penetração da luz e da fotossíntese. A determinação da cor em águas de consumo humano prende-se, além da possível presença de contaminantes, com questões estéticas.

2.3.1.2 Sólidos

Os sólidos totais correspondem a toda a matéria suspensa e dissolvida presente numa amostra de água. Estes sólidos são determinados com base na evaporação e secagem de uma amostra de água a uma dada temperatura, e podem afetar a água de diversas maneiras. O controlo analítico dos sólidos é especialmente importante no controlo físico e biológico dos processos de tratamento de águas residuais.

Os sólidos dissolvidos correspondem a toda a matéria inorgânica ou orgânica dissolvida na água, e entre os principais iões encontram-se os aniões carbonato, cloreto, sulfato, nitrato e os catiões sódio, potássio, cálcio e magnésio (Boaventura, 1987). Os sólidos dissolvidos separam-se dos sólidos suspensos por filtração da água através de um filtro de poro bem definido. A presença de níveis elevados de sólidos dissolvidos na água torna-a desagradável para beber e gera problemas técnicos na sua utilização tais como corrosão ou incrustações (Monte et al., 2016).

Os sólidos suspensos geralmente provêm do contacto da água com o meio natural em que se insere ou da descarga de águas residuais. Quando são incinerados a 550°C apenas permanecem no resíduo resultante os sólidos fixos. À fração perdida neste processo chama-se

sólidos voláteis. Muitas vezes os sólidos voláteis são designados como matéria orgânica, no entanto, é preciso ter cuidado com esta aproximação uma vez que se podem perder compostos inorgânicos na incineração.

2.1.3.3 Condutividade

A condutividade de uma água é a capacidade que ela tem para conduzir a corrente elétrica. Esta capacidade depende da concentração total de iões presentes, da sua mobilidade, valência e da temperatura a que é feita a medição (Monte et al., 2016; ; Metcalf & Eddy, 2014; Beleza et al., 2007). As soluções dos compostos inorgânicos são relativamente bons condutores. Contrariamente, as moléculas de compostos orgânicos que não se dissociam em solução aquosa conduzem a corrente elétrica muito mal ou mesmo nada.

Através da medida da condutividade podemos obter algumas informações bastante úteis, das quais se destacam o estabelecimento do grau de mineralização numa amostra de água e a possibilidade de se estimar a quantidade de sólidos dissolvidos (mg/L) numa amostra de água, multiplicando a condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) por um fator empírico que varia de 0,5 a 0,9. Este fator depende do tipo de compostos dissolvidos na amostra em questão e da temperatura a que ela se encontra (Beleza et al., 2007).

2.1.3.4 Turvação

A turvação é uma expressão da propriedade ótica que faz com que a luz seja espalhada e absorvida ao invés de transmitida sem mudança de direção ou nível de fluxo através da amostra. É provocada, por exemplo, por partículas de argila, limo, sais e óxidos de ferro e matéria orgânica finamente dividida, com dimensões que podem variar desde o estado coloidal (1 a 1000 nm) até partículas com décimos do milímetro. Segundo Sawyer et al. (2003) a correlação com o peso ou número de partículas da matéria suspensa é difícil porque o tamanho, a forma e o índice de refração das partículas afetam as propriedades de dispersão da luz da suspensão.

2.1.3.5 Temperatura

A temperatura da água é uma característica muito importante porque afeta as reações químicas, a vida aquática e a adequabilidade da água para determinados usos. O aumento deste parâmetro tem como consequências (Monte et al., 2016):

- a) diminuição de certas características físicas da água, como a densidade e viscosidade;
- b) aumento da solubilidade de solutos sólidos e líquidos;
- c) diminuição da solubilidade dos gases, como o oxigênio, que leva a diminuição da eficiência dos processos aeróbios do tratamento da água;
- d) aceleração dos processos bioquímicos, que pode levar a decomposição da matéria orgânica, a diminuição da sobrevivência dos microrganismos patogênicos e ao aumento da toxicidade de alguns produtos químicos (como por exemplo os fenóis).

2.1.4 Parâmetros Químicos

2.1.4.1 pH

Para soluções aquosas muito diluídas o pH define-se como o simétrico do logaritmo na base 10 da concentração do íon hidrogênio. A 25°C a escala de pH varia entre 0 e 14, e considera-se uma solução neutra quando o pH = 7,0, ácida quando pH < 7,0 e básica se o pH for superior a 7,0.

A medida do pH é uma das mais importantes e frequentemente usada em análises da química da água. Praticamente todas as etapas do processo de tratamento da água dependem do pH, como por exemplo a precipitação, coagulação e a desinfecção. A água tratada deverá apresentar valores de pH em conformidade com requisitos de qualidade definidos de acordo com a sua utilização.

Na medição do pH o método potenciométrico é o de referência, e baseia-se na medição da diferença de potencial existente entre um eletrodo de vidro mergulhado na amostra e um eletrodo de referência

(Metcalf & Eddy, 2014; Beleza et al., 2007). É importante calibrar o aparelho de medição de pH com regularidade usando soluções tampão de pH conhecido.

2.1.4.2 Alcalinidade

A alcalinidade de uma água é definida como a capacidade desta para neutralizar ácidos fortes. Na prática considera-se que a alcalinidade é uma medida da concentração dos iões carbonato, bicarbonato e hidróxido, no entanto o seu valor também pode incluir contribuições de boratos, fosfatos, silicatos ou outra base presente (Sawyer et al., 2003). A natureza e a quantidade das substâncias básicas produzem na água um efeito tampão que lhe dá capacidade para resistir a variações do pH.

O valor ótimo para a alcalinidade de uma água irá depender da sua utilização. Para piscinas, por exemplo, o intervalo ótimo encontra-se entre 75 e 150 mg/L CaCO_3 . Numa água com alcalinidade muito mais baixa o pH pode variar drasticamente por pequenas adições de ácidos ou de bases, enquanto que em águas muito mais alcalinas a variação do pH não é tão brusca quando se adicionam as mesmas quantidades de reagentes.

É um parâmetro importante em muitos usos e no tratamento das águas naturais e residuais. A medição de alcalinidade pode ser usada para determinar se a água é adequada para determinada utilização e também no controlo dos processos de tratamento das águas (Boaventura, 1987).

2.1.4.3 Metais

Muitos metais presentes nas águas são classificados como poluentes. Entretanto, a maioria é necessária para o crescimento da vida biológica, e a ausência de quantidades suficientes pode limitar o crescimento das plantas, por exemplo. A presença em quantidades excessivas interfere em inúmeros usos da água e, portanto, é desejável quantificar e controlar a presença destas substâncias (Metcalf & Eddy, 2014).

2.4 - Tratamento da água

O tratamento da água é um conjunto de procedimentos físicos, químicos e biológicos que são aplicados à água para que esta fique em condições adequadas para o consumo. As etapas do tratamento de águas residuais são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Etapas de tratamento de águas residuais (Metcalf & Eddy, 2014)

Etapas de Tratamento	Descrição
Tratamento Preliminar	Remoção de componentes existentes no efluente em grelhas, como por exemplo areias e materiais flutuantes que possam causar problemas operacionais nas operações seguintes.
Tratamento Primário	Remoção de sólidos suspensos e matéria orgânica particulada existente nas águas residuais.
Tratamento Secundário	Remoção da matéria orgânica biodegradável e sólidos suspensos não sedimentáveis.
Tratamento Terciário	Remoção dos sólidos residuais em suspensão após o tratamento secundário, geralmente por filtração. A desinfecção também faz parte, geralmente, desta etapa.

A plataforma e os protótipos dos equipamentos a serem desenvolvidos terão módulos referentes a precipitação química, oxidação química, coagulação-floculação, sedimentação e filtração, pelo que estes tópicos serão apresentados minuciosamente nos próximos subcapítulos

e foram a base dos manuais teóricos criados para cada um dos módulos. Também serviram como apoio para o desenvolvimento das experiências.

2.4.1 Precipitação Química

A precipitação química é uma técnica de tratamento de águas utilizada para remoção de determinados poluentes que se encontrem dissolvidos ou suspensos. Consiste sobretudo na adição de compostos que alteram o equilíbrio das espécies presentes, quer através da modificação das suas concentrações na solução, quer por alteração do próprio pH do meio.

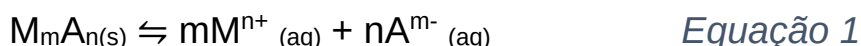
A solubilidade é definida como a quantidade máxima de uma substância que é possível dissolver num determinado volume de solvente, a uma dada temperatura, ficando a solução saturada (Monte et al., 2016). Exprime-se em g/L ou mol/L e, quando não se menciona o solvente, entende-se que é a água. O equilíbrio é atingido quando a tendência do sólido em se dissolver for igual à tendência da formação do precipitado.

Admitindo-se uma solução numa determinada temperatura, esta solução pode ser classificada como (Skoog et al., 2006):

- Insaturada: Quando a quantidade de soluto é inferior a quantidade máxima que o solvente consegue dissolver;
- Saturada: Quando o soluto se encontra na quantidade máxima que o solvente pode dissolver. Neste caso, se for adicionado mais soluto, a quantidade adicionada ficará depositada no fundo do recipiente;
- Supersaturada: Quando a quantidade de soluto é superior a quantidade máxima que se pode dissolver no solvente. É uma solução instável e uma mínima perturbação faz precipitar o excesso de soluto. Por exemplo, no caso do NaCl em água, o aumento da temperatura aumenta a solubilidade fazendo com que mais soluto fique dissolvido em comparação com a mesma solução numa temperatura mais baixa. Portanto, ao deixar esta solução em repouso arrefecer, todo o NaCl ainda

continuará dissolvido até que haja uma perturbação e, imediatamente, o soluto em excesso precipite.

Os mecanismos que explicam as reações de precipitação são muito complexos. De um modo simplificado, um composto M_mA_n formado pelos constituintes M e A é dissolvido na água até atingir-se o seu limite de solubilidade. Nesta solução encontra-se o composto $M_mA_n(s)$, $M^{n+}_{(aq)}$ e $A^{m-}_{(aq)}$. Quando a concentração das espécies $M^{n+}_{(aq)}$ e $A^{m-}_{(aq)}$ excede a solubilidade ocorre a formação de um precipitado de $MA_{(s)}$, estabelecendo-se um equilíbrio entre o precipitado e os iões em solução. Este equilíbrio é atingido quando a tendência do composto sólido $MA_{(s)}$ em dissolver-se for igual à tendência dos constituintes $M^{n+}_{(aq)}$ e $A^{m-}_{(aq)}$ em solução de reconstituírem o precipitado M_mA_n , conforme traduzido pela Equação 1.



Para um equilíbrio de solubilidade existe uma constante chamada de produto de solubilidade, representada por K'_{ps} , conforme apresentado na Equação 2.

$$K'_{ps} = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \quad \text{Equação 2}$$

O produto de solubilidade é constante para um dado valor de temperatura e força iónica. Se a concentração de soluto de uma solução for inferior à solubilidade, o produto iónico ($[M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$) é inferior ao K'_{ps} e esta solução é chamada de insaturada. No equilíbrio, quando o produto iónico é igual ao K'_{ps} , a solução é dita saturada. Chama-se a solução de supersaturada quando a concentração de soluto é superior a solubilidade. Neste caso a adição de mais reagente vai provocar a formação de mais precipitado, de forma que o produto iónico permaneça constante e igual ao K'_{ps} .

Existem vários fatores que afetam a solubilidade dos sólidos, sendo os principais deles apresentados a seguir:

- pH

De um modo geral, a solubilidade dos iões diminui com o aumento do pH até a formação de iões complexos. A partir deste ponto, para pH

mais elevados, pode dar-se a redissolução do precipitado (Monte et al., 2016).

- Temperatura

A adição de calor a uma solução saturada em equilíbrio com um excesso do soluto representa uma alteração ao sistema. A grande maioria das reações de dissolução são endotérmicas e, neste caso, é absorvido calor à medida que o soluto se dissolve, conforme a Equação 3. Portanto, de acordo com o princípio de Le Chatelier, a reação vai-se deslocar no sentido direto, ou seja, o aumento da temperatura conduzirá a um aumento da solubilidade.



Nas reações exotérmicas existe a libertação de calor durante a dissolução, pelo que a reação vai-se deslocar no sentido inverso. Assim, observa-se na Equação 4 que o aumento da temperatura conduzirá a uma diminuição da solubilidade:



Ao contrário do que se passa com os sólidos, a solubilidade da grande maioria dos gases em líquidos diminui com o aumento da temperatura (Skoog et al., 2006). Ao aquecer, facilmente se detetam bolhas que se libertam em resultado da diminuição da solubilidade do gás.

- Pressão

A solubilidade dos gases em líquido varia muito com a pressão e pode ser explicada pelo princípio de Le Chatelier. Quando aumentamos a pressão de um gás em contato com uma solução saturada é preciso uma mudança que contrarie esta perturbação no sistema, ou seja, que reduza a pressão do gás. Para tal, o equilíbrio é desviado no sentido de ocupar um volume menor e, desta forma, mais moléculas de gás passam para o líquido, diminuindo o número de moles de gás no recipiente e aumentando a concentração do gás em solução (Reger et al., 1997). Este efeito pode ser observado ao abrir uma garrafa de uma bebida gaseificada, que devido à diminuição brusca de pressão liberta o CO₂, o que significa que com a diminuição da pressão também houve diminuição da solubilidade do gás na solução.

Tal fato também pode ser explicado pela Lei de Henry, que diz que a solubilidade de um gás numa solução é diretamente proporcional à sua pressão parcial exercida sobre um líquido em qualquer temperatura, sendo a pressão parcial de um gás a quantidade de pressão que o gás contribui para a pressão total da mistura de gases (Avishay & Tenny, 2023). Esta lei é apresentada na Equação 5, onde C é a concentração da substância gasosa em solução, k é a constante de proporcionalidade característica do soluto, solvente e temperatura, e P a pressão parcial do soluto gasoso em contato com a solução.

$$C = kP \quad \text{Equação 5}$$

Segundo esta lei, se a pressão de um gás sobre um líquido aumentar, a quantidade de gás dissolvido no líquido aumentará proporcionalmente. Por outro lado, à medida que a pressão do gás diminui, a quantidade de gás dissolvido na solução diminui.

Ao contrário dos gases, a solubilidade de líquidos em líquidos e sólidos em líquidos varia muito pouco com a pressão. Enquanto os gases conseguem atenuar o aumento da pressão através da dissolução de mais gás no líquido, reduzindo grandemente o volume ocupado pelo sistema, no caso dos líquidos e sólidos seriam necessárias variações muito grandes para produzir uma pequena variação na solubilidade, uma vez que a diferença entre o volume ocupado pela solução e a soma dos volumes das substâncias puras da mistura é muito pequena.

- Efeito do ião comum

A presença na solução de iões adicionais comuns aos do sólido ($M^{n+}_{(aq)}$ e $A^{m-}_{(aq)}$) diminui a quantidade de sólido $M_m A_n(s)$ que é possível dissolver (Skoog et al., 2006). Ou seja, se for adicionado $M^{n+}_{(aq)}$ à solução contendo $M_m A_n(s)$, segundo o princípio de Le Chatelier, a Equação 1 vai deslocar no sentido de reduzir a concentração de $M^{n+}_{(aq)}$ para corrigir a perturbação feita no sistema em equilíbrio. Deste modo a solubilidade do $M_m A_n(s)$ será menor na solução que se adicionou $M^{n+}_{(aq)}$ do que em água pura.

- Efeito da força iônica

O efeito da adição de eletrólitos sobre os equilíbrios depende de uma propriedade da solução denominada força iônica (μ). Segundo Skoog et al. (2006), essa grandeza é definida pela Equação 6 em que [A], [B] e [C] representam as concentrações molares de espécie dos íons A, B, C e Z_A , Z_B , Z_C correspondem às suas cargas.

$$\mu = \frac{1}{2}([A]z_A^2 + [B]z_B^2 + [C]z_C^2 + \dots) \quad \text{Equação 6}$$

A força iônica de um eletrólito forte constituído apenas de íons de cargas unitárias é idêntica à sua concentração molar total. Todavia, a força iônica é maior que a concentração molar se a solução contém íons com múltiplas cargas.

O termo atividade (ou concentração efetiva) é usado para contabilizar os efeitos de eletrólitos sobre os equilíbrios químicos e é definido pela Equação 7.

$$\alpha_X = [X]\gamma_X \quad \text{Equação 7}$$

Sendo:

α_X – atividade da espécie X

[X] – concentração molar de X

γ_X – coeficiente de atividade.

O coeficiente de atividade é uma grandeza adimensional que representa a medida da efetividade com que uma espécie influencia um equilíbrio no qual ela é participante. Ou seja, é uma medida de quanto uma solução difere de uma solução ideal, para a qual o coeficiente é igual a 1 (Hemond & Fechner, 2022).

Se X_mY_n for um precipitado, a expressão do produto de solubilidade termodinâmico será definida pela Equação 8.

$$K_{ps} = \alpha_X^m \alpha_Y^n \quad \text{Equação 8}$$

A aplicação da Equação 7 na Equação 8 fornece a Equação 9:

$$K_{ps} = [X]^m [Y]^n \cdot \gamma_X^m \gamma_Y^n = K'_{ps} \cdot \gamma_X^m \gamma_Y^n \quad \text{Equação 9}$$

K'_{ps} é a constante do produto de solubilidade baseada em concentração e K_{ps} é a constante de equilíbrio termodinâmica. A menos

que estejam especificadas, as constantes de equilíbrio encontradas em tabelas são geralmente baseadas em atividades e, portanto, são termodinâmicas. Os coeficientes de atividade γ_X e γ_Y variam com a força iônica de maneira que o valor de K_{ps} se mantém numericamente constante e independente da força iônica (ao contrário da constante baseada na concentração, K'_{ps}).

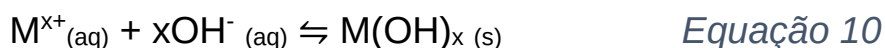
Em soluções muito diluídas, nas quais a força iônica é mínima, o coeficiente de atividade é constante e igual à unidade. Sob essas condições, a atividade e a concentração molar são idênticas (assim como também são iguais a constante de equilíbrio termodinâmica e aquela baseada em concentração). À medida que a força iônica aumenta, contudo, um íon perde um pouco de sua efetividade e seu coeficiente de atividade diminui e, sabendo que K_{ps} é constante, a solubilidade do composto aumenta.

- Presença de Complexos

Complexos ou compostos de coordenação são agregados mais ou menos estáveis que se formam quando um metal ou íon metálico se une diretamente a um grupo de moléculas neutras ou de íões, sendo o número de ligações constituídas superior à valência formal do metal (Monte et al., 2016). A formação de íões complexos solúveis e estáveis diminui a concentração do referido íon metálico, aumentando assim a sua solubilidade.

2.4.1.1 Remoção de metais

Algumas das aplicações mais usadas na precipitação química são a remoção de metais de águas, nomeadamente de águas residuais industriais. A precipitação sob a forma de hidróxidos é a mais utilizada. Neste caso eleva-se o pH do meio, o que diminui a solubilidade de grande parte dos íões metálicos, levando à sua precipitação segundo a Equação 10.



M^{x+} – íon metálico

De uma forma simplificada, se não existirem outros compostos em solução para reagir com o catião, o produto de solubilidade entre o catião

M^{x+} e o OH^- é dado pela Equação 11, onde a concentração de OH^- é função do pH.

$$K'_{ps} = [M^{x+}].[OH^-]^x \quad \text{Equação 11}$$

A solubilidade dos hidróxidos varia com o metal em questão e com o pH, pelo que cada metal terá o seu pH ótimo de remoção por precipitação, como é visível na Figura 3. A remoção conjunta de vários metais pode apresentar alguma dificuldade e por vezes a eliminação tem de ser feita de forma sequencial.

