

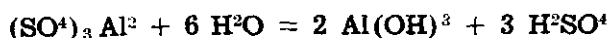
Determinação do pH ótimo de floculação e dosagem mínima de coagulantes

Alvaro Cunha

Químico-chefe do Laboratório de Química

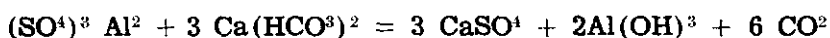
Sulfato de Alumínio

O sulfato de alumínio é um sal ácido, isto é, em solução aquosa hidroliza em hidróxido de alumínio e ácido sulfúrico:

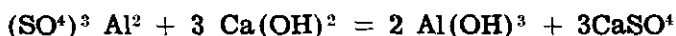


Esta reação, entretanto, não se dá sem que haja, na água, suficiente alcalinidade natural ou alcalinidade adicionada, como carbonato de sódio ou cal, para reagir com o ácido sulfúrico libertado. Dentro de determinada zona de pH, o ácido libertado reage com a alcalinidade, quer natural, quer produzida artificialmente, para formar sulfato de cálcio ou de sódio, bióxido de carbono e hidróxido de alumínio. As reações são as seguintes :

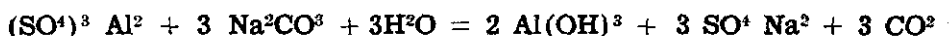
1.º) Com alcalinidade natural :



2.º) Com alcalinidade creada com adição de cal



3.º) Com alcalinidade creada com adição de carbonato de sódio:



As reações acima são teóricamente certas, mas não representam a quantidade de alcali que reage praticamente com o sulfato de alumínio em qualquer água, devido á interferência de outros fatores. Os valores teóricos, entretanto, traçam uma diretriz e estão computados na seguinte lista :

10 p.p.m. de sulfato de alumínio reagem com 4, 5 p.p.m. de alcalinidade natural em CaCO_3 ou com 3,15 p.p.m. de cal a 80% de CaO , ou 3,69 p.p.m. de $\text{Ca}(\text{OH})^2$ a 90%, ou 4,8 de carbonato de sódio em Na^2CO^3 .

Nota : p.p.m. = partes por milhão.

Observa-se que nas reações 1 a 3 ha produção de bioxido de carbono, ao passo que na reação 2, com cal, isso não se dá. Ha, pois, necessidade de maior consumo de reagente alcalino para neutralizar o CO_2 produzido, afim de ser evitada a corrosão. Assim, a quantidade total de reagente alcalino usado no tratamento é, não sómente, a necessária á reação com o sulfato de alumínio, mas, também a necessária á neutralização do bioxido de carbono produzido na reação, acrescido ainda do que a água já pudesse conter independente das reações resultantes do tratamento.

As quantidades de reagente alcalino mencionadas são teóricas e as quantidades realmente exigidas são indicadas por ensaios práticos executados nas estações de tratamento.

Na coagulação das águas de fraca alcalinidade e coloridas e cuja floculação se processa em pH baixo, é dispensavel a adição de alcali até certo limite de dosagem de sulfato de alumínio. Porém, quando as dosagens se elevam além de certo limite, a adição de alcali se faz precisa para satisfazer às exigências da reação.

Para a eficiencia do tratamento das águas, com o emprego de coagulantes, especialmente com o sulfato de alumínio, o contróle do pH de floculação é condição indispensável. Nas águas pouco alcalinas, coloridas e de pequena turbidez, como são geralmente as nossas, a floculação se processa em pH baixo, entre pH 5,0 e 6,5, excepcionalmente mais baixo. Nas águas mais alcalinas e turvas o pH de floculação pode atingir até 7,4. Cada água tem um pH ótimo de floculação e êsse pH pôde variar para a mesma água de acôrdo com as variações que se operarem na sua composição.

A deficiencia de contróle desse pH poderá comprometer a eficiência do tratamento, resultando um consumo maior de coagulantes, deficiência de remoção de côr e turbidez, deficiência de decantação, com consequente aumento de trabalho para os filtros, aumento de alumina residual na água tratada. Afastamentos grandes do pH em relação ao ponto ótimo, determinam mesmo a dissolução completa dos flocos.