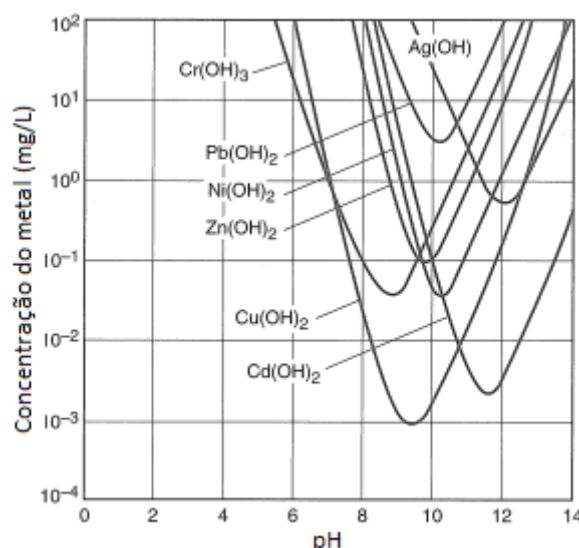


Figura 3: Concentração residual do metal dissolvido em função do pH, à temperatura ambiente, para a precipitação de metais como hidróxidos (Metcalf & Eddy, 2014)

Conforme dito anteriormente, a formação de iões complexos aumenta a solubilidade dos sais. Devido à isso, todos os metais possuem uma solubilidade mínima, já que a solubilidade volta a aumentar conforme o aumento de pH ultrapassa este ponto.

Dos reagentes mais utilizados para elevar o pH até o valor onde a solubilidade do metal é mínima, promovendo as condições ótimas de precipitação, destacam-se os hidróxidos de sódio (soda cáustica – NaOH) e de cálcio (cal hidratada – $Ca(OH)_2$) ou mesmo o óxido de cálcio (cal viva – CaO) (Metcalf & Eddy, 2014).

2.4.1.2 Remoção de fósforo

O fósforo (P) é um elemento químico não metálico que se localiza no grupo 15 e período 3 da Tabela Periódica. Quando presente nas águas

pode ter origem natural, resultado da decomposição da matéria biológica e lixiviação de minerais, ou origem antropogénica. Produtos industriais, de suplementos de alimentação animal, conservantes alimentares, cosméticos e pesticidas são alguns exemplos de produtos que apresentam fósforo na sua composição (Cevik et al., 2010).

O fósforo encontra-se presente nas águas como fosfatos inorgânicos, ou seja, ortofosfatos e polifosfatos, ou como fósforo orgânico. Segundo Alves (2010) em águas naturais o teor de fosfato não ultrapassa normalmente 1 mg/L. Já nas águas residuais o teor de fosfato varia, geralmente, entre 10 a 30 mg/L (Emídio, 2012).

Uma vez presente em elevadas quantidades, especialmente em conjunto com o azoto e em condições propícias, o fósforo pode originar a eutrofização das águas superficiais. A eutrofização é um fenómeno que ocorre quando uma massa de água se encontra contaminada com elevada quantidade de matéria orgânica e nutrientes dando origem ao crescimento excessivo de algas e plantas aquáticas que consomem o oxigénio do meio aquático, pondo em causa a sobrevivência da fauna do meio (Chislock et al., 2013). Por este motivo a presença do fósforo deve ser controlada nos efluentes lançados, principalmente, em águas superficiais.

A remoção do fósforo é geralmente efetuada por precipitação química com sais de iões metálicos multivalentes, com posterior remoção do precipitado por decantação ou filtração. Os iões metálicos mais utilizados para este fim são o cálcio (Ca^{2+}), o alumínio (Al^{3+}) e o ferro (Fe^{3+} e Fe^{2+}). Uma vez que a precipitação química pode ser facilmente adaptada aos sistemas de tratamento de águas já existentes sem grandes alterações, existem várias opções de localização do ponto onde pode ser realizada a precipitação do fósforo, correspondendo a pré-precipitação, co-precipitação ou pós-precipitação, conforme se situe no tratamento primário, no secundário ou após o secundário, respetivamente (Metcalf & Eddy, 2014). A Figura 4 apresenta um esquema das possibilidades de localização da adição dos reagentes.

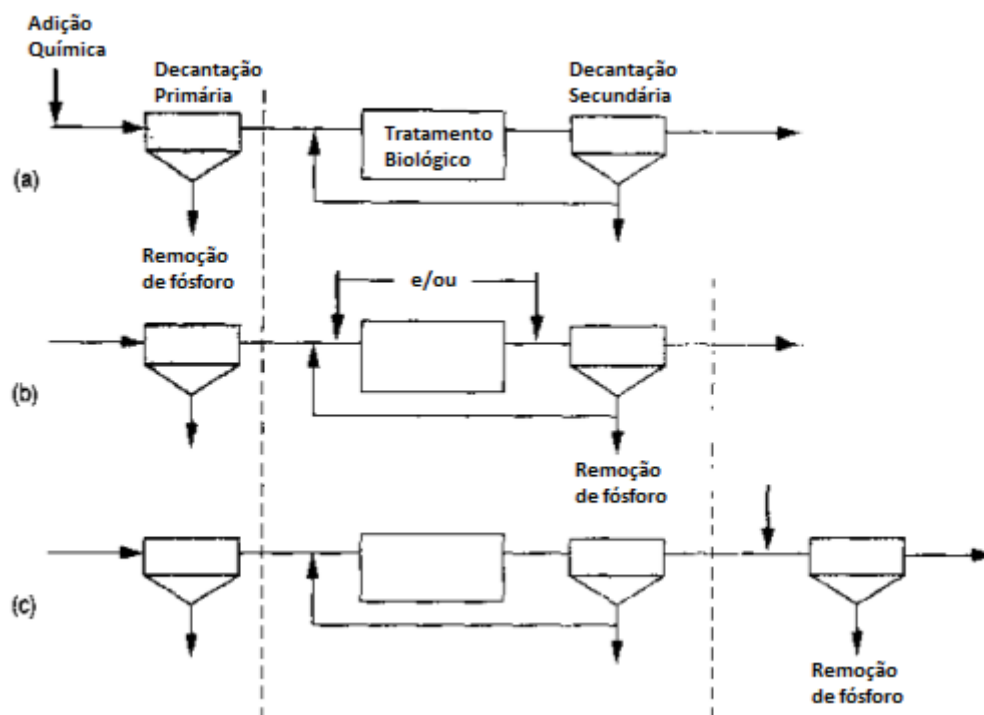


Figura 4: Adição unitária de reagentes em diferentes etapas do processo de tratamento (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2014).

2.4.2 Coagulação-Floculação

A caracterização de águas passa pela caracterização das partículas em suspensão. Certas impurezas não solúveis na água são demasiado pequenas para decantar ou para ficarem retidas por filtração, e para que a sua decantação e/ou filtração sejam eficazes é necessário agregá-las. Estas partículas dispersas conferem turvação e por vezes cor à água, e podem apresentar dimensões variadas (Silva, 2010):

- Partículas em suspensão $> 1 \mu\text{m}$ (1000 nm)
- Partículas coloidais entre $10^{-3} \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$ (1 - 1000 nm)
- Partículas dissolvidas: $< 10^{-3} \mu\text{m}$ (1 nm)

Misturas heterogêneas de pelo menos duas fases, com a matéria de uma das fases na forma finamente dividida (sólida, líquida ou gás), denominada fase dispersa, misturada com a fase contínua (sólido, líquido ou gás), denominada meio de dispersão, são chamadas de coloides. Pelo menos um dos componentes da mistura apresenta uma dimensão no intervalo 1 nm a $1 \mu\text{m}$ (Junior & Varanda, 1999).

As partículas coloidais podem ser removidas por um processo físico-químico denominado coagulação-floculação. Este processo é um dos mais usados no tratamento de águas para remover turvação, cor, microrganismos, algas, metais, substâncias responsáveis por cheiro e sabor, etc. (Silva, 2010).

O processo de coagulação se dá em agitação rápida para promover em segundos a desestabilização dos coloides no sistema. A desestabilização ocorre por adição de compostos chamados de coagulantes, favorecendo os movimentos brownianos (colisões entre os coloides e as moléculas de água) e propiciando o contacto e a aglomeração em microflocos das partículas por redução das forças repulsivas entre estas (Silva, 2010).

A floculação é o processo físico que ocorre na etapa seguinte à coagulação, desta vez em agitação suave, no qual as partículas coloidais desestabilizadas são colocadas em contacto umas com as outras, levando ao aumento do tamanho e da densidade do floco por agregação dos microflocos formados no processo de coagulação (Silva, 2010).

2.4.2.1 Aspetos que afetam a eficiência do tratamento

Existem muitos aspetos que afetam o processo de coagulação-floculação, sendo os principais deles:

- **Temperatura**

A diminuição da temperatura aumenta a viscosidade da água, o que dificulta a homogeneização do coagulante, diminuindo a eficiência do processo e consumindo uma maior quantidade do coagulante. O aumento da viscosidade também faz aumentar a dificuldade da sedimentação do floco.

- **pH**

Um inadequado controlo do pH pode diminuir a eficiência do tratamento levando a um maior consumo de coagulante, má remoção da cor e da turvação e uma má decantação (aumentando o trabalho dos filtros). Além disso, um grande afastamento ao pH do ponto isoelétrico pode levar à completa dissolução dos flocos (Metcalf & Eddy, 2014). Na Figura 3, por exemplo, encontram-se ilustradas a solubilidade das diferentes espécies de metais pela representação da concentração em

função do pH. Este tipo de gráfico permite visualizar rapidamente a existência de mínimos de solubilidade para cada espécie, ou seja, o pH onde a espécie está maioritariamente precipitada, sendo possível removê-la com maior eficiência.

- **Alcalinidade**

A adição da maioria dos coagulantes atua como um ácido, consumindo a alcalinidade da água e reduzindo o valor do pH desta. Por este motivo é frequente a adição de alcalinidade para que o processo decorra como pretendido (Silva, 2010).

- **Dose de coagulante**

A dose desejável de coagulante é a dose mínima que permite atingir maior eficiência técnica e económica no processo de coagulação de forma a conseguir a maior taxa de remoção possível. É necessário que as doses a aplicar estejam de acordo com as características da água a tratar. Doses muito baixas não permitem o desenvolvimento desejável de flocos, e doses elevadas favorecem a formação de flocos em excesso, mas de pequena dimensão e densidade, além de aumentar os custos de produção.

- **Velocidade de agitação**

É necessária uma dispersão homogénea dos coagulantes, sob pena de serem necessárias maiores quantidades deste para se conseguir o mesmo efeito. A agitação no processo de coagulação-floculação ocorre em 2 etapas:

- Agitação rápida com a adição do agente coagulante para promover uma homogeneização eficiente
- Agitação lenta para promover a colisão entre partículas e o seu crescimento

Em comparação com a dose ótima, doses mais elevadas de coagulante estão associadas a um maior tempo de homogeneização, e a agitação demasiado forte pode voltar a partir os flocos formados.

2.4.2.2 Jar Test

A escolha de um coagulante e sua dose ótima deve ser efetuada experimentalmente, uma vez que a teoria de desestabilização de coloides

ainda não o permite de uma forma eficaz sem ensaios laboratoriais. Estes ensaios designam-se por *jar test*.

O *jar test* é um ensaio prático com vista à seleção do coagulante, floculante e adjuvantes de coagulação a usar e à definição das dosagens ótimas dos reagentes, bem como das condições requeridas com vista à obtenção do melhor resultado no processo de coagulação-floculação.

Os equipamentos mais comuns consistem num conjunto de 6 pás agitadoras de velocidade variável. Por trás das pás existe um painel iluminado para melhor visualização dos flocos, como mostra a Figura 5. No equipamento são colocados 6 gobelés e a velocidade de agitação é a mesma para todos os ensaios, tal como o tempo de agitação dos ensaios. Nos equipamentos de Jar Test é possível testar, por exemplo, diferentes dosagens de coagulantes e floculantes a fim de se escolher o ensaio com melhor resultado. O melhor resultado pode ser analisado com base em diferentes fatores, sendo alguns deles o pH final da água, o aspeto dos flocos formados, a cor e a turvação do sobrenadante, a quantidade de lama formada, etc.



Figura 5: Jar Test (Ethik, s.d)

2.4.2.3 Principais produtos usados na coagulação-floculação

São inúmeros os produtos utilizados nesta etapa do tratamento da água, sendo os coagulantes mais comuns o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) e o cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), e os principais floculantes os polieletrólitos aniónicos e catiónicos. Quando são necessários ajustes para subir o pH da água geralmente utiliza-se a cal, carbonato de cálcio (CaCO_3) ou NaOH, e caso seja necessário diminuir a alcalinidade, pode-se utilizar ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou CO_2 (Droste & Gehr, 2018; Metcalf & Eddy, 2014; Beleza et al., 2007).

2.4.3 Sedimentação

A separação por ação da gravidade é um dos processos físicos mais usados no tratamento de águas para remoção de sólidos suspensos e coloidais. Esta separação pode ser usada sozinha ou como complemento ao tratamento por precipitação química, por coagulação-floculação ou ainda por lamas ativadas. Os sólidos removidos são designados habitualmente por lamas (Monte et al., 2016).

Se a massa volúmica das partículas for superior à da água a separação será realizada por sedimentação. Caso contrário, as partículas podem ser removidas por flotação. A operação unitária que tem como objetivo a separação de partículas em suspensão na água a tratar através da sua sedimentação por gravidade é chamada de decantação.

A forma mais simples de um decantador é uma estrutura grande e aberta, geralmente circular ou retangular, onde à medida que a água flui, as partículas depositam-se no fundo, formando uma camada de lama. Estas lamas são removidas por raspadores mecânicos, e a água clarificada sai pela parte superior do decantador.

A velocidade de sedimentação de uma partícula no seio de um fluido depende de vários fatores, sendo os mais importantes a massa volúmica da partícula e do fluido, a viscosidade do fluido, a forma e o volume da partícula e a concentração das partículas (Droste & Gehr, 2018; Monte et al., 2016; Ramalho, 2012). As partículas cuja forma e volume se mantêm constantes são chamadas de discretas, e as partículas cujo volume e forma se alteram são chamadas floculentas. De acordo com a natureza das partículas podem distinguir-se quatro tipos de sedimentação:

- Tipo 1 - Sedimentação de partículas discretas
- Tipo 2 - Sedimentação de partículas floculentas
- Tipo 3 - Sedimentação em manto
- Tipo 4 - Sedimentação em compressão

2.4.3.1 Sedimentação de partículas discretas (Tipo 1)

Neste tipo de sedimentação as partículas não variam em forma e volume e não possuem tendência a aglomerar. Desta forma, quando a concentração das partículas em suspensão é baixa, o efeito de interferência entre partículas pode ser desprezável e considera-se que estas sedimentam de forma individual. A partir do momento em que a força de atrito se iguala ao peso da mesma, a velocidade de sedimentação é constante (Monte et al., 2016; Howe et al., 2012).

2.4.3.2 Sedimentação por partículas floculentas (Tipo 2)

Durante a sedimentação de partículas floculentas ocorre variação da sua velocidade de sedimentação devido à alteração na sua dimensão, volume e massa volúmica, que se deve à agregação de partículas em resultado dos processos de coagulação-floculação e/ou precipitação química (Monte et al., 2016).

A velocidade de sedimentação aumenta com o aumento do diâmetro do floco (Alves, 2010). A extensão com que a floculação ocorre depende da oportunidade de contacto entre as partículas, a qual varia com a velocidade de escoamento, a altura do tanque, dos gradientes de velocidade do sistema, da concentração das partículas e do seu tamanho.

Não é possível prever a quantidade de flocos formados nem a variação da sua velocidade de sedimentação, pelo que devem ser realizados ensaios laboratoriais em colunas de sedimentação de altura igual à do tanque de sedimentação para determinar a percentagem de remoção de sólidos suspensos em função de diversos tempos de retenção e profundidades (Droste & Gehr, 2018).

2.4.3.3 Sedimentação em manto (Tipo 3)

Em águas com elevada concentração de sólido (> 500 mg/L) o comportamento de uma partícula individual é influenciado pela presença de outras partículas. Quando estas partículas não são uniformes em termos de tamanho, forma ou densidade, as partículas individuais terão velocidades de sedimentação diferentes (Letterman & American Water Works Association., 1999). Nestas suspensões de concentrações elevadas não podem ser desprezadas as forças de atração entre

partículas devido à proximidade entre elas, sedimentando assim como um todo chamado de manto de lamas. Verifica-se uma separação nítida entre a água e o manto (Alves, 2010). A velocidade de sedimentação é dependente da concentração e características dos sólidos presentes (Howe et al., 2012).

O manto de lamas não pode ter uma altura próxima do dispositivo de recolha do líquido clarificado pois pode haver contaminação do líquido a ser extraído, o que deve ser assegurado por uma adequada taxa de extração de lamas que impeça o aumento da altura do manto (Monte et al., 2016).

2.4.3.4 Sedimentação por compressão (Tipo 4)

Este tipo de sedimentação ocorre quando a concentração de sólidos é muito elevada devido à compressão exercida pelo peso das partículas, que vão sedimentando em cima das partículas já sedimentadas, provocando a deslocação da água (Howe et al., 2012). Para ajudar a compactação dos sólidos pode ser usada agitação lenta de forma a fragmentar os flocos e libertar a água intersticial (Monte et al., 2016).

2.4.4 Filtração

A filtração tem como objetivo a remoção de sólidos em suspensão, incluindo alguns microrganismos como bactérias, vírus e ovos de parasitas. É utilizada, por exemplo, na eliminação de precipitados, na preparação da água residual para tratamentos subsequentes (como a desinfecção), na remoção de outros poluentes específicos e na desidratação de lamas (Monte et al., 2016).

A operação da filtração consiste na passagem da água através de um corpo poroso e permeável que retém partículas em suspensão. A eficiência da remoção das partículas por filtração vai depender de três fatores principais, sendo eles: características das partículas a filtrar, do filtro e o caudal de água a filtrar. As partículas a filtrar podem ter tamanhos, naturezas e concentrações diferentes e, portanto, o meio filtrante deve ser adequado para permitir a remoção da maioria destas

partículas de forma que a água filtrada tenha a qualidade que se pretenda (Metcalf & Eddy, 2014).

Por razões económicas é desejável que a velocidade de filtração seja a maior possível, de forma a minimizar a área de filtração. Porém, é comum que as partículas a filtrar tenham natureza floculenta, e a coesão destes flocos irá afetar a eficiência da filtração. Flocos pouco coesos são facilmente fragmentados por elevadas velocidades de filtração, aumentando a turvação da água filtrada, o que não é desejável (Monte et al., 2016).

2.4.4.1 Filtração em leito granular

A filtração em leito granular é utilizada para obter remoções suplementares de sólidos suspensos dos efluentes de processos do tratamento biológico e químico, e também como uma etapa de condicionamento que permitirá que a posterior desinfecção da água filtrada seja eficaz. Além disso, pode ser utilizada como um pré-tratamento para a filtração por membranas (Metcalf & Eddy, 2014).

O modo de funcionamento deste tipo de filtro consiste em fazer a água a filtrar atravessar verticalmente o meio filtrante por ação da gravidade ou por pressurização. Os filtros de pressão ocupam menos espaço, admitem perdas de carga relativamente altas (0.3 a 0.4 bar) e não necessitam de bomba para distribuição da água filtrada. Em contrapartida, os filtros de gravidade são mais baratos, porém com a desvantagem de ser necessário bombear a água filtrada para distribuição. A retenção das partículas ao longo de ambos filtros se dá ao longo da profundidade de todo o leito, conforme ilustrado pela Figura 6.

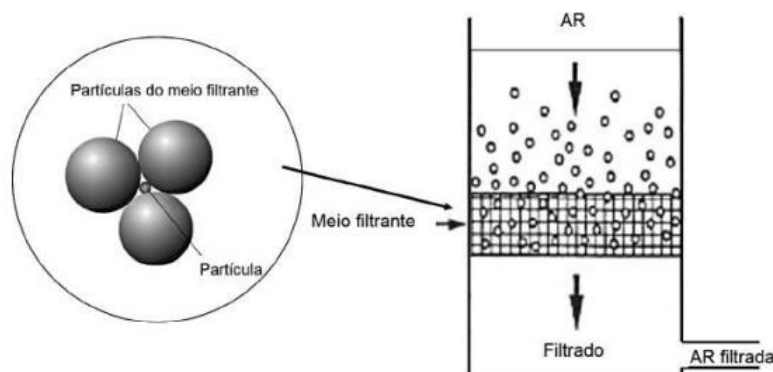


Figura 6: Filtro de Leito Granular (Monte et al, 2016).

Com a passagem do tempo durante a filtração o filtro acumula partículas nos interstícios granulares e a perda de carga começa a aumentar. Depois de um certo período a perda de carga do filtro ou a turvação do efluente atingem um valor pré-determinado e o filtro tem que ser lavado. Nas condições ideais o tempo requerido para a perda de carga atingir o valor limite deve ser o mesmo que o tempo de se atingir a turvação limite, porém na prática isto não ocorre e o evento que ocorre primeiro condiciona a lavagem do filtro (Metcalf & Eddy, 2014).

Os filtros granulares podem ser classificados de algumas formas, sendo elas (Droste & Gehr, 2018; Monte et al., 2016; Metcalf & Eddy, 2014; Beleza, 2007):

a) Consoante a constituição do meio filtrante:

- Podem ser estratificados ou não, ou seja, terem uma camada, dupla camada ou multicamadas de diferentes materiais.
- Podem ter diferentes meios filtrantes, sendo o mais comum o filtro de areia, seguido pelos filtros de antracite e carvão ativado.
- No caso dos filtros de dupla camada utiliza-se geralmente uma camada de antracite ou de carvão ativado sobre uma camada de areia. A camada de carvão combina a ação filtrante com a de adsorção de alguns poluentes, o que é interessante no tratamento de águas residuais. Outros materiais particularmente densos, como a granada e a ilmenite, podem ser utilizados em filtros multicamada.

b) Consoante a sua operação:

- Filtro semicontínuo: Neste tipo de filtro a operação deve ser interrompida para se realizar a lavagem. A frequência da lavagem depende da água a tratar, uma vez que se a água tiver elevada concentração de partículas o filtro ficará saturado mais cedo.
- Filtro contínuo: Neste tipo de processo a filtração e a lavagem ocorrem simultaneamente. Para tal, a água a tratar é introduzida no filtro pela parte inferior do leito de areia e flui para cima, e a água limpa é fornecida no topo. A areia suja é transportada para uma unidade de limpeza através de um fluxo de ar e, em seguida, é devolvida ao leito de areia através da parte superior.

c) Consoante o sentido do escoamento da água:

- Filtro de fluxo descendente: A água bruta entra na parte superior e atravessa o leito do filtro durante o ciclo de filtração; durante a lavagem, a água entra na parte inferior do filtro e sobe pelo leito. Este tipo de filtro é muito comum porque durante a operação funciona por gravidade e não requer pressão externa.
- Filtro de fluxo ascendente: Neste tipo de filtro, tanto no ciclo de filtração como durante a lavagem, a direção da água através do leito é ascendente. Uma vez que a operação é contrária à força de gravidade, este tipo de filtro consome mais energia do que o anterior para poder bombear a água.

d) Consoante a velocidade de filtração:

- Existem filtros granulares rápidos (80 a 200 L/m².min) e lentos (30 a 60 L/m².min), assim designados consoante o valor da velocidade de filtração. Apenas os filtros rápidos são utilizados na filtração de águas residuais devido à natureza orgânica dos sólidos suspensos a remover, que dariam origem a problemas de colmatção e mau cheiro em filtros lentos (Monte et al., 2016).

e) Consoante o método de lavagem:

- Usualmente a lavagem é realizada em contracorrente, utilizando água limpa ou água limpa com ar a uma velocidade que permita a expansão do leito até à sua fluidização, isto é, até que a mistura da água e dos grãos do leito filtrante em suspensão se comporte como um fluido. A remoção da sujidade se dá principalmente pelo movimento de fricção dos grãos entre si.
- A introdução do ar permite reduzir substancialmente o consumo de água na lavagem (cerca de 50%). Apesar disso, a técnica de lavagem dos filtros deve adequar-se ao tipo de meio filtrante e, assim, os filtros de dupla e múltiplas camadas não devem ser lavados com ar, pois isso impediria que após a lavagem os diferentes meios granulares se depositassem estratificadamente em camadas diferentes (Monte et al., 2016).

f) Consoante a altura do meio filtrante:

- A altura do meio filtrante depende do tipo de material e do número de camadas, podendo variar de 0,3 a 0,5 metros para leitos pouco profundos e de 1 a 3 metros para leitos profundos (Monte et al., 2016).

2.4.4.2 Filtração Superficial

Na filtração superficial a água a filtrar atravessa uma tela porosa apoiada num suporte rígido também poroso, a qual retém as partículas de dimensão superior ao poro da tela, formando o bolo de filtração (Monte et al., 2016). Os poros da tela filtrante tem, geralmente, entre 5 e 30 μm (Metcalf & Eddy, 2014). A Figura 7 representa o modo de funcionamento dos filtros superficiais.

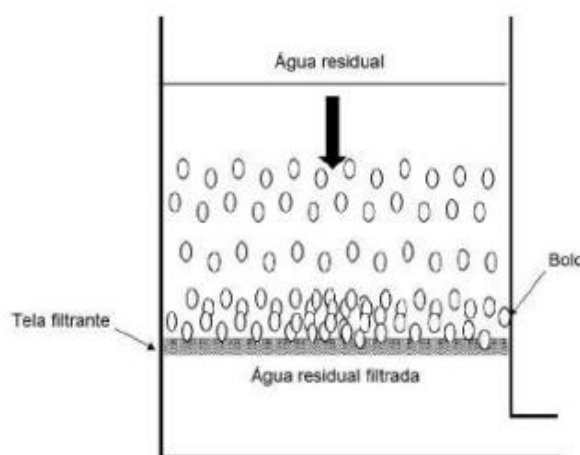


Figura 7: Filtro Superficial (Monte et al, 2016).

Tal como no filtro granular, a porosidade da tela diminui conforme os sólidos ficam retidos, aumentando a perda de carga. A perda de carga oferecida pela tela limpa varia com a idade do filtro e com o número de lavagens, sendo geralmente inferior à perda de carga devida ao bolo. A limpeza dos filtros pode ser feita por dois métodos: remoção dos sólidos por vácuo ou por lavagem contínua ou descontínua com jato de alta pressão. A lavagem é acionada automaticamente pelo aumento da perda de carga devido aos sólidos depositados.

2.4.4.3 Filtração por Membranas

Na filtração por membrana a gama de partículas a serem filtradas inclui constituintes que possuem de 0,0001 a 2,0 μm , ou seja, conseguem

remover partículas menores do que a filtração com leito granular ou superficial (Peters, 2010). Estes constituintes podem ser sais, nutrientes, metais, poluentes orgânicos, microrganismos, etc. A membrana, de fina espessura, atua como uma barreira seletiva à passagem de alguns constituintes da suspensão. A seletividade da membrana permite separar a alimentação em duas correntes distintas: a que atravessa a membrana, designada por permeado e que constitui a água tratada, e o concentrado, que contém os poluentes removidos (Monte et al., 2016). Este esquema de funcionamento é apresentado na Figura 8.

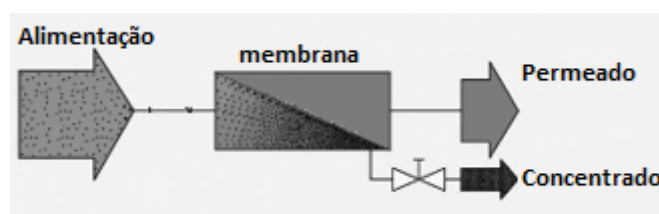


Figura 8: Esquema de funcionamento dos processos de membrana (Peters, 2010).

Existem diferentes processos de membranas consoante a utilização de diferentes estruturas de membrana e forças motrizes, sendo os processos mais utilizados no tratamento da água apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Características gerais dos processos de membranas (Metcalf & Eddy, 2014).

Processo de Membrana	Força Motriz da Membrana	Mecanismo de Separação Típico	Zona de operação típica (µm)	Constituintes típicos removidos
Microfiltração (MF)	Diferença de pressão hidrostática	Filtração	0.08-2.0	Sólidos suspensos, turvação, cistos e oocistos de protozoários, algumas bactérias e vírus
Ultrafiltração (UF)	Diferença de pressão hidrostática	Filtração	0.005-0.2	Macromoléculas, colóides, a maioria das bactérias, alguns vírus e proteínas
Nanofiltração (NF)	Diferença de pressão hidrostática	Filtração + solução-	0.001-0.01	Moléculas pequenas,

		difusão + exclusão		alguma dureza e vírus
Osmose Inversa (OI)	Diferença de pressão hidrostática	Solução-difusão + exclusão	0.0001-0.001	Moléculas muito pequenas, cor, dureza, sulfatos, nitrato, sódio e outros iões

Nota-se na Tabela 2 que as membranas de NF e OI operam sob um princípio de solução-difusão, onde os iões monovalentes se difundem através da membrana. É um princípio diferente da peneira, onde o contaminante é separado devido ao seu tamanho ser maior do que o tamanho dos poros da membrana. Já o princípio de exclusão, que também ocorre na NF e OI, baseia-se em interações eletrostáticas entre as partículas da alimentação e as cargas elétricas da própria membrana (Peters, 2010).

As membranas usadas para o tratamento de águas tipicamente consistem em uma fina película com espessura de 0,20 a 0,25 μm suportada por uma estrutura mais porosa de cerca de 100 μm de espessura. Podem ter natureza orgânica ou inorgânica, e uma estrutura simétrica ou assimétrica (Metcalf & Eddy, 2014).

Nos últimos anos as membranas têm sido desenvolvidas em configurações planas e tubulares. Com o objetivo de maximizar a razão área por unidade de volume, podem ser agrupadas em módulos com configurações diversas, conforme a Tabela 3.

Tabela 3: Tipo de configuração de membranas e de módulos de membranas (Monte, 2016).

Membrana	Módulos	
Plana	Módulo plano: membranas dispostas paralelamente, separadas por espaçadores e suportes porosos.	
	Módulo espiral: membrana suportada por espaçadores fixados e enrolados em redor de um tubo coletor central por onde flui o permeado.	
Tubular	Módulo tubular	Tubular ($d > 10 \text{ mm}$)
		Capilar ($0.5 < d < 10 \text{ mm}$)
		Fibras ocas ($d < 0.5 \text{ mm}$)

Os principais tipos de módulos usados para tratamento da água são o tubular, espiral ou de fibra oca, que serão apresentados a seguir (Monte et al., 2016; Metcalf & Eddy, 2014; Peters, 2010; Letterman & American Water Works Association., 1999):

- **Tubular:** Nesta configuração a membrana é fixada no interior do tubo de suporte, como mostra a Figura 9. Um ou mais tubos são colocados em um recipiente pressurizado apropriado e a alimentação é bombeada pelo tubo de alimentação. A água produzida é coletada no lado de fora dos tubos e o concentrado continua a fluir pelo tubo de alimentação.
- **Fibra Oca:** O módulo de fibra oca consiste em um feixe de centenas a milhares de fibras ocas. Todo o conjunto é inserido num recipiente pressurizado e a alimentação pode ser feita por dentro ou por fora da fibra. Possui o mesmo esquema de funcionamento do módulo tubular, sendo a principal diferença entre as membranas tubulares e as de fibra oca a dimensão do tubo/fibra utilizada, sendo as fibras ocas muito menores, como ilustra a Figura 10.
- **Espiral:** No módulo espiral a membrana plana é suportada por espaçadores fixados e enrolados em redor de um tubo coletor central por onde flui o permeado. Este módulo é apresentado na Figura 11. O termo espiral deriva do fato que o fluxo neste módulo segue um padrão espiral.

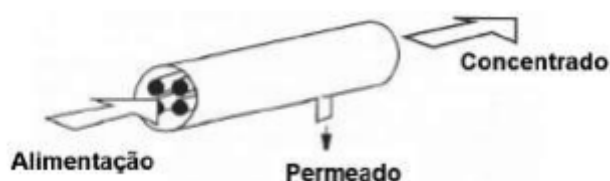


Figura 9: Esquema de funcionamento de um módulo tubular (Monte, 2016).

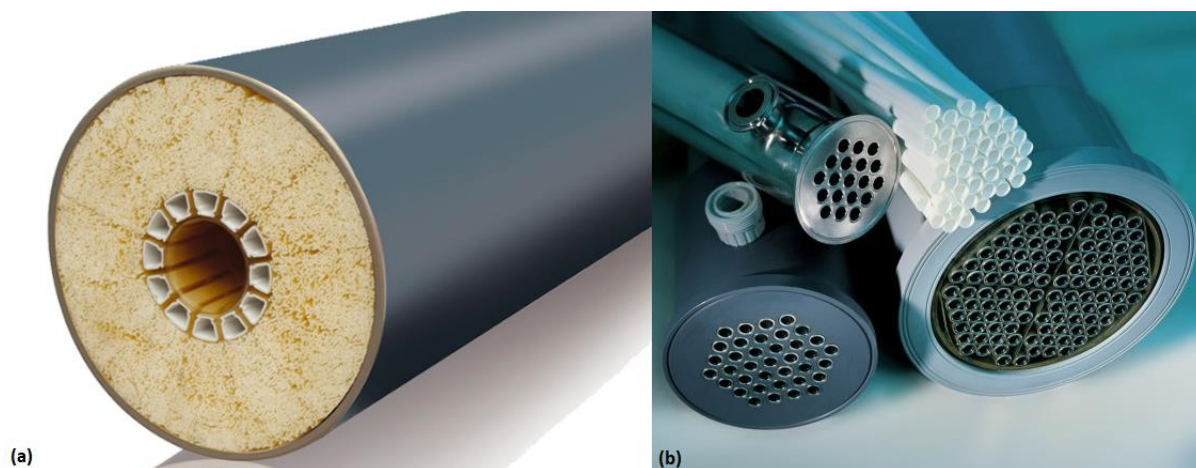


Figura 10: Módulos de membranas: (a) fibras ocas (b) tubular (Forward Osmosis Tech, 2014).

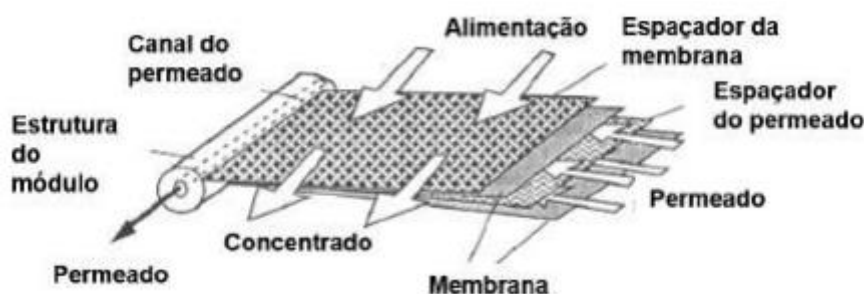


Figura 11: Esquema de funcionamento de um módulo espiral (Monte, 2016).

Ao planejar o design e a operação de um sistema de membranas é importante levar em consideração a possibilidade de incrustação da mesma, pois isto irá condicionar o pré-tratamento necessário, os requisitos de limpeza do sistema, as condições de operação, o custo e a sua performance. As causas para as incrustações podem ser um acúmulo de constituintes da água de alimentação na superfície da membrana, a formação de precipitados ou até danos à membrana devido a presença de substâncias químicas que podem reagir com a mesma ou agentes biológicos que podem colonizar a mesma.

Segundo Metcalf & Eddy (2014) três mecanismos costumam ser adotados para evitar o problema das incrustações, sendo eles um pré-tratamento da água de alimentação (que reduz a quantidade de sólidos suspensos e bactérias), a lavagem da membrana para remoção do material acumulado na superfície da membrana, ou a limpeza química da

membrana para remoção de constituintes que não conseguiram ser removidos através da lavagem convencional.

A lavagem ou limpeza química da membrana são mecanismos acionados quando é excedido um dos parâmetros operacionais da membrana, tal como o tempo de operação, o aumento da pressão transmembranar (gradiente de pressão entre os dois lados da membrana) ou a redução do fluxo de permeado (Monte et al., 2016).

As principais vantagens dos processos de membranas são a capacidade de remover poluentes dissolvidos ou de dimensão coloidal, a possibilidade de acomodar as membranas em unidades compactas (ideais para situações de espaço reduzido) e a grande flexibilidade do processo devido ao seu caráter modular. Em contrapartida, algumas das desvantagens dos processos de membrana são o alto consumo de energia, a necessidade de pré-tratamento da corrente de alimentação e o cuidado que se deve ter com o destino final do concentrado, que pode conter muitos poluentes.

2.4.5 Oxidação Química

2.4.5.1 Oxidação Química

Algumas substâncias encontram-se presentes na água na sua forma oxidada ou na forma reduzida, as quais são interconvertíveis por aceitação ou por perda de elétrons. A oxidação corresponde a uma perda de elétrons, enquanto a redução significa a aceitação de elétrons. Um par formado por um aceitador e um doador de elétrons constitui um par oxidação/redução ou, mais simplificada, par redox (Monte et al., 2016).

A oxidação química envolve a adição de um oxidante a água que irá reagir diretamente com os contaminantes orgânicos e inorgânicos. A oxidação química durante o tratamento de águas é muito utilizada para a remoção de espécies inorgânicas, como o Fe e Mn, mas também pode ser usada para remover outros compostos que conferem cor, cheiro e sabor, além de otimizar o desempenho de outras etapas do tratamento (como a coagulação, por exemplo, que passa a precisar de uma dose

menor de coagulante). Como a oxidação depende de reações específicas entre oxidantes e compostos alvo, a cinética da reação controla a eficácia do processo e, em alguns casos, a reação de oxidação pode ser relativamente lenta (Howe et al., 2012).

Os oxidantes utilizados mais frequentemente são o cloro (Cl_2) e seus derivados, ozono (O_3), peróxido de hidrogénio (H_2O_2), permanganato de potássio (KMnO_4) e o oxigénio (O_2) (Metcalf & Eddy, 2014; Howe et al., 2012; Letterman & American Water Works Association., 1999). Estes podem ser adicionados em pontos específicos, como por exemplo durante o tratamento para controlo do cheiro, ou no final do tratamento, antes da reutilização da água ou da sua descarga.

2.4.5.2 Remoção do ferro e manganês das águas

O ferro e o manganês são metais abundantes na crosta terrestre e, por isso, são frequentemente encontrados nas águas. Nos solos encontram-se sob a forma de minerais e são facilmente solubilizados, provocando elevadas concentrações na água. Teores elevados de ferro são encontrados com maior frequência nos seguintes casos (Richter & Azevedo Netto, 1991):

- Águas superficiais com matéria orgânica, nas quais o ferro se apresenta ligado ou combinado com a matéria orgânica e, frequentemente, em estado coloidal;
- Águas subterrâneas e agressivas (ou seja, com pH baixo, ricas em gás carbónico e sem oxigénio dissolvido), sob a forma de bicarbonato ferroso dissolvido;
- Águas poluídas por certos resíduos industriais ou algumas atividades de mineração.

As principais consequências da presença destes metais nos sistemas de abastecimento de águas são o aparecimento de depósitos e incrustações nas tubagens, manchas nas canalizações e tecidos, sabor e cheiro nas águas de consumo humano, além de interferir nos processos industriais (por exemplo fabricação de papel e tecidos) e possibilitar o aparecimento de bactérias ferruginosas nocivas nas tubagens (Moruzzi & Reali, 2012).

Estes metais, quando presentes nas águas naturais de baixo pH e pouco oxigênio, encontram-se frequentemente nas suas formas solúveis e incolores (Fe^{2+} e Mn^{2+}). Em condições oxidantes formam precipitados de Fe^{3+} e Mn^{4+} que podem conferir cor laranja, referente à formação do hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), e castanho escuro, devido à formação do dióxido de manganês (MnO_2).

Devido aos inúmeros problemas que estes metais podem causar e a frequência com que aparecem nas águas, é de extrema importância realizar a remoção dos mesmos. Este processo é geralmente realizado através da oxidação química e posterior remoção do precipitado através da decantação e/ou filtração. A escolha do oxidante químico irá depender da água a tratar e suas quantidades de ferro e manganês.

CAPÍTULO 3

3 Metodologia

3.1 Colaboração no desenvolvimento dos protótipos

3.1.1 Protótipos de equipamentos

De forma a proteger a propriedade intelectual do projeto ARK-CEA-1, não serão apresentados os designs dos protótipos e nem as quantidades exatas dos reagentes utilizados nas experiências desenvolvidas. Em contrapartida, apresenta-se na Figura 12 um esquema dos protótipos de equipamentos a serem desenvolvidos, com base numa simulação simplificada de uma estação de tratamento de águas. A ideia do projeto é que os módulos dos equipamentos possam ser comercializados separados ou de forma conjunta a simular a ETA.