Para a eficiência técnica e econômica é preciso que as dosagens de coagulante sejam aplicadas perfeitamente de acôrdo com a qualidade da água a ser tratada. A não ser assim, poderia ser aplicada uma quantidade de coagulante acima do necessário, com desperdício de material e consequente aumento do custo da água tratada. Por outro lado a aplicação do coagulante em quantidades inferiores às necessárias, produzirá um efluente de má qualidade.

Para que o tratamento das águas esteja a salvo dos prejuizos mencionados, é indispensável que as estações de tratamento possuam aparelhamento para os ensaios que orientam a aplicação das dosagens e que êsses ensaios, bastante simples para o operador treinado, sejam executados com a frequência necessária ditada pelas variações da qualidade das águas.

Acido Sulfúrico — Este produto, si bem que não seja considerado um coagulante, presta um grande auxilio ao sulfato de alumínio, na coagulação de águas que requerem pequenas doses de sulfato de alumínio para a remoção de suas impurezas, porém, cuja alcalinidade natural, sendo alta, exige, quantidades de sulfato de alumínio muito mais elevadas do que o necessário para a clarificação da água, visto parte do sulfato de alumínio ser utilizado para fazer baixar o pH da água até o ponto ótimo de floculação.

Uma água pôde ter uma coloração tal que seja facilmente removida com 10 p.p.m. de sulfato de alumínio; entretanto, a sua alcalinidade natural pode ser bastante alta para exigir 15 ou 20 p.p.m. afim de que o seu pH seja reduzido até o ponto ótimo de floculação. Nessas condições, o que excede da dosagem de 10 p.p.m. de sulfato de alumínio, está constituindo um desperdício desse produto e pôde ser substituído por ácido sulfúrico, cujo preço é muito mais baixo. Admitido que o excesso de sulfato de alumínio fosse de 10 p.p.m., esta quantidade poderia ser substituída por 4 p.p.m. de ácido sulfúrico (H^2SO^4). De modo mais geral, equivale a dizer que 1 p.p.m. de ácido sulfúrico corresponde a 2,5 p.p.m. de sulfato de alumínio. Considerando a tonelada do sulfato de alumínio à Cr\$ 900,00 e a do ácido sulfúrico a Cr\$ 500,00, vê-se que a utilização deste último, quando possível utilizá-lo para um abaixamento do pH, é 4,5 vezes mais barato que o primeiro.

O ácido sulfúrico pôde ser aplicado concentrado, mas preferivelmente deve-se aplicá-lo diluído. Os recipientes devem ser revestidos de chumbo, assim como registros, tubulações e dosadores. A diluição deve ser feita juntando-se ácido a água e nunca água ao ácido, o que provocaria projeções perigosas para o operador.

Como demonstram os esclarecimentos anteriores, a determinação do pH ótimo de floculação e da dosagem de coagulantes, são operações indispensáveis numa estação de tratamento, para que se obtenham bons resultados técnicos e economicos. Damos a seguir a descrição do aparelho para êsse fim e o modo de se proceder aos ensaios.

Aparelho para ensaios de coagulação — O aparelho para ensaio de coagulação, como mostra a figura 1, consta de uma plataforma de madeira ou metal com quatro colunas perpendiculares, duas em cada extremidade, que sustentam uma outra plataforma paralela à primeira. A plataforma superior possui 6 orifícios pelos quais passam eixos perpendiculares, cada um com corôa na parte superior, pela qual lhe é comunicado o movimento de rotação por um eixo horizontal axionado por um pequeno motor elétrico, de modo que os 6 eixos verticais se movem ao mesmo tempo e com a mesma velocidade.