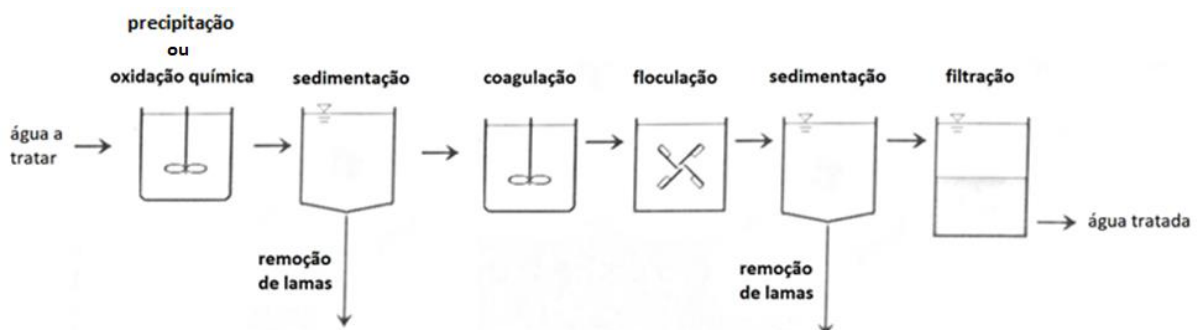


Figura 12: Esquema de funcionamento dos protótipos a serem desenvolvidos.

Existem alguns parâmetros que são de extrema importância de serem acompanhados durante o tratamento da água. Um deles é o pH, pois muitas etapas do tratamento da água dependem de estar na zona de pH ideal para poderem ocorrer da forma desejada. Outros dois parâmetros muito importantes de se controlarem são a turbidez e a cor. A turbidez indica a presença de partículas em suspensão, e a cor indica que há substâncias dissolvidas para serem removidas.

Existem valores limites padrões para os parâmetros de pH, cor e turbidez após o tratamento da água, mas estes dependem do uso que

será dado à água tratada. Tendo estes fatos em conta, decidiu-se por ter equipamentos portáteis para ler tais parâmetros, quando necessário, durante as experiências nos protótipos.

A seguir será feita uma breve apresentação de cada módulo:

3.1.1.1 Precipitação Química

A precipitação química é uma técnica utilizada para remoção de determinados poluentes que se encontrem dissolvidos ou suspensos, como por exemplo os metais pesados ou o fósforo. A adição à água a tratar de compostos que alteram o equilíbrio das espécies ali presentes torna possível a remoção do poluente.

3.1.1.2 Oxidação Química

Numa ETA a oxidação química costuma ocorrer antes do processo de coagulação-floculação, como mostra a Figura 12. Nestes casos pode-se chamar também de pré-oxidação. Os objetivos principais são normalmente remover algas que possam interferir nos processos de coagulação-floculação, remover cheiro e sabor devido à presença de substâncias orgânicas e remover ferro e manganês. Porém, ressalta-se que esta etapa também pode ocorrer no fim do tratamento após a filtração.

3.1.1.3 Coagulação-Floculação

Este módulo tem como objetivo remover certas impurezas não solúveis na água que são demasiado pequenas para decantar ou para ficarem retidas por filtração. Estas partículas conferem turvação e por vezes cor à água e para a sua remoção é preciso agrega-las através do processo de coagulação, num tanque de mistura rápida. A seguir a mistura é encaminhada para o tanque de floculação onde é adicionado um floculante que irá ajudar a aumentar o tamanho dos flocos, o que facilita a sedimentação e remoção dos mesmos.

3.1.1.4 Sedimentação

Será desenvolvido um tanque de sedimentação de forma que à medida que as partículas que se depositem no fundo estas possam ser

removidas, como ilustra a Figura 12 e a água clarificada saia pela extremidade superior do decantador.

3.1.1.5 Filtração de areia

A estação de filtração irá conter um filtro de areia rápido e de fluxo descendente. O seu uso será após o tanque de sedimentação para remoção dos sólidos suspensos que não sedimentaram a tempo de serem removidos. Além utilizar este módulo para separar as lamas dos sobrenadantes nas experiências desenvolvidas nos módulos de precipitação, oxidação e coagulação-floculação, também serão desenvolvidas outras experiências específicas deste módulo para que se perceba o funcionamento do filtro de areia, como identificar a necessidade da lavagem do filtro e como se deve realizar esta lavagem.

3.1.2 Teste de Materiais

Para dar início a confecção dos tanques para as estações a GSFAN forneceu seis diferentes materiais para serem testados quanto à resistência química dos mesmos. O teste consistiu em deixar os materiais em contacto com os reagentes planeados inicialmente para serem utilizados nas experiências. Utilizou-se soluções mais concentradas do que realmente se pretende nas experiências uma vez que o período de testes decorreu ao longo de um curto intervalo de tempo (relativamente à situação real), e pretendeu-se usar condições mais drásticas na tentativa de avaliar se o uso continuado com soluções diluídas pode ter efeitos indesejáveis nos materiais. A duração do teste foi de sete dias devido ao curto tempo entre a entrega dos materiais e o início da confecção dos tanques. Os reagentes utilizados foram:

- Lixívia comercial (3%)
- FeCl_3 10%
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 10%
- HCl PA
- HCl 5M
- H_2SO_4 PA
- H_2SO_4 1M

O material escolhido deverá ser aquele que sofre as mínimas alterações possíveis na presença destes reagentes.

3.2 Desenvolvimento das experiências

Os manuais teóricos foram elaborados com base na revisão bibliográfica elaborada nesta dissertação, porém com uma linguagem mais simples e acessível para servirem de suporte a formação dos operadores. Estes manuais serão utilizados para alimentar a plataforma interativa que será criada pela GSFAN.

A partir destes manuais foram escolhidos alguns temas, com base nos contaminantes mais recorrentes encontrados nas ETA e ETAR, para o desenvolvimento das experiências. Os temas escolhidos para elaboração das experiências serão descritos a seguir.

3.2.1 Experiência 1: Remoção do fósforo

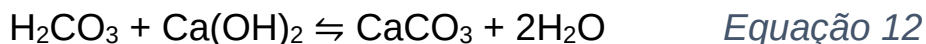
O fósforo é um elemento de grande importância ambiental, uma vez que quando presente em elevadas quantidades, especialmente em conjunto com o azoto e em condições propícias, pode originar a eutrofização das águas superficiais (Sawyer et al., 2003). Por este motivo a sua presença nos efluentes deve ser controlada nas estações de tratamento de águas, sendo importante que se desenvolva uma experiência que aborde a remoção do mesmo. Para isso, realizou-se uma pesquisa bibliográfica a fim de verificar, na teoria, quais as condições ótimas para a remoção deste elemento e os reagentes mais utilizados para tal.

A química da formação dos precipitados de fosfato é complexa devido aos complexos formados entre os fosfatos e os metais, entre os metais e outros ligantes e ainda as reações entre os metais e as espécies responsáveis pela alcalinidade. A seguir serão apresentadas as três formas mais comuns de precipitação do fósforo (Metcalf & Eddy, 2014; Sawyer et al., 2003):

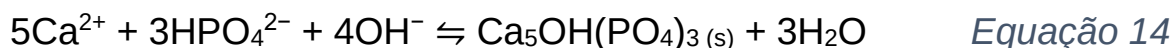
a) Precipitação de fósforo com cálcio

Quando o íon cálcio é adicionado à água na forma de Ca(OH)_2 o mesmo reage com o ácido carbónico (H_2CO_3) e com a alcalinidade

presente na água de acordo com a Equação 12 e a Equação 13. Uma vez que grande parte das águas têm um pH inferior a 8,3, a alcalinidade encontra-se sob a forma de hidrogenocarbonatos (bicarbonatos), cujo mais frequente é o de cálcio, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.



Para que haja precipitação do fosfato de cálcio é necessário continuar a adição de forma a elevar o pH acima de 9,5. A partir deste ponto o excesso de ião cálcio reage com os fosfatos e dá origem a um precipitado insolúvel de $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ denominado hidroxiapatite, segundo a Equação 14. O precipitado formado pode então ser removido por decantação e/ou filtração, conseguindo-se residuais da ordem de 1,0 mg/L (Metcalf & Eddy, 2014).

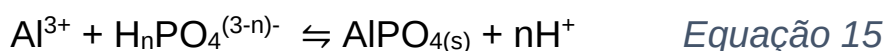


Uma vez que o pH fica bastante elevado é necessária uma correção posterior à separação do precipitado, sendo realizada, por exemplo, por adição de ácido ou recarbonatação pela injeção de dióxido de carbono (CO_2).

A razão molar cálcio/fósforo é de 5:3, no entanto, na prática podem ser necessárias quantidades superiores a depender da composição da água a tratar. Com base nesta pesquisa será desenvolvida uma experiência de remoção do fósforo com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e serão testadas três diferentes concentrações de P: 10, 25 e 50 mg P/L. A quantidade de cal será testada estequiometricamente e em excesso.

b) Precipitação de fósforo com sais de alumínio

O sulfato de alumínio é por excelência o sal de alumínio (Al) mais usado para precipitação química de fosfatos. A reação da sua precipitação com o fósforo é traduzida pela Equação 15 (Metcalf & Eddy, 2014):



Segundo Metcalf & Eddy (2014) a zona de pH ótimo para ocorrer a precipitação do AlPO_4 varia entre 5 a 7, com o mínimo de solubilidade a

ocorrer a 6. Porém, é importante ressaltar que a Equação 15 é simplista demais e que, na realidade, existem muitas outras reações concorrentes a esta, e suas constantes de equilíbrio associadas devem ser consideradas. Além disso, efeitos de alcalinidade, pH e outros ligantes encontrados nas águas também irão afetar a quantidade de sulfato de alumínio necessária para a remoção do fósforo e, por estes motivos, esta quantidade deve ser determinada experimentalmente. A razão típica de proporção molar encontrada entre Al e P varia entre 1,4 e 2,3 para uma remoção de 75 a 95% de fósforo.

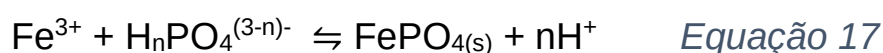
A adição de sulfato de alumínio conduz a uma diminuição do pH da água, e muitas já apresentam pH ligeiramente alcalinos ou próximo da neutralidade, pelo que a diminuição do pH é geralmente benéfica, sendo suficiente para atingir o pH ótimo para a precipitação dos fosfatos. No entanto, em especial para águas naturais, o pH pode já ser baixo e neste caso pode ser necessário usar um outro sal de alumínio, que não contenha o ião sulfato e que, portanto, não conduza a uma redução do pH, mas sim um ligeiro aumento, como por exemplo o aluminato de sódio, segundo a Equação 16.



Com base nesta pesquisa será desenvolvida uma experiência de remoção do fósforo com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. A quantidade de alumínio será testada estequiometricamente e em excesso enquanto que a concentração de fósforo usada será a que, nas experiências feitas com a cal, resultar melhor quantidade de flocos com a menor concentração possível, para que se possa ter uma boa visualização dos ensaios mas sem gastar demasiado reagente.

c) Precipitação de fósforo com sais de ferro

Para a precipitação química de fosfatos com ferro tanto podem ser usados sulfatos ou cloretos, tanto de Fe^{2+} como de Fe^{3+} , conduzindo a resultados equivalentes, sendo o mais utilizado o cloreto férrico (FeCl_3). A reação predominante é a representada na Equação 17.



Também como na remoção com alumínio esta equação é demasiado simplista pois ocorrem inúmeras reações que competem com esta, devendo a quantidade ideal de precipitante ser determinada

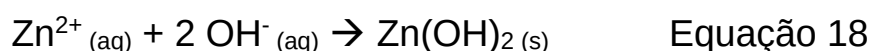
experimentalmente. Devido a similaridade da precipitação química com ferro e alumínio, optou-se por realizar apenas a experiência com o sulfato de alumínio, reagente com pronta disponibilidade para se iniciar os testes no laboratório.

3.2.2 Experiência 2: Remoção do zinco

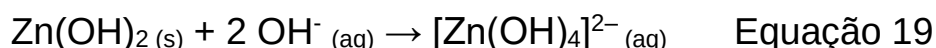
Os metais pesados são um grupo de elementos químicos que não são degradados quimicamente e nem biologicamente, tendo tendência a acumular-se nos organismos vivos. Estes metais são frequentemente utilizados em processos industriais, tendo como exemplos a utilização do cádmio e do níquel em baterias e chapas metálicas resistentes à corrosão, o crômio como um componente importante em ligas de alto desempenho e na produção de corantes e pigmentos, o cobre na produção de fios elétricos e o zinco na produção de baterias, ligas, tintas e cosméticos (APA, 2021). Devido a isso, é de extrema importância o desenvolvimento de uma experiência de remoção de um destes metais, já que podem estar presentes nas águas a serem tratadas.

Optou-se por utilizar o zinco na experiência por ser um metal em que, segundo a APA (2021), a exposição a níveis prejudiciais é altamente improvável, só ocorrendo por meio do consumo de uma água contaminada. Além disso, havia pronta disponibilidade do reagente no laboratório para se iniciar os testes.

A presença do zinco em efluentes industriais costuma ser na forma de Zn^{2+} , um ião incolor. Quando a solução se encontra num pH entre 7 e 13 o Zn^{2+} precipita como hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) através da Equação 18 (Sawyer et al., 2003).



O hidróxido de zinco é um precipitado de cor branca e estável na faixa de pH referida. Porém, a solubilidade de um composto depende também da sua capacidade para formar iões complexos. Com o aumento da alcalinidade do meio mais iões OH^{-} estarão em solução, e a solubilidade do hidróxido de zinco é bem maior nestas condições, uma vez que há a formação de um complexo $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ mais estável de acordo com a Equação 19.



Este complexo formado é solúvel e incolor. Portanto, no momento em que se precipita o zinco na forma de hidróxido para despoluir um efluente contaminado, é preciso ter cuidado com o aumento do pH, para que não se eleve a ponto de dissolver o precipitado que se deseja remover.

A experiência a ser desenvolvida deve então abordar a formação do precipitado insolúvel e sua posterior dissolução ao formar o complexo, para que seja mostrado aos operadores a importância de se trabalhar na gama ideal de pH, e o quão prejudicial pode ser a utilização de reagente em excesso.

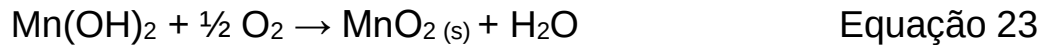
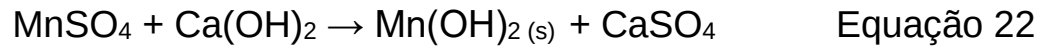
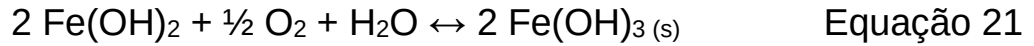
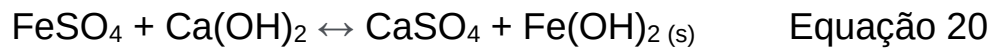
3.2.3 Experiência 3: Remoção do Ferro e do Manganês

Já se sabe que a presença de ferro e manganês nas águas é muito comum e as consequências são inúmeras, portanto, constatou-se a necessidade do desenvolvimento de experiências que abordassem este problema tão recorrente nas estações de tratamento de águas e águas residuais.

Segundo Metcalf & Eddy (2014) o método mais comum de remoção destes metais é a oxidação química, pelo que é preciso avaliar qual oxidante utilizar nas experiências para cada um dos metais. Espera-se que o Fe^{2+} se oxide a Fe^{3+} e precipite na forma de Fe(OH)_3 (laranja) e o Mn^{2+} se oxide a Mn^{4+} e precipite na forma de MnO_2 (castanho escuro). Estes precipitados podem posteriormente serem removidos por decantação e/ou filtração.

Dentre os oxidantes mais comuns utilizados no tratamento da água, como o cloro (Cl_2) e seus derivados, ozono (O_3), peróxido de hidrogénio (H_2O_2), permanganato de potássio (KMnO_4) e o oxigénio (O_2), optou-se por realizar as experiências com o oxigénio do ar, afim de se minimizar os custos com reagentes. O ideal ao utilizar o oxigénio como oxidante é que, para garantir a oxidação das espécies, se trabalhe num pH acima de 7 para o ferro e acima de 9 para o manganês (Degrémont, 1979). O ajuste do pH é geralmente necessário e feito com uso de Ca(OH)_2 , cujas

reações são as apresentadas na Equação 20, Equação 21, Equação 22 e na Equação 23.



Com base nesta pesquisa serão desenvolvidas duas experiências, uma para remoção de Fe e outra para remoção do Mn de uma água bruta. Serão testadas diferentes concentrações destes contaminantes na água e o ajuste do pH com Ca(OH)_2 . A adição da cal será testada em quantidade estequiométrica e em excesso. O oxigênio será fornecido a solução através da agitação vigorosa do ensaio no Jar Test.

3.3.4 Experiência 4: Coagulação-Floculação

O processo de coagulação-floculação está presente no tratamento primário da água e é de extrema importância para remoção de impurezas não solúveis na água, mas pequenas demais para serem retiradas por decantação e/ou filtração. Desta forma, é imprescindível o desenvolvimento de uma experiência neste âmbito.

Nesta experiência deve ser ensinado aos operadores os principais aspectos que afetam a eficiência do tratamento, sendo os objetivos principais verificar a importância de se trabalhar na zona de pH do coagulante, com agitação ideal para não haver quebra de flocos e nas doses ideais de coagulante. Também deverá se testar a experiência com auxílio de coadjuvantes de coagulação.

Para a simulação de uma água residual de uma indústria têxtil optou-se pela utilização de um corante orgânico com pronta disponibilidade no laboratório. Segundo Beleza (2007) os coadjuvantes de coagulação mais comuns são a sílica ativada, polieletrólitos e a argila.

Devido a pronta disponibilidade de um polieletrólito e da argila verde, optou-se por testá-los como coadjuvantes.

Como coagulante será utilizado o sulfato de alumínio, o mais utilizados nas estações de tratamento de águas e águas residuais por ser um reagente de fácil aquisição e com reduzidos custos associados. O íon trivalente Al^{3+} do sulfato de alumínio irá envolver-se à volta da superfície das partículas coloidais presentes, o que provocará uma diminuição das forças de repulsão entre partículas, propiciando o processo de coagulação (Metcalf & Eddy, 2014).

Segundo Metcalf & Eddy (2014), para além das interações ião-coloide, os produtos de hidrólise dos sais metálicos na água são os principais responsáveis pela agregação das partículas. No caso do sulfato de alumínio, o Al^{3+} em solução, por hidrólise com os grupos hidroxilo da água, dá origem a diferentes produtos de diferentes cargas em diferentes pH, chamados de produtos de hidrólise, que vão desde o complexo simples de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ até uma infinidade de outros complexos. Apesar de alguns autores estudarem modelos teóricos para explicar a hidrólise do alumínio, como Feng et al. (2008) e Letterman & American Water Works Association. (1999), até hoje a química completa da formação destas reações de hidrólise não é bem conhecida.

Na Figura 13 encontra-se ilustrada a solubilidade das diferentes espécies que o íon Al^{3+} forma em solução através da representação da concentração do metal em função do pH. Apenas as espécies mononucleares estão representadas pois as espécies polinucleares são extremamente dependentes da química da água a tratar (Metcalf & Eddy, 2014). A região dentro da linha a negrito delimita a área onde se dá a precipitação do hidróxido de alumínio. Fora desta região não há formação de precipitados e encontra-se os diversos produtos de hidrólise, sendo os principais deles ilustrados no gráfico (AlOH_4^- e AlOH^{2+}). Do gráfico nota-se que o pH ótimo para precipitação do hidróxido de alumínio é 6.

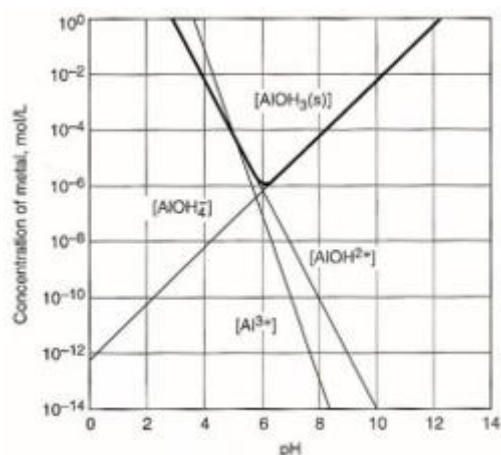


Figura 13: Concentração das diferentes espécies de Al^{3+} em função do pH (Metcalf & Eddy, 2014).

A adição da maioria dos coagulantes atua como um ácido, e com o sulfato de alumínio não é diferente. Portanto, ao adicionar $Al_2(SO_4)_3$ à água a tratar, o mesmo irá consumir a alcalinidade da água e reduzir o seu valor de pH. Tendo em conta a estequiometria das reações torna-se frequente a adição de reagentes que elevem a alcalinidade para que estas reações decorram como pretendido (Silva, 2010).

CAPÍTULO 4

4 Resultados e discussão

4.1 Decisões tomadas na colaboração do desenvolvimento dos protótipos

4.1.1 Resultados do teste de material

Os materiais que foram utilizados são apresentados na Figura 14 e na Figura 15.

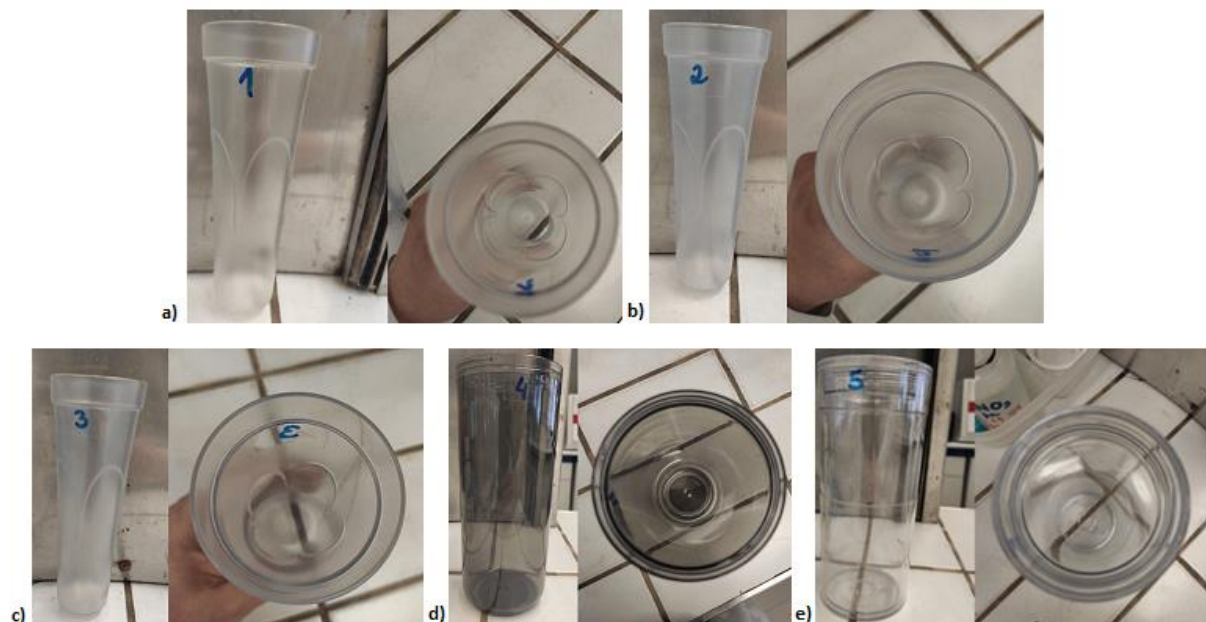


Figura 14: Materiais a serem testados: (a) Material 1 (b) Material 2 (c) Material 3 (d) Material 4 (e) Material 5.



Figura 15: Material 6 a ser testado.

A Figura 16 apresenta os materiais de 1 a 5 com as soluções utilizadas para o teste. Foram feitas marcas nos níveis com caneta azul para verificar posteriormente se ficariam marcas de níveis das soluções.



Figura 16: Materiais 1, 2, 3, 4 e 5 preparados para o teste

A Figura 17 apresenta o teste realizado no material 6, que por ter geometria diferente, foi realizado com o contacto de apenas 5 gotas de cada reagente.

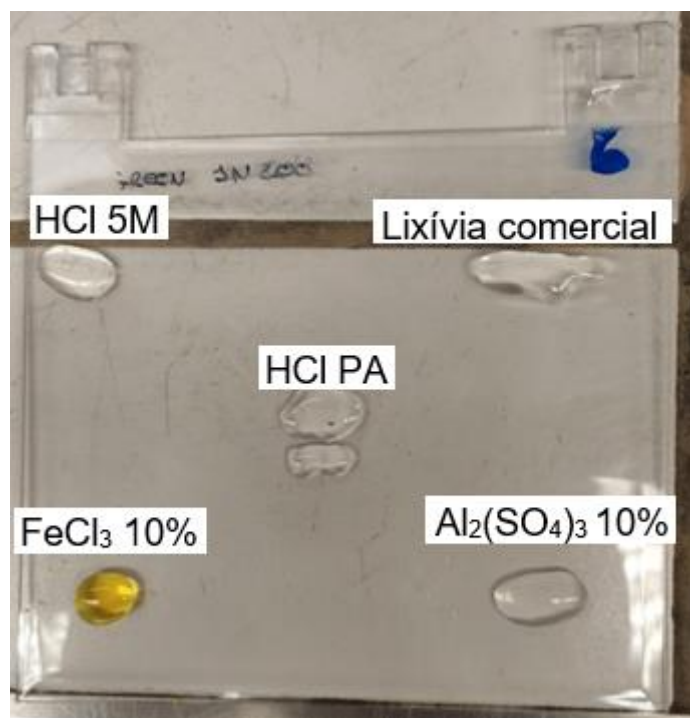


Figura 17: Material 6 preparado para o teste

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos no teste de material.

Tabela 4: Resultados do teste de material.

Reagente em estudo	Resultados observados após lavagem do material com água e sabão					
	Material 1	Material 2	Material 3	Material 4	Material 5	Material 6
Lixívia comercial 3%	Sem alteração aparente					
Suspensão de cloreto férrico $\approx 10\%$	Sem alteração aparente					
Suspensão de sulfato de alumínio $\approx 10\%$	Sem alteração aparente					
Ácido clorídrico 5N	Sem alteração aparente					
Ácido clorídrico concentrado (37%)	O ácido ataca o material	Sem alteração aparente				
Ácido sulfúrico concentrado (96%)	O ácido ataca o material	Sem alteração aparente	Sem alteração aparente	O ácido ataca o material	Sem alteração aparente	O ácido ataca o material
Ácido sulfúrico diluído 1M	Sem alteração aparente	Sem alteração aparente	Sem alteração aparente	Sem alteração aparente	Sem alteração aparente	Sem alteração aparente

Conforme mostra a Tabela 4, todos os materiais retomam ao aspeto inicial após lavagem, exceto o material 1 que é atacado pelo HCl concentrado e H_2SO_4 concentrado, e os materiais 4 e 6 que são atacados

pelo H_2SO_4 concentrado. A Figura 18 ilustra o ataque dos ácidos no fundo do material 1.



Figura 18: Fundo do material 1 atacado pelo HCl concentrado.

Estes resultados foram entregues à GSFAN para que fossem tomadas as decisões à respeito do material com melhor custo-benefício para a confecção dos tanques, ou seja, levando em conta outros aspectos além da resistência química.

4.2 Resultados das experiências

Todas as experiências foram estudadas inicialmente em *jar test* para poder encontrar as melhores condições das mesmas. Quando os protótipos estiverem prontos para uso todas as experiências escolhidas serão validadas nos mesmos e ajustadas caso necessário. Os parâmetros de cor e turvação não puderam ser acompanhados durante as experiências pois o equipamento portátil ainda não estava disponível.

4.2.1 Remoção do Fósforo

Criou-se inicialmente um procedimento para realização das experiências do fósforo:

1. Preparar solução inicial na concentração desejada: Pesar a quantidade adequada de K_2HPO_4 e completar à 1L de água.
2. Agitar a 200 rpm por 1 minuto para garantir que a solução está bem homogeneizada.
3. Medir o pH da solução inicial.

4. Adicionar a quantidade necessária do agente precipitante.
5. Medir o pH novamente.
6. Fazer o ajuste do pH para o pH ótimo, quando necessário, com Ca(OH)_2 .
7. Agitar a 200 rpm por 3 min.
8. Reduzir agitação para 60 rpm e deixar por 3 minutos para promover a agregação dos flocos.
9. Reduzir agitação para 20 rpm e deixar durante 8 minutos para permitir a aglomeração dos flocos sem quebrar os flocos já formados.
10. Desligar a agitação e deixar os flocos sedimentarem por 15 minutos.

a) Remoção do fósforo com uso do Ca(OH)_2

Inicialmente definiu-se a concentração de 50 mg/L para testar a quantidade de cal a ser utilizada na experiência. Escolheu-se esta concentração elevada pois desta forma não haveria problemas no ensaio em relação a pouca quantidade de flocos formados, o que poderia prejudicar a visualização da experiência. Foram testadas as seguintes proporções molares de Ca:P: 5:3 (estequiométrica), 7,5:3 (50% de excesso) e 10:3 (100% de excesso), chamadas respectivamente de ensaio 1, 2 e 3.

Na Figura 19 apresenta-se a solução inicial de fósforo, incolor, e na Figura 20 os resultados dos flocos com a cal após 15 minutos de sedimentação.

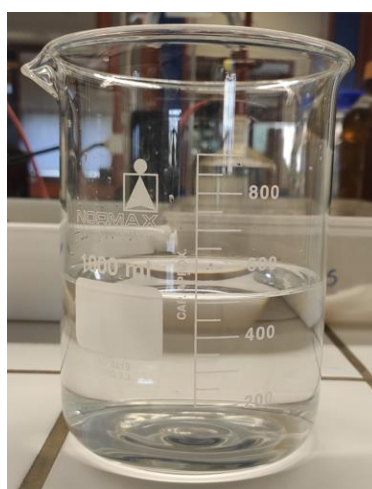


Figura 19: Solução inicial de 50 mg/L de P

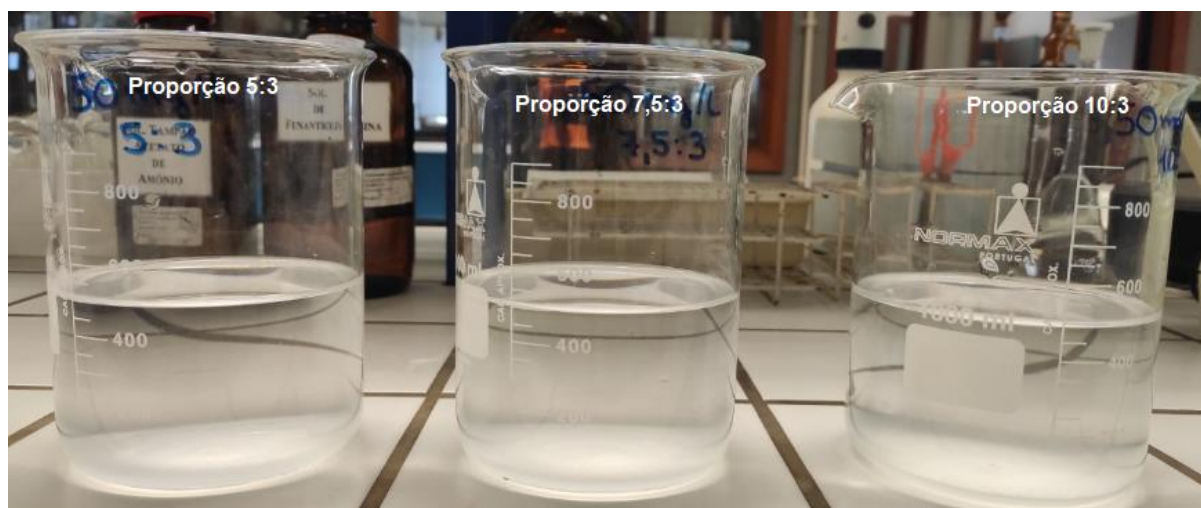


Figura 20: Flocos formados após adição de cal dos ensaios na proporção Ca:P de 5:3, 7,5:3 e 10:3

Verificou-se para o ensaio 1 um pH final de 11, enquanto que para os ensaios 2 e 3 o pH final foi de 11,5 e 11,7, respetivamente. Para que houvesse precipitação do fosfato de cálcio, segundo Metcalf & Eddy (2014), era necessário pH maior que 9,5, o que foi atingido em todos os ensaios. Todos os ensaios apresentaram parte da cal não dissolvida no fundo, o que se deve ao fato de estar a usar um reagente que contém uma quantidade de impurezas significativa, e apresentaram boa quantidade de flocos e boa sedimentação após 15 minutos.

Como não se notou diferença no resultado final entre os três ensaios, nem no tamanho dos flocos e nem na quantidade dos mesmos, escolheu-se por prosseguir os estudos na proporção estequiométrica, por não haver razão para utilizar mais reagente do que o necessário. Feita esta decisão avançou-se para o estudo da concentração ideal para a experiência.

Realizou-se novamente o procedimento pré-determinado para o fósforo, desta vez apenas com proporção estequiométrica de cal, e testou-se o ensaio agora para as outras duas concentrações pré-determinadas, 10 e 25 mg de P/L, sendo estes chamados de ensaios 4 e 5. Os resultados após adição de cal encontram-se na Figura 21 e Figura 22.

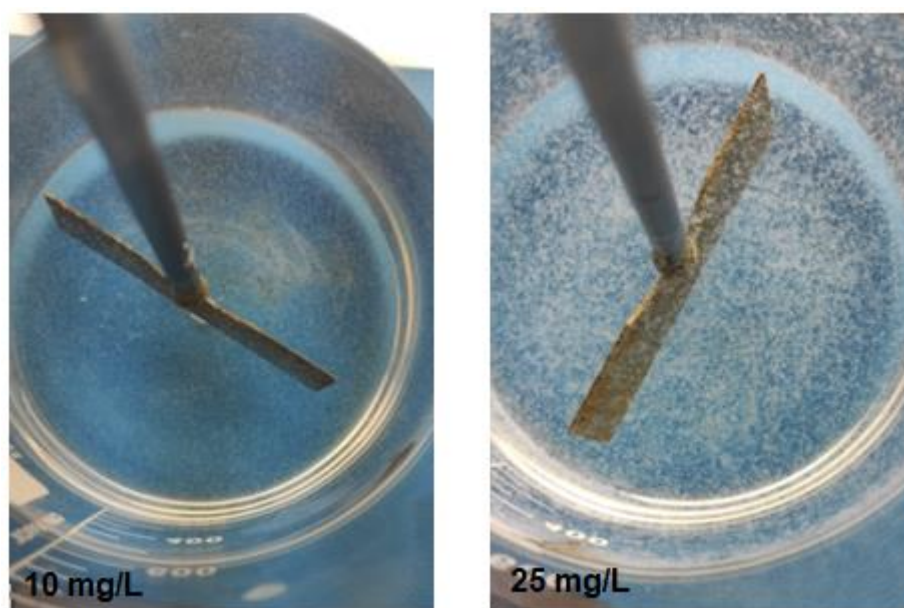


Figura 21: Flocos obtidos ao realizar a experiência nas concentrações de 10 mg/L e 25 mg/L.

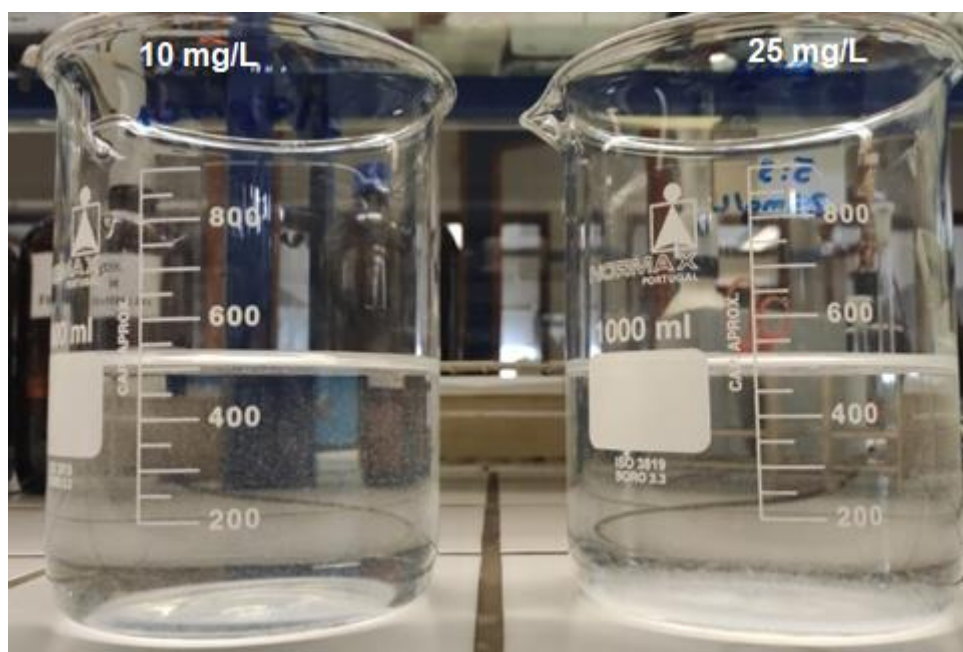


Figura 22: Sedimentação dos flocos após 15 minutos para os ensaios de 10 e 25 mg de P/L.

O pH de ambos ensaios foi de 11,0, ou seja, dentro da zona ideal pretendida. Pode-se concluir que no ensaio 4 forma-se muito pouco precipitado e, como são poucos e leves, não sedimentam completamente ao fim dos 15 minutos. Já no ensaio 5 obteve-se uma boa quantidade de flocos e boa sedimentação ao fim do tempo pretendido. Em comparação com a concentração de 50 mg/L (ensaio 1) escolheu-se a de 25 mg/L

para que haja um menor consumo de reagentes, já que esta última já permite uma boa visualização dos flocos e tem boa sedimentação em 15 minutos.

b) Remoção do fósforo com uso do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Para a concentração de 25 mg de P/L foi estudada a utilização de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como agente precipitante na proporção estequiométrica, com 50% e 100% de excesso, sendo definidos os ensaios 6, 7 e 8, respetivamente. Conforme já era esperado a adição de sulfato de alumínio conduziu a uma diminuição do pH da água para cerca de 3,9, o que é fora da zona de precipitação do P (sendo o pH ótimo 6). Portanto, para ajustar o pH ao ótimo utilizou-se solução de NaOH 2N. A seguir apresenta-se o resultado dos ensaios na Figura 23.

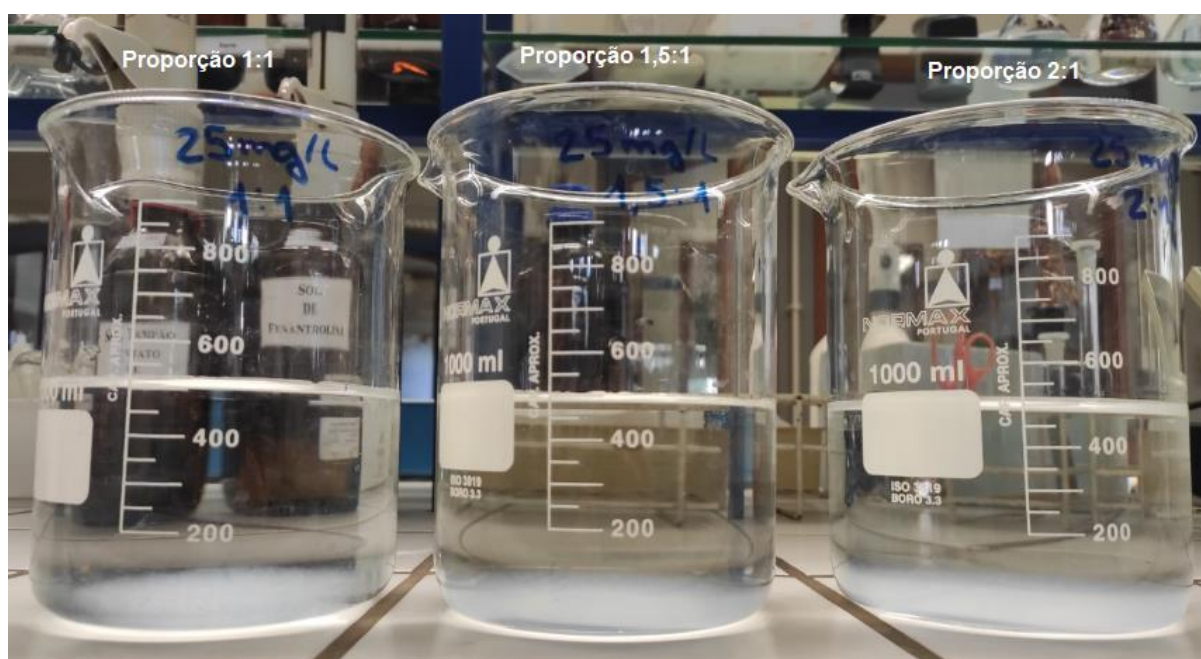


Figura 23: Flocos após sedimentação para as proporções de 1:1, 1,5:1 e 2:1 entre Al e P.