Esses eixos verticais devem guardar um do outro uma distância suficiente para permitir que cada um seja introduzido no centro de um vaso cilíndrico de 12,5 centímetros de diâmetro e 20 centímetros de altura. Êsses eixos verticais, que devem ser de latão ou outro

material resistente à ação da água, devem ser constituídos de duas partes, uma parte inferior ôca, de modo que a parte superior que é mais fina e lhe é ligada pela parte interna, por um parafuso de fixação, possa ser levantada, afrouxando-se o parafuso, de modo a poder-se colocar ou retirar os vasos que contêm as amostras d'água para ensaio.

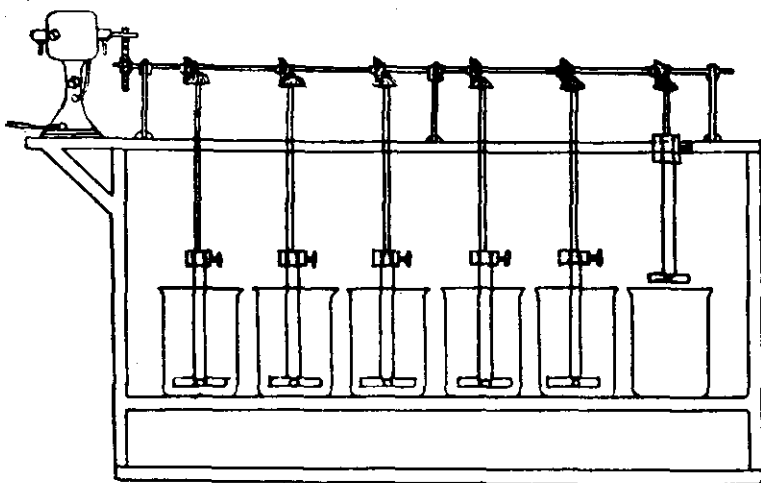


Figura 1

Na extremidade de cada eixo vertical é fixada uma lâmina ou pá de latão ou ebonite, de mais ou menos 10 centímetros de comprimento e 3 a 5 centímetros de largura, formando assim o dispositivo para a agitação da água contida no interior dos vasos. O conjunto deverá ser dotado de redutores de velocidade, de modo que as pás girem com 60 a 100 rotações por minuto.

Os vasos de vidro para ensaio deverão ter capacidade para receber 2 litros d'água sem perigo de transbordamento durante a agitação.

Ensaio — Para se proceder aos ensaios, deve-se ter sempre nos laboratórios das estações de tratamento, estoque de soluções de coagulantes e outros reagentes, de concentrações conhecidas, de modo a se poder adicionar com facilidade, às amostras a ensaiar, quantidades variáveis e de fácil conversão a partes por milhão, isto é, às condições praticas do tratamento na estação.

O efeito das diferentes doses do coagulante poderá ser observado nos diversos vasos. Evidentemente a dosagem ótima será aquela que produzir o melhor floco no menor tempo. O melhor floco será aquele que for firme e compacto e cujo tamanho seja aproximadamente o da cabeça de um alfinete. Flocos maiores são frágeis e vagarosos na sedimentação. Flocos bem formados são caracterizados pela claridade da água no espaço entre eles, em vez de uma leve turbidez ou nebulosidade, o que é característico de uma coagulação pobre.

As soluções para o ensaio deverão ser preparadas com o próprio material utilizado na prática, não sendo preciso conhecer a sua pureza, de modo a permitir um controle exato das doses experimentais usadas nos vasos em ensaio.

10 grs. de qualquer das substâncias usadas no tratamento, dissolvidas num litro de água (solução a 1%), dará uma solução da qual 1 cc. adicionado a 1 litro de água a ensaiar equivale á dose de 10 partes por milhão ou 10 grs. por metro cubico, expressão esta muito usada em grande parte das nossas estações de tratamento.

Solução de sulfato de alumínio ou qualquer outra solução coagulante, assim como carbonato de sódio, são preparados dissolvendo-se 10 grs. da substância em 1 litro de água destilada.

Como a cal não é solúvel a não ser em baixa concentração, a preparação de solução nas mesmas condições não é possível. Em tal concentração obter-se-ia uma suspensão de cal que precisaria ser agitada cada vez de usar e, mesmo agitada, não haveria segurança de se retirar porções sempre com a mesma concentração, à vista da rapidez com que as partículas de cal tendem a decantar.