Pode-se observar que os ensaios realizados com excesso de sulfato de alumínio apresentaram mais flocos do que o ensaio na proporção estequiométrica. Tal já era esperado, conforme relatado por Metcalf & Eddy (2014), que é habitual que as dosagens práticas sejam mais elevadas do que a estequiométrica devido as reações concorrentes que estão a acontecer. Dentre os três ensaios escolheu-se prosseguir com a proporção de 1,5:1 entre alumínio e fósforo, pois já apresenta uma

boa quantidade de flocos para a visualização na experiência que será feita na estação.

4.2.2 Remoção do Zinco

A seguir apresenta-se o procedimento criado para realização desta experiência:

1. Preparar um efluente sintético de Zn: Pesar a quantidade desejada de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e completar à 1L de água.
2. Agitar a 200 rpm por 1 minuto para garantir que a solução está bem homogeneizada.
3. Medir o pH da solução inicial.
4. Adicionar solução de NaOH 4N de forma que o pH após adição seja aproximadamente 9.
5. Agitar a 200 rpm por 3 min.
6. Reduzir agitação para 60 rpm e deixar por 3 minutos para promover o crescimento dos flocos.
7. Observar os flocos formados.
8. Mantendo agitação a 60 rpm, adicionar mais da solução de NaOH 4N até que a solução fique límpida novamente.
9. Mantendo agitação a 60 rpm, adicionar HCl 5N para diminuir o pH até 9 novamente e observar a formação dos flocos do hidróxido de zinco.
10. Desligar agitação e deixar os flocos sedimentarem por 15 minutos.

A experiência foi testada para 3 concentrações diferentes: 50, 100 e 200 mg de Zn/L, a fim de verificar qual dos ensaios apresentará melhor visualização dos flocos. Chamou-se estes ensaios de 9, 10 e 11, respetivamente. A Figura 24 apresenta as soluções preparadas para o início da experiência:



Figura 24: Soluções de 50, 100 e 200 mg/L de Zinco.

A Figura 25 apresenta a formação do precipitado quando a solução é ajustada com NaOH para pH 9, e a Figura 26 mostra como a pH 13,5 os precipitados se dissolveram para formação do complexo solúvel, conforme já era esperado.

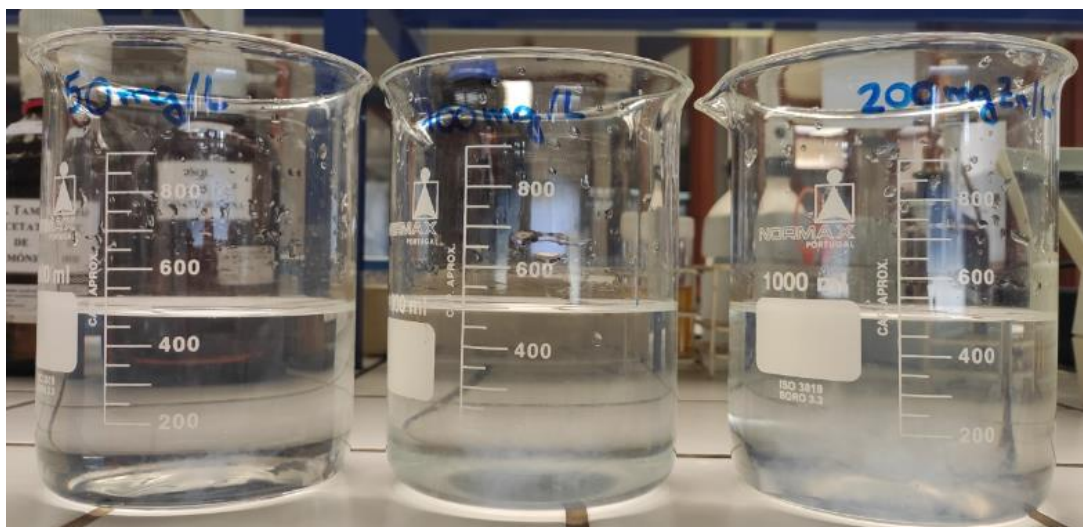


Figura 25: Precipitação do hidróxido de zinco a pH 9.

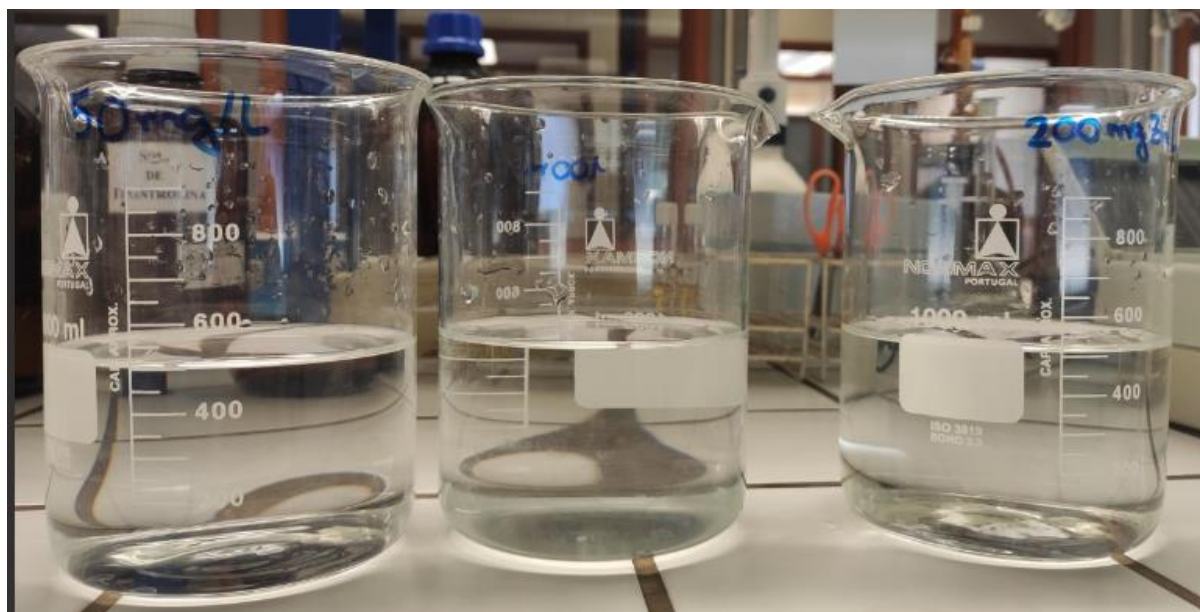


Figura 26: Solubilização do hidróxido de zinco para formação do complexo incolor a $\text{pH} > 13$.

Ao adicionar o HCl pode-se observar novamente a formação do precipitado de hidróxido de zinco na Figura 27:

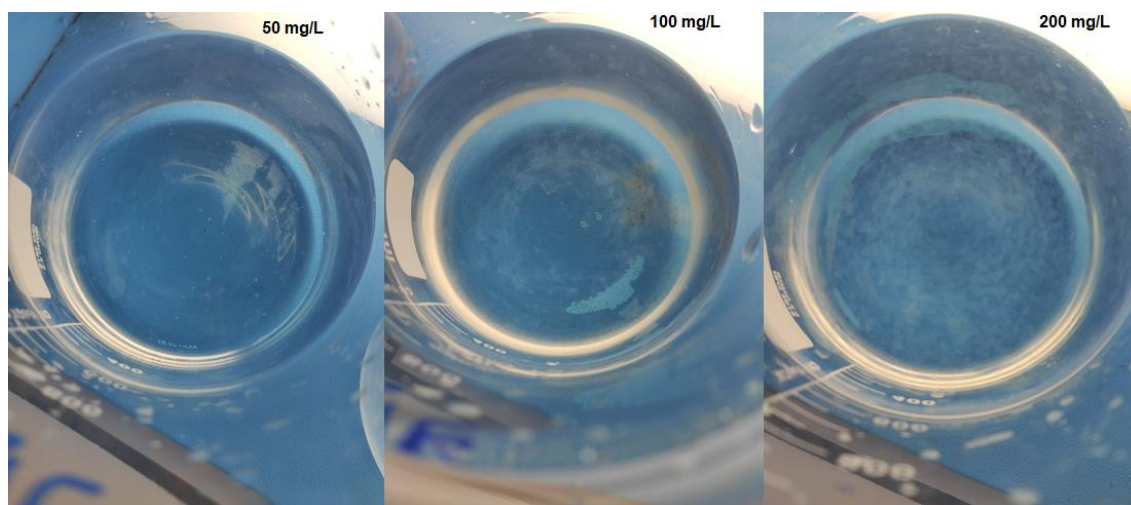


Figura 27: Precipitação novamente do hidróxido de zinco a $\text{pH} = 9$.

Esta experiência é capaz de ensinar aos operadores a importância de se trabalhar na zona de pH ideal para a remoção do metal, caso contrário, o mesmo pode voltar a se solubilizar e a remoção não poderá ser realizada. Escolheu-se a concentração de 200 mg/L para a experiência final já que com 50 e 100 mg/L tem-se uma quantidade de flocos muito pequena que não permite uma visualização tão boa.

4.2.3 Remoção do Ferro e Manganês

Foi desenvolvido um procedimento padrão para a remoção do ferro e do manganês:

- 1) Preparar uma solução da concentração desejada de Fe ou Mn: Adicionar a quantidade necessária de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ao gobelé, dissolver e completar a 1000 mL de água.
- 2) Medir o pH da solução.
- 3) Agitar a solução a 200 rpm durante 3 minutos para verificar que a oxidação não ocorre sem o ajuste do pH.
- 4) Ajuste para o pH ótimo com Ca(OH)_2 .
- 5) Medir o pH da solução.
- 6) Manter agitação a 200 rpm por 3 minutos.
- 7) Reduzir a agitação para 60 rpm e deixar durante 3 minutos.
- 8) Deixar os flocos crescerem a 20 rpm durante 8 minutos.
- 9) Parar a agitação e deixar a solução decantar durante 15 minutos.

4.2.3.1 Remoção do Ferro

O pH inicial da solução de Fe^{2+} 50 mg/L é 5,5, por isso, foi necessário o ajuste do pH, feito através da adição de Ca(OH)_2 . Os formandos poderão observar que, ao agitar a solução sem o ajuste do pH, nada ocorre. Os ensaios 12, 13 e 14 foram realizados nas proporções Fe:Ca de 1:1, 1:1,5 e 1:2, respectivamente. A solução inicial era incolor e, após a adição de cal, observa-se imediatamente a formação dos flocos, conforme a Figura 28. A Figura 29 apresenta os ensaios após os 15 minutos de sedimentação.

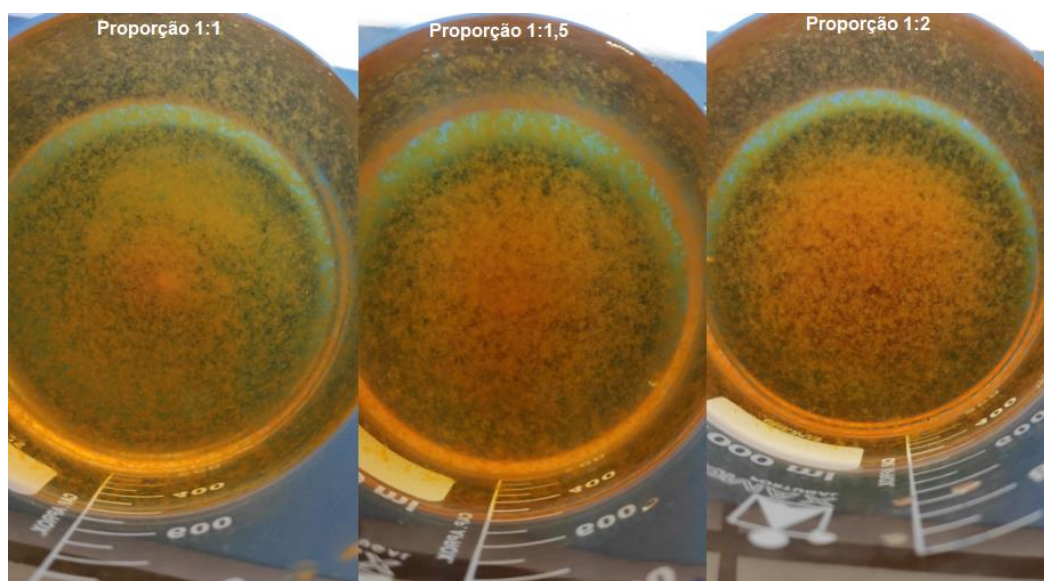


Figura 28: Formação de hidróxido de ferro III nos ensaios com proporção Fe:Ca 1:1, 1:1,5 e 1:2.

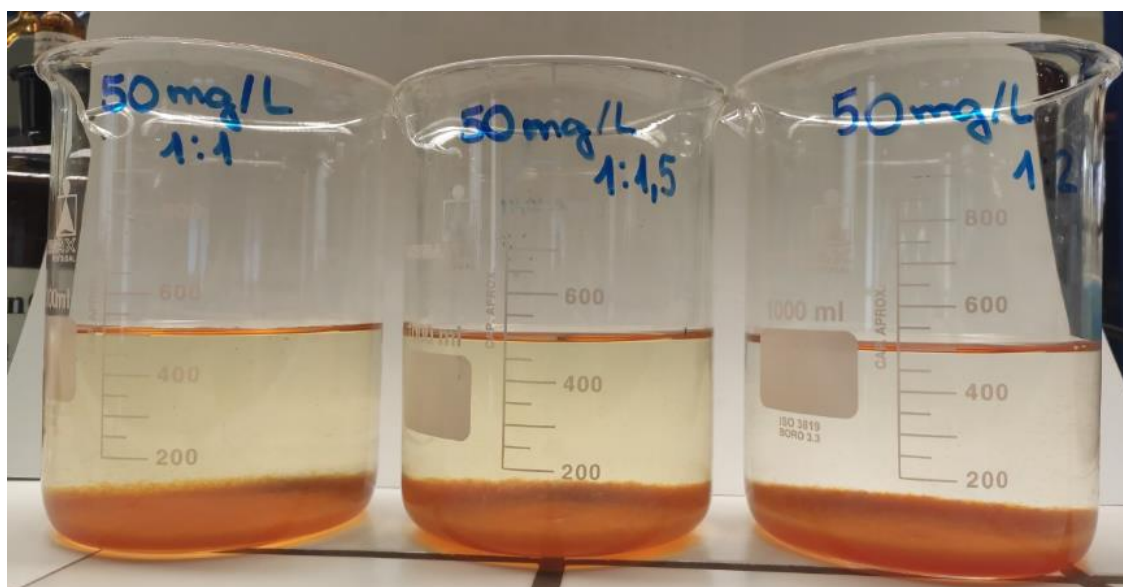


Figura 29: Sedimentação do hidróxido de ferro III nos ensaios com proporção Fe:Ca de 1:1, 1:1,5 e 1:2.

Nota-se que o ensaio na proporção 1:2 de Fe:Ca apresenta mais flocos, além de ter o sobrenadante visivelmente mais limpo do que os outros ensaios. Tal pode-se explicar devido a zona de pH alcançada em cada ensaio, tendo o ensaio 12 atingido um pH de 6,08 e o ensaio 13 um pH de 6,67. O ensaio 14 foi o único que atingiu pH acima de 7 conforme indicado na teoria como sendo a zona ótima de precipitação. Portanto, este último ensaio foi o escolhido para continuar os testes.

Tomada esta decisão optou-se por testar outros dois ensaios (15 e 16, respetivamente): 10 e 25 mg/L de Fe com adição de Ca(OH)_2 na proporção 1:2. A Figura 30 mostra a formação dos flocos e a Figura 31 o resultado após a sedimentação.

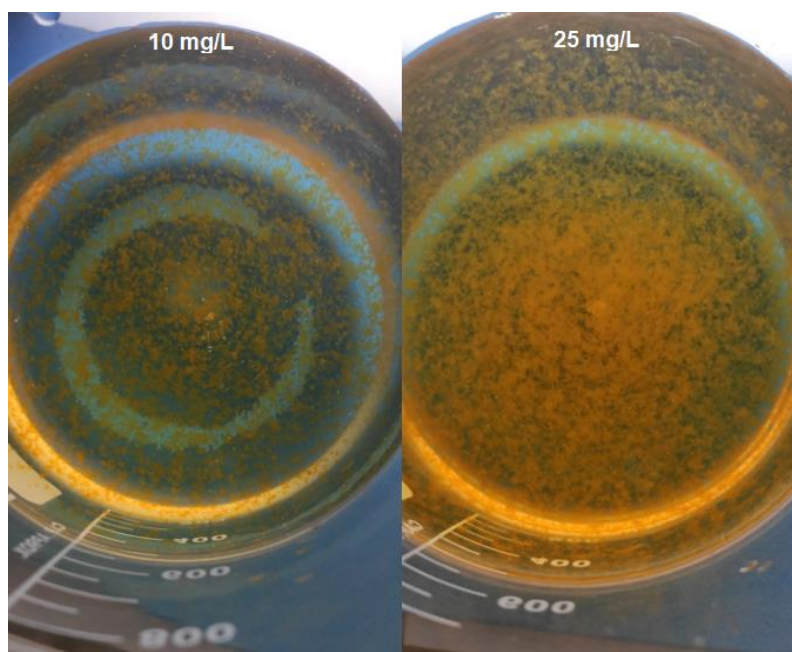


Figura 30: Flocos de hidróxido de ferro III nos ensaios 15 e 16

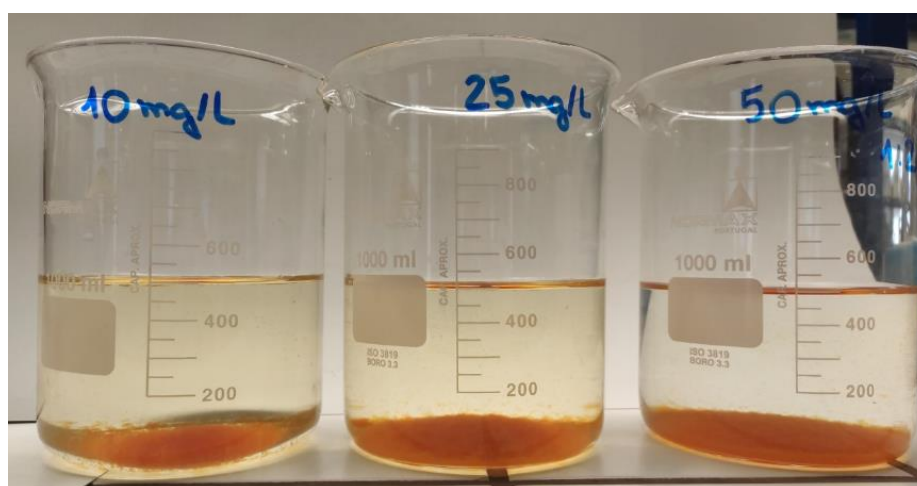


Figura 31: Sedimentação do hidróxido de ferro III nos ensaios 15 e 16.