À vista disso, aconselhamos o emprego de água de cal saturada, cuja concentração, nas condições normais, é de 1,2 gramas de óxido de cálcio por litro, aproximadamente.

Nessas condições, 1 cc. de água de cal saturada adicionado em 1 litro da água submetida a ensaio, corresponde a 1,2 p.p.m. de óxido de cálcio ou a 1,5 p.p.m. de cal a 80% de óxido de cálcio, ou a 1,76 p.p.m. de cal hidratada a 90% de hidróxido de cálcio (90% de $\text{Ca}(\text{OH})^2$).

A solução de ácido sulfúrico convém mais ser preparada por volume em vez de ser por peso. O ácido comercial a 66.^o Bé. tem o peso específico 1,84 (ácido a 96% de H^2SO^4). 1 cc. desse ácido pésa 1,84 gramas. Para termos 10 gramas desse ácido, que é a quantidade que devemos dissolver em litro d'água, basta dividir 10 por 1,84 e o resultado é 5,43 cc. Cada centimetro cubico dessa solução adicionado em um litro da água em ensaio equivale a 10 partes por milhão.

O numero de centimetros cubicos de ácido de qualquer densidade, que se deve tomar para se ter as 10 grs. a serem dissolvidas n'um litro d'água, para o preparo da solução é facilmente encontrado, dividindo-se 10 pelo peso específico do acido. Assim, no caso acima tem-se :

$$\frac{10}{1,84} = 5,43 \text{ cc.}$$

Si em vez de ácido a 66.^o Bé. fosse ácido a 50.^o Bé. (ácido a 63% de H^2SO^4), cujo peso específico é 1,53, teríamos :

$$\frac{10}{1,53} = 6,53 \text{ cc.}$$

Para se executar o ensaio, é de toda vantagem que o operador tenha uma idéia aproximada da dosagem requerida pela água, para evitar que as doses experimentais fiquem entre limites que não abranjam as exigências da água, o que levaria a repetir o ensaio com doses diferentes. O operador bem pratico ou habituado com as exigências de uma água estaria afastado de dificuldades nesse sentido. Damos aqui uma tabela que não obstante estar longe de uma significação rigida, oferecerá uma diretriz a ser seguida inicialmente.

TABELA 1

Quantidades médias de sulfato de alumínio requeridas para coagular águas de alcalinidade moderada, de várias intensidades de côr.

Côr p. p. m.	Sulfato de Alumínio p. p. m.	Côr p. p. m.	Sulfato de Alumínio p. p. m.
10	8	90	29
20	10	100	32
30	13	120	37
40	16	140	42
50	18	160	48
60	21	180	53
70	24	200	58
80	26	—	—

TABELA 2

Quantidades médias de sulfato de alumínio requeridas para coagular águas de várias intensidades de turbidez.

Turbidez p. p. m.	Sulfato de alumínio requerido - p. p. m.	Turbidez p. p. m.	Sulfato de alumínio requerido - p. p. m.
10	10	250	33
15	14	300	36
20	17	400	39
40	19	500	42
60	21	600	47
80	22	700	50
100	24	800	53
120	25	900	55
150	27	1000	56
200	30	—	—

Nota: Como foi dito, numeros maiores ou menores do que os indicados nas tabélas 1 e 2 poderão ser os exigidos.

Para a verificação da dosagem requerida por uma água, deve-se conhecer préviamente o pH ótimo de floculação. Consideremos uma

água colorida de fraca alcalinidade. Para isso tomam-se seis amostras de 2 litros (ou 1 litro se for desejado), nos vasos destinados ao ensaio de coagulação, adiciona-se a cada uma das seis amostras a mesma quantidade de solução de coagulante, agita-se ligeiramente e em seguida adicionam-se quantidades crescentes de água de cal saturada ou solução de carbonato de sódio. Submete-se a agitação durante 15 minutos, no aparelho indicado na figura 1, com velocidade não superior a 100 rotações por minuto