Os ensaios 15 e 16 apresentaram pH 6,0 e 6,3, respetivamente. Mais uma vez nota-se que neste pH o sobrenadante após sedimentação não é límpido, e por isso escolheu-se o ensaio 14 para ser o ensaio a realizar no tanque da estação.

4.2.3.2 Remoção do Manganês

O pH da solução de Mn^{2+} 50 mg/L é 5, por isso, foi necessário o ajuste do mesmo para que a oxidação ocorra a pH acima de 9. O ajuste foi feito com $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Realizou-se os ensaios 17, 18 e 19, na proporção Mn:Ca de 1:1, 1:1,5 e 1:2, respetivamente. A solução inicial era incolor e, após a adição de cal, observa-se imediatamente a formação dos flocos, conforme a Figura 32.

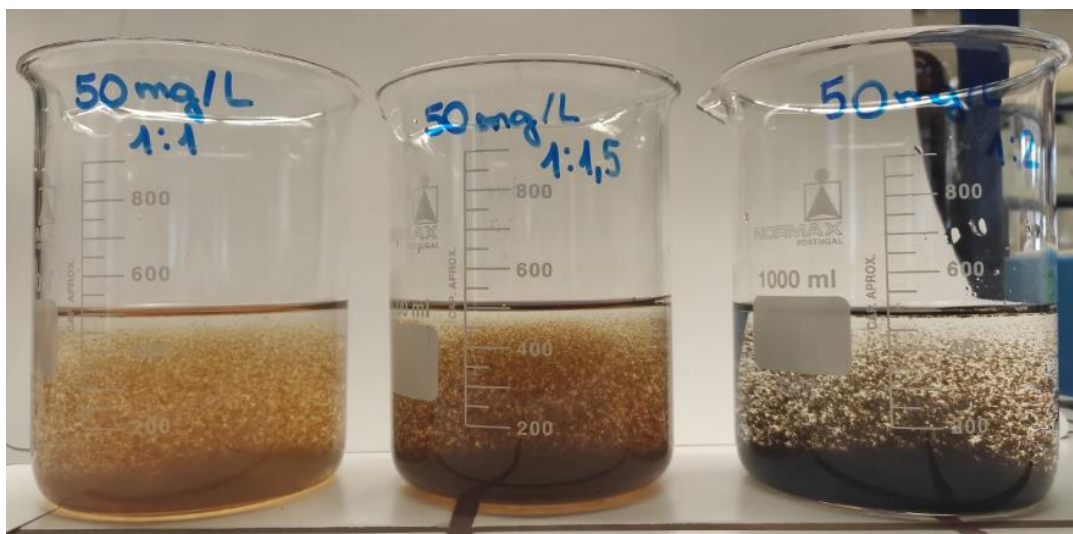


Figura 32: Formação dos flocos de manganês.

Todos os ensaios apresentaram boa quantidade de flocos formados, mas nota-se que a cor dos precipitados varia. A cor característica do dióxido de manganês é castanho-escuro quase preto, tal como o encontrado no ensaio 19. O ensaio 18 apresenta tom de castanho um pouco mais claro que o ensaio 19, e o ensaio 17 um tom ainda mais claro. O precipitado mais claro indica a presença de outros óxidos intermédios de manganês além do MnO_2 , especialmente o $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ ou também conhecido como Mn_3O_4 , que tem esta cor castanha mais clara (Silva, 2016). Vogel (1981) também afirma a existência de outros óxidos intermédios ao MnO_2 , como o dióxido de manganês hidratado, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, de cor também castanha mais clara. Os pHs atingidos com adição da cal foram, nos ensaios 17, 18 e 19, de 8,6, 9,9 e 10,8, respetivamente.

Os 15 minutos pré-determinados para a sedimentação não foram suficientes para um bom resultado. Foi necessário aguardar 2h para ter o resultado apresentado na Figura 33. O ensaio 17 foi eliminado por não

atingir o pH teórico ideal (acima de 9), além de ter claramente formado menos precipitado. Entre o ensaio 18 e 19 o sobrenadante do ensaio 19 é visivelmente mais limpo e por isso foi o escolhido.

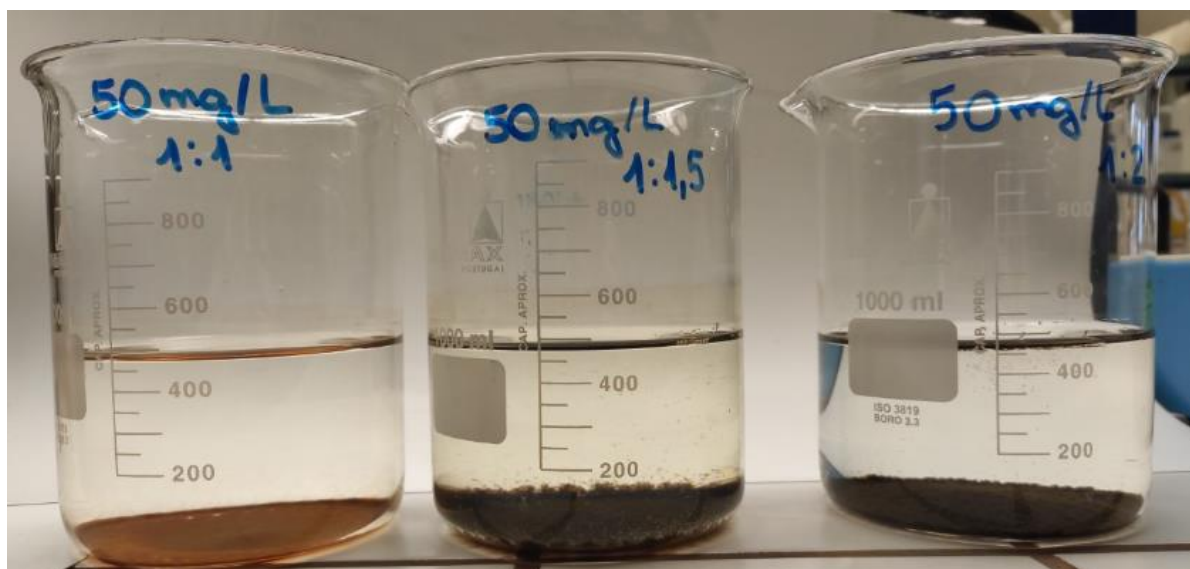


Figura 33: Sedimentação do óxido de manganês nos ensaios 17, 18 e 19.

Tomada esta decisão optou-se por fazer outros dois ensaios, 20 e 21, com concentrações de 10 e 25 mg/L de Mn, respectivamente, e adição de Ca(OH)_2 na proporção 1:2. A Figura 34 mostra o resultado após a sedimentação dos 15 minutos.

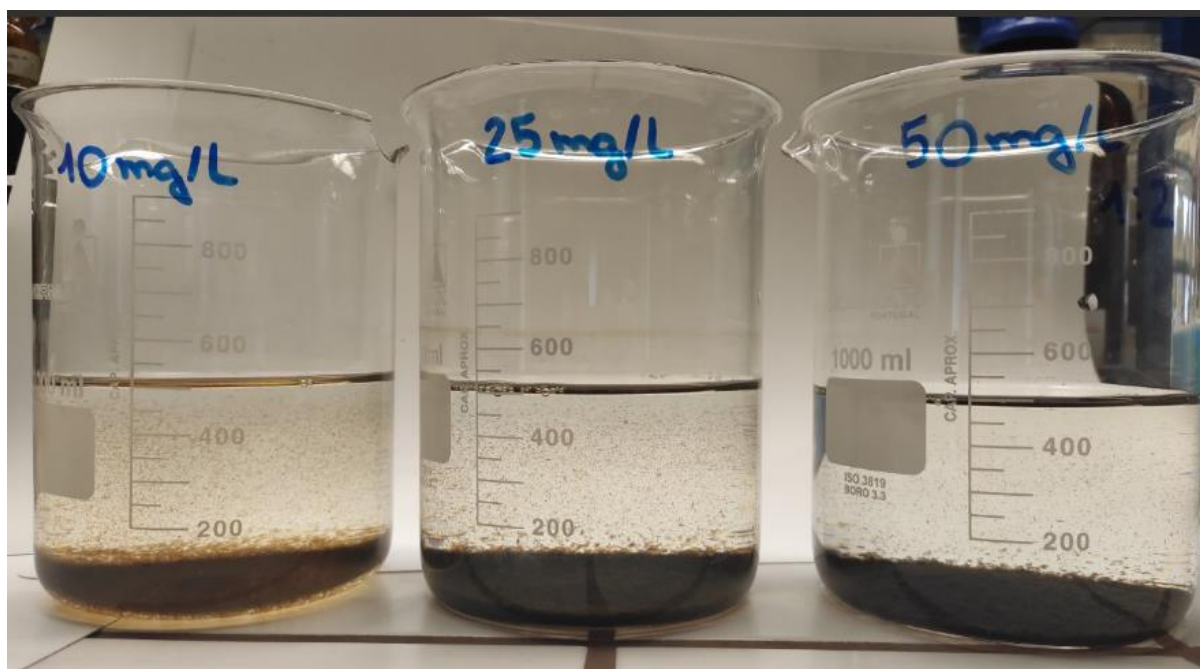


Figura 34: Sedimentação do hidróxido de manganês nos ensaios 20, 21 e 19, da esquerda para a direita.

Mais uma vez não obteve-se sobrenadantes límpidos em nenhum dos ensaios após os 15 minutos, porém, o ensaio de 25 mg/L tem sobrenadante mais claro em comparação com o de 10 mg/L. Ambos ensaios tiveram $\text{pH} = 10$. O ensaio de 50 mg/L parece ter um sobrenadante mais límpido que o de 25 mg/L, mas ainda apresenta muitos sólidos suspensos. Portanto, decidiu-se prosseguir com o ensaio de 25 mg/L a fim de diminuir o gasto de reagente, que deverá ser filtrado posteriormente no módulo de filtro de areia a ser desenvolvido.

4.2.4 Coagulação-Floculação

Foi desenvolvido um procedimento padrão para as experiências de coagulação-floculação:

- 1) Preparar a solução da concentração desejada do corante orgânico: Adicionar a quantidade necessária de corante ao gobelé, dissolver e completar a 1000 mL de água.
- 2) Medir o pH da solução.
- 3) Adicionar a quantidade desejada de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 10% para coagulação.

- 4) Agitar a solução a 200 rpm durante 3 minutos para garantir a homogeneização.
- 5) Medir o pH da solução.
- 6) Adicionar a quantidade necessária do coadjuvante de coagulação, se for o caso, para auxiliar no crescimento dos flocos.
- 7) Após 30 segundos, reduzir a agitação para 60 rpm e deixar durante 3 minutos.
- 8) Deixar os flocos crescerem a 20 rpm durante 8 minutos.
- 9) Parar a agitação e deixar a solução decantar durante 15 minutos.

Preparou-se inicialmente três soluções de 0,1 g/L de corante, com pH inicial de 6, para serem usadas nos ensaios 22, 23 e 24, conforme ilustra a Figura 35. À estes ensaios foram adicionados, respectivamente, 1, 2 e 3 mL de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 10%.

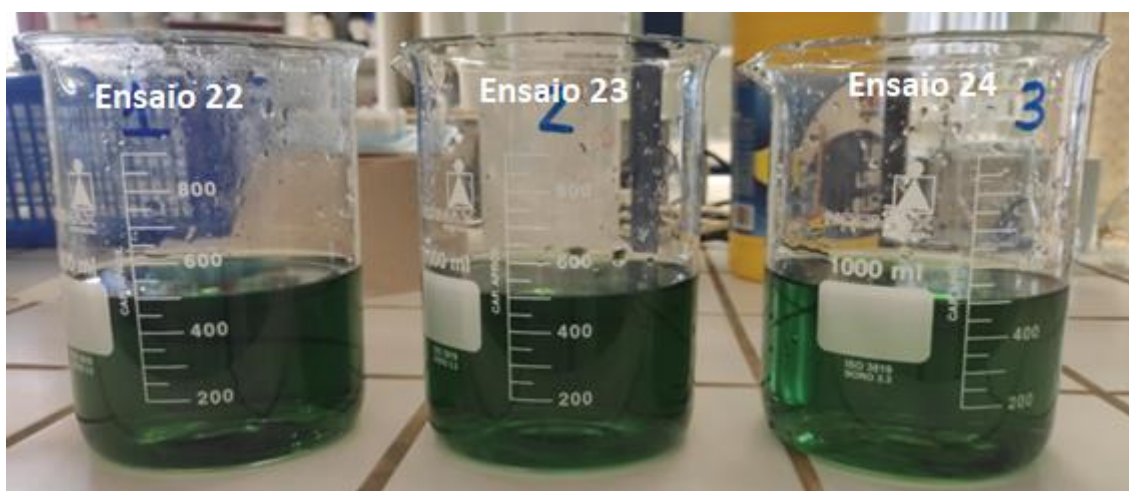


Figura 35: Soluções de 0,1 g/L do corante.

Logo após a adição do coagulante já se iniciou a formação de precipitados e o pH desceu para aproximadamente 5. Adicionou-se 1 gota de polieletrólito nos três ensaios para ajudar no crescimento dos flocos. Como mostra a Figura 36, os flocos formados tiveram tempo suficiente para crescerem durante a experiência, mas não sedimentam bem após os 15 minutos, como pode se observar na Figura 37.

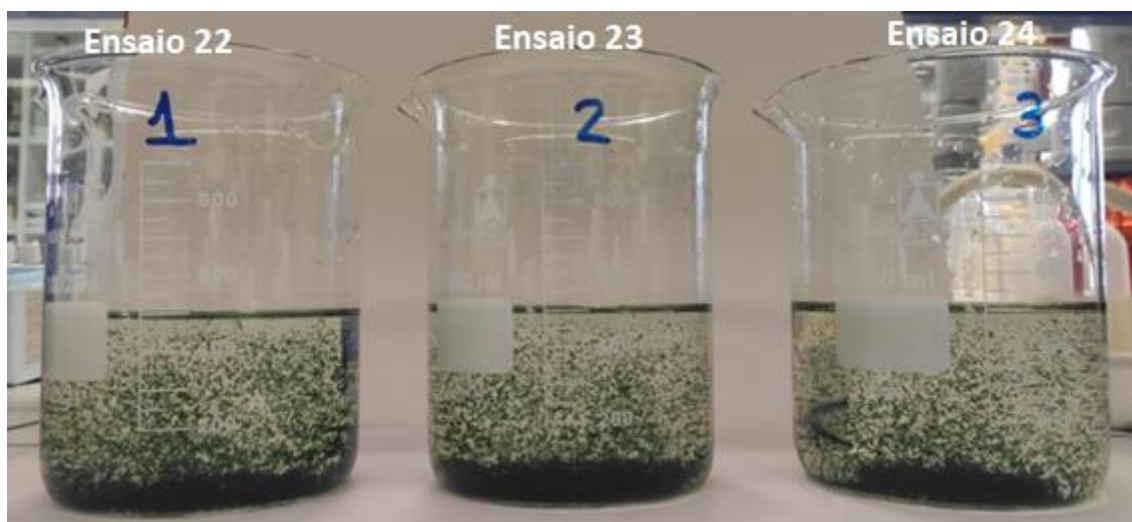


Figura 36: Coagulação do corante nos ensaios 22, 23 e 24.

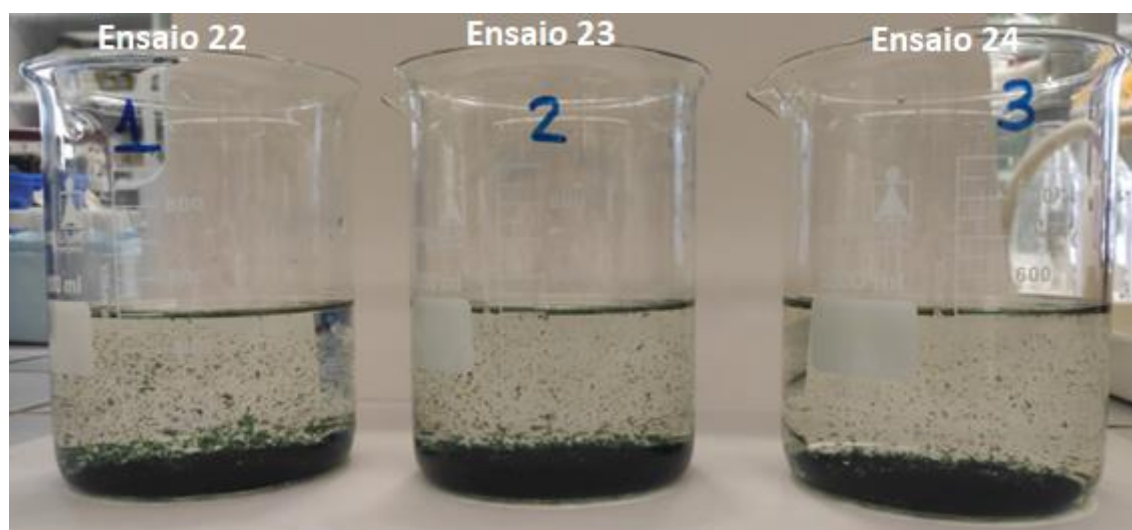


Figura 37: Sedimentação dos ensaios 22, 23 e 24.

Em primeiro lugar, decidiu-se reduzir pela metade a concentração do corante, na tentativa de se utilizar menos reagentes. Além disso, devido a má sedimentação, decidiu-se utilizar menor quantidade do coagulante nos ensaios 25, 26 e 27, e, portanto, adicionou-se 0,15 mL, 0,25 mL e 0,5 mL de sulfato de alumínio, respetivamente, sendo este último ensaio na mesma proporção que o ensaio 22, para efeitos de comparação. A Figura 38 apresenta as soluções iniciais e a Figura 39 os ensaios após sedimentação.

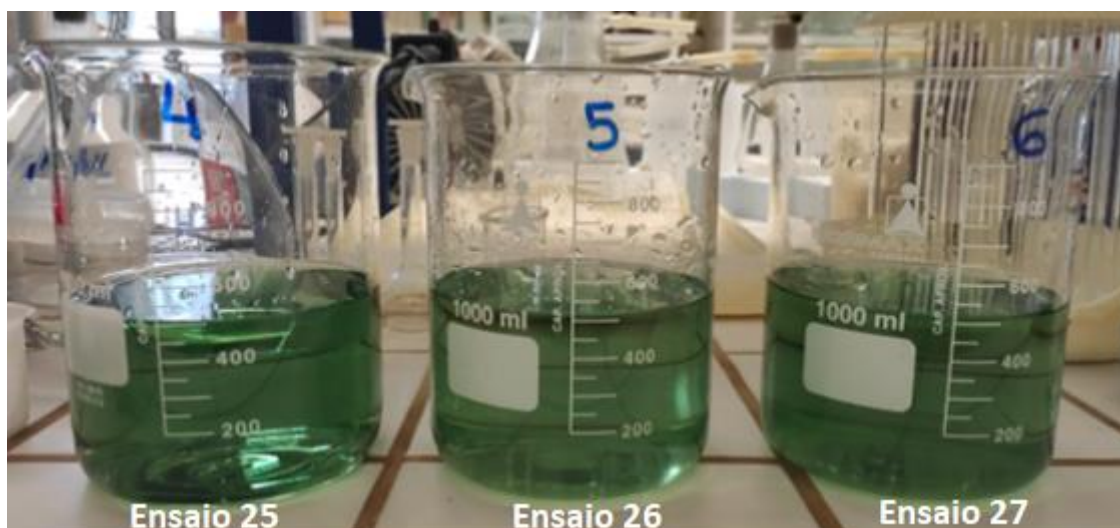


Figura 38: Soluções de 0,05 g/L do corante.

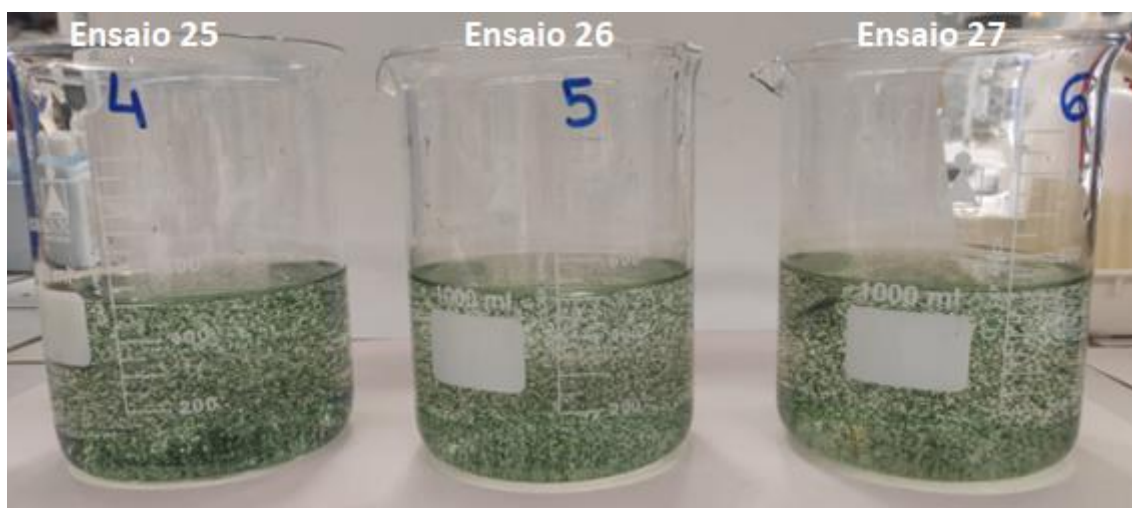


Figura 39: Flocos formados nos ensaios 25, 26 e 27.

Também se formaram bons flocos nestes ensaios, mas mais uma vez não se teve uma boa sedimentação. Os ensaios 22, 23 e 24 tiveram um melhor desempenho neste aspeto, o que pode ser explicado devido a estes ensaios terem mais flocos, por ter o dobro da concentração de corante, favorecendo a sedimentação por compressão, que ocorre quando a concentração de sólidos é muito elevada devido à compressão exercida pelo peso das partículas, que vão sedimentando em cima das partículas já sedimentadas, provocando a deslocação da água.

Portanto, resolveu-se fazer os ensaios 28, 29 e 30 com a argila, de forma a atuar como coadjuvante de coagulação, nas quantidades 0,025g, 0,05g e 0,10g, respetivamente. Manteve-se o uso do polieletrólito e a quantidade de sulfato de alumínio utilizada foi 0,25 mL, pois entre ensaios 25 a 27 o ensaio 26 parecia apresentar um sobrenadante mais limpo do

que o ensaio 25, e similar ao ensaio 27. A Figura 40 apresenta os resultados para estes ensaios.

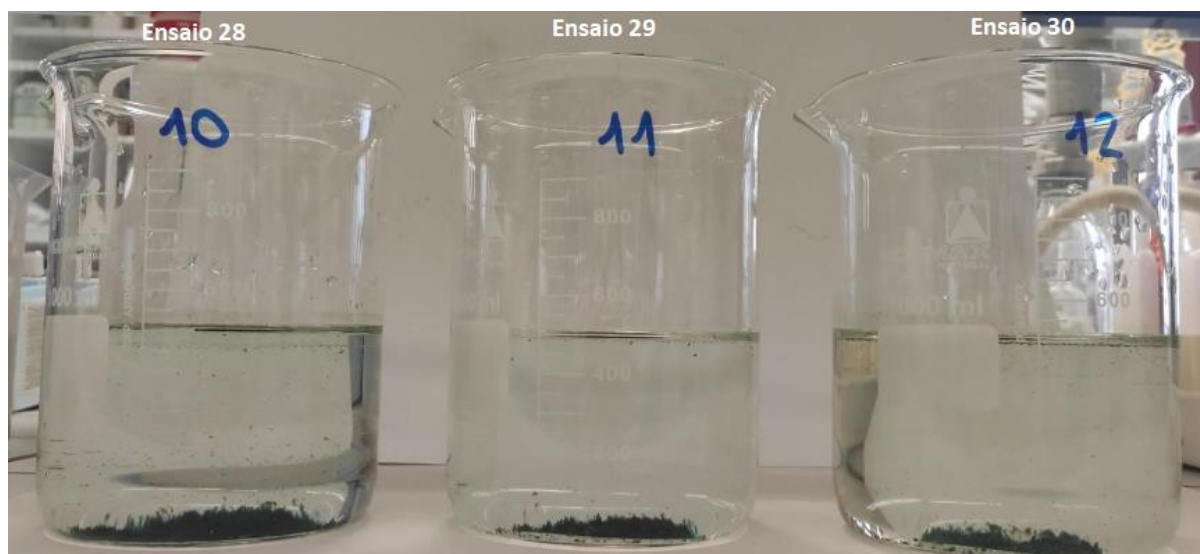


Figura 40: Sedimentação dos ensaios 28, 29 e 30.

Nota-se com uso da argila a sedimentação melhorou muito frente aos outros ensaios, obtendo-se um sobrenadante muito mais claro e com muito menos flocos (porém maiores). O pH final dos ensaios foi de 5, o que é dentro da zona desejada para coagulação com o sulfato de alumínio. O ensaio 28 apresenta sedimentação ligeiramente pior que os ensaios 29 e 30, com mais sólidos suspensos, o que não é relevante para a finalidade da experiência, pois o foco principal aqui será mostrar como a argila auxilia na coagulação e sedimentação dos flocos.

Por fim realizou-se um último ensaio, 31, no qual foi utilizado 0,025g de argila e repetiu-se a mesma experiência anterior, mas desta vez sem adição do polieletrólito. Os resultados encontram-se na Figura 41 e Figura 42.

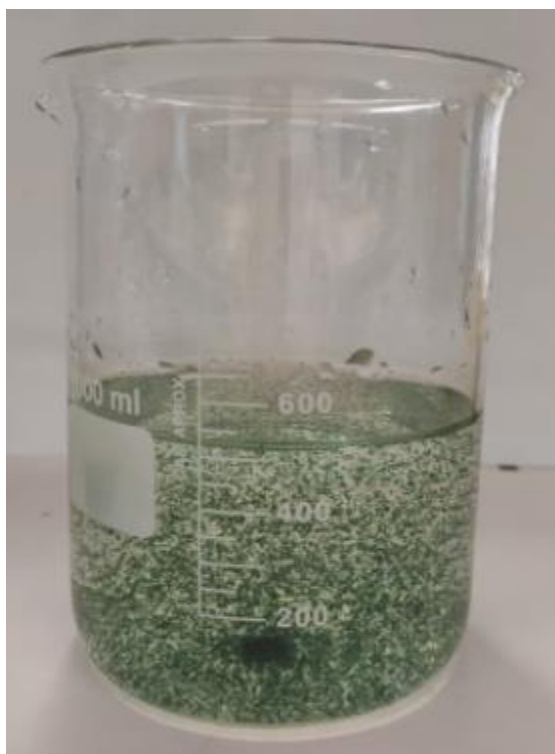


Figura 41: Flocos formados no ensaio 31.



Figura 42: Sedimentação do ensaio 31.

Observa-se um bom resultado do processo de coagulação-floculação no ensaio 31, apesar de que a combinação argila + polieletrólito foi a que teve o sobrenadante mais límpido. Para o tanque da estação a ser desenvolvido serão realizadas três experiências: apenas com polieletrólito, a combinação entre argila e polieletrólito e apenas com

uso da argila. Estas três experiências permitirão aos formandos entenderem como os resultados podem ser diferentes ao alterarmos uma variável do processo. A concentração do corante será a de 0,05 g/L.

4.3 Dificuldades encontradas no projeto

Não foi possível validar as experiências realizadas no Jar Test nos protótipos pois os mesmos ainda não foram entregues ao CEA. Pelo mesmo motivo também não foi possível desenvolver experiências para o módulo de filtração de areia. Além disto, a plataforma interativa ainda não começou a ser desenvolvida e por isso não houve colaboração neste sentido.

CAPÍTULO 5

5 Conclusões e trabalhos futuros

5.1 Conclusões

Esta dissertação teve como principais objetivos colaborar no desenvolvimento de protótipos de equipamentos para o ensino do tratamento da água a operadores de estações de tratamento de águas e AR. A colaboração no desenvolvimento dos protótipos consistiu na realização do teste de material para os tanques, na elaboração das experiências para serem utilizadas nos equipamentos e na criação dos manuais teóricos que servirão de apoio aos procedimentos experimentais desenvolvidos.

Os manuais teóricos foram elaborados com base na revisão bibliográfica elaborada nesta dissertação, porém com uma linguagem mais simples e acessível para servirem de suporte a formação dos operadores. Estes manuais serão utilizados para alimentar a plataforma interativa que será criada futuramente pela GSFAN. A partir destes manuais foram escolhidos quatro temas para o desenvolvimento das experiências tendo em conta os contaminantes mais recorrentes nas ETA e ETAR.

O primeiro tema escolhido para desenvolvimento da experiência 1 foi a remoção do fósforo, por ser um elemento de grande importância ambiental que, quando presente em elevadas quantidades, especialmente em conjunto com o azoto e em condições propícias, pode originar a eutrofização das águas superficiais.

O tema da segunda experiência foi sobre a remoção de metais pesados, um grupo de elementos químicos que não são degradados quimicamente e nem biologicamente, tendo tendência a acumular-se nos organismos vivos, e por isso a sua remoção é muito importante. Optou-se por utilizar o zinco na experiência por ser um metal em que a exposição a níveis prejudiciais é altamente improvável, só ocorrendo por meio do consumo de uma água contaminada. Além disso, havia pronta

disponibilidade do reagente no laboratório para se iniciar os testes. Este é um metal muito utilizado na produção de baterias, ligas, tintas e cosméticos e, portanto, comum de ser encontrado nos efluentes destas indústrias.

A terceira experiência aborda a remoção do ferro e do manganês, metais que são muito comuns de se encontrar nas águas e que, quando presentes, as consequências são inúmeras, como por exemplo manchas nas canalizações e sabor e cheiro nas águas de consumo humano. O método mais comum de remoção destes metais é a oxidação química e, por isso, foi o método utilizado.

A última experiência teve como tema o processo de coagulação-floculação, pois está presente no tratamento primário da água e é de extrema importância para remoção de impurezas não solúveis na água, mas pequenas demais para serem retiradas por decantação e/ou filtração. Para tal utilizou-se um corante solúvel para simular um efluente têxtil.

Para cada um dos temas citados acima foram realizados diversos ensaios. A seguir escolheram-se os ensaios com melhores resultados para serem validados no tanque. A primeira experiência é de remoção do P, que dentre as concentrações testadas para a solução inicial de P, a que apresentou melhor resultado foi a de 25 mg/L. Pode ser utilizado Ca(OH)_2 como agente precipitante, o qual quando testado em diferentes proporções molares (Ca:P) não foi possível observar diferença nos resultados dos ensaios (em termos de quantidade de flocos e clarificação do sobrenadante), ou utilizar $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como precipitante, onde a proporção entre Al:P que apresentou melhor resultado foi a de 1,5:1. Ao seguir o procedimento desenvolvido são formados flocos brancos grandes e o sobrenadante fica límpido após aguardar 15 minutos enquanto os flocos sedimentam. Nesta experiência os operadores poderão observar que, ao utilizar o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ é preciso ajustar o pH para a zona do ótimo, caso contrário não há precipitação. O mesmo não ocorre com o agente precipitante Ca(OH)_2 , que por ter caráter básico consegue deixar o pH na gama ideal para precipitação.

A segunda experiência escolhida é a de remoção do zinco, que teve um melhor resultado na concentração de 200 mg/L. Com esta concentração inicial e seguindo o procedimento experimental desenvolvido o operador deverá aprender, principalmente, a importância da dose ideal do agente precipitante (neste caso NaOH). Quando se adiciona o precipitante em excesso o precipitado é dissolvido devido a formação de hidroxocomplexos solúveis em pH muito altos, tornando a remoção do metal impossível de ser realizada nesta condição por este método de precipitação química.

A terceira experiência é dividida em dois módulos, sendo um de remoção do ferro e outro de remoção do manganês, ambos através da oxidação química com oxigênio do ar. Estes dois metais são frequentemente encontrados nas águas das ETA e ETAR e por isso é fundamental que os operadores se familiarizem com as suas remoções. A solução de Fe inicial será de 50 mg/L e a do Mn de 25 mg/L. São experiências que requerem ajuste do pH com Ca(OH)_2 para que haja precipitação, e a proporção entre Fe:Ca e Mn:Ca em que se obteve melhores resultados foi a de 1:2 para ambos os metais.

Por fim a última experiência diz respeito ao processo de coagulação-floculação de um efluente de uma indústria têxtil. O efluente será preparado com um corante têxtil e será realizada de três diferentes formas: na presença de argila e polieletrólito juntos como coadjuvantes de coagulação, e depois deverá ser feita uma avaliação da performance destes agentes de forma separada. Será possível verificar a influência que os coadjuvantes tem na formação dos flocos e no resultado do sobrenadante, sendo a melhor condição, para o efluente testado, a de utilizar os agentes juntos.

Também foram realizados testes de resistência química nos materiais escolhidos pela GSFAN para confecção do tanque. Os testes foram realizados na presença dos reagentes que eram supostos serem utilizados nas experiências, e os materiais 1, 4 e 6 foram descartados devido ao ataque sofrido na presença de ácidos. Os resultados foram entregues à empresa para que fossem tomadas as decisões à respeito do material com melhor custo-benefício para a confecção dos tanques, ou seja, levando em conta outros aspectos além da resistência química.

Todos os temas propostos para as experiências conseguiram ser desenvolvidos com sucesso e, desta forma, as experiências poderão ser utilizadas para ensinar aos formandos de forma prática algumas das etapas que ocorrem dentro de uma estação de tratamento de águas, e em conjunto com os manuais teóricos e a plataforma interativa irão prover uma formação de qualidade e diferente do ensino convencional.

A validação das experiências nos protótipos dos equipamentos não foi realizada pois os protótipos ainda não se encontram prontos para uso. A colaboração no desenvolvimento desta plataforma também não foi realizada pois a mesma só começará a ser desenvolvida quando os protótipos estiverem prontos.

5.2 Trabalhos futuros

O desenvolvimento da plataforma interativa ainda não foi iniciado e por isso não foi possível dar início a esta colaboração conforme proposto nos objetivos desta dissertação. Por este motivo este será um dos trabalhos a se realizar no futuro, que será feito com base em animações dos manuais teóricos e vídeos das experiências desenvolvidas.

Em paralelo com o desenvolvimento da plataforma, todas as experiências desenvolvidas no Jar Test devem ser validadas nos protótipos quando estiverem disponíveis, e ajustadas caso necessário. Também deverão ser preparadas as amostras sintéticas para realização das experiências e suas devidas rotulagem para envio junto dos protótipos.

Assim que o protótipo do filtro de areia estiver pronto para testes, devem ser criadas experiências no mesmo, de forma que o operador aprenda a operar um filtro de areia, a identificar a colmatação do filtro e a realizar a lavagem do mesmo. Além disso, sugere-se o desenvolvimento de novos protótipos a abordar mais etapas do tratamento da água, como por exemplo a filtração por membranas e a adsorção em carvão ativado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Águas do Porto. (2022). *Instrumentos de Gestão Previsional 2022-2024*.
<https://www.aguasdoporto.pt/files/uploads/cms/adp/24/files/1647269981-EVymV2FxC3.pdf>
- Alves, C. (2010). *Tratamento de águas de abastecimento* (Publindústria, Ed.; 3.^a ed.).
- APA. (2021). *Metais pesados*. <https://apambiente.pt/ar-e-ruído/metais-pesados>
- Avishay, D. M., & Tenny, K. M. (2023). Henry's Law. *National Library of Medicine*. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK544301/>
- Beleza, V. (2007). *Processos físico-químicos em tratamento de águas*. Centro de Estudos de Águas .
- Beleza, V., Santos, R., & Pinto, M. (2007). *Piscinas: Tratamento de águas e utilização de energia* (Politema, Ed.; 1.^a ed.).
- Boaventura, R. (1987). *Caraterização de águas e águas residuais – Indicadores de qualidade*. FEUP.
- Cevik, U., Baltas, H., Tabak, A., & Damla, N. (2010). Radiological and chemical assessment of phosphate rocks in some countries. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 531–535.
- Chislock, M. F., Doster, E., Zitomer, R. A., & Wilson, A. E. (2013). Eutrophication: Causes, Consequences, and Controls in Aquatic Ecosystems. *Nature Education*, 4(4):10.
- Connor, N. (2019). *What is Triple Point of Water*.
- Degrémont, Albert. (1979). *Manual Técnico del Agua* (4.^a ed.).
- Droste, R., & Gehr, R. (2018). *Theory and practice of water and wastewater treatment*. John Wiley & Sons.

- Emídio, V. (2012). *A problemática do fósforo nas águas para consumo humano e águas residuais e soluções para o seu tratamento*. Universidade do Algarve.
- Feng, X., Baojie, Z., & Chery, L. (2008). Effects of low temperature on aluminum(III) hydrolysis: Theoretical and experimental studies. Em *Journal of Environmental Sciences* (Vol. 20).
- Hemond, H. F., & Fechner, E. J. (2022). *Chemical fate and transport in the environment*. Academic Press.
- Howe, K., Hand, D., Crittenden, J., Trussell, R., & Tchobanoglous, G. (2012). *Principles of Water Treatment*. John Wiley & Sons.
- IEFP. (2007). *Referencial de formação - Cursos de Educação e Formação*.
https://www.cascais.pt/sites/default/files/anexos/gerais/operador_de_sistemas_de_tratamento_de_residuos.pdf
- Junior, M., & Varanda, L. (1999). O mundo dos coloides. . . *Química Nova na Escola*, 9–13.
- Letterman, R. D., & American Water Works Association. (1999). *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. McGraw-Hill.
- Metcalf & Eddy. (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. (5ª). McGraw-Hill.
- Monte, H. M., Santos, M. T., Barreiros, A. M., & Albuquerque, A. (2016). *Tratamento de Águas Residuais*. www.ersar.pt
- Moruzzi, R. B., & Reali, M. A. P. (2012). Oxidação e Remoção de Ferro e Manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, 4(1), 29–43.
- Peters, T. (2010). Membrane Technology for Water Treatment. *Chemical Engineering & Technology*, 33(8).
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ceat.201000139>

- Prior, K. (2013). Water Purity - Myths and Challenges. *Science in Parliament*, 70(3). https://www.rsc.org/images/water-purity-myths-challenges_tcm18-233290.pdf
- Ramalho, R. (2012). *Introduction to wastewater treatment processes*. Academic Press.
- Reger, D. L., Goode, S. R., & Mercer, E. E. (1997). *Química: Princípios e Aplicações* (F. C. Gulbenkian).
- Richter, C. A., & Azevedo Netto, J. M. (1991). *Tratamento de água – tecnologia atualizada*. (1.^a ed.).
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. F. (2003). *Chemistry for Environmental Engineering and Science*.
- Schneider, M. (2016). *Ice vs Water: Density Matters*. https://www.swc.nd.gov/arb/news/atmospheric_reservoir/pdfs/2016_12%20-%20Ice%20Vs%20Water%20--%20Density%20Matters.pdf
- SGB. (2010). *Água como substância*. <http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Agua-Como-Substancia-1374.html>
- Silva, J. (2016). *Síntese assistida por micro-ondas e caracterização de óxidos de manganês para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia*. UFSCar .
- Silva, M. (2010). *Ensaio de Coagulação Floculação da água residual afluente à ETAR de Avis*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, J. F., & Crouch, S. R. (2006). *Fundamentos da Química Analítica*.
- Stoodi. (2021). *Poluição da água: causas e consequências*. <https://www.stoodi.com.br/blog/biologia/poluicao-da-agua/>
- UNRIC. (2019). *A água*. <https://unric.org/pt/agua/>

- USGS. (2018). *Changes in Water-Use Categories*.
https://www.usgs.gov/mission-areas/water-resources/science/changes-water-use-categories?qt-science_center_objects=0#overview :
- USGS. (2019). *The distribution of water on, in, and above the Earth*.
<https://www.usgs.gov/media/images/distribution-water-and-above-earth>
- Vogel, A. I. (1981). *Química Analítica Qualitativa* (5.^a ed.). Mestre Jou.
- Webb, P. (2020). *Introduction to Oceanography*.
<https://rwu.pressbooks.pub/webboceanography/chapter/5-1-properties-of-water/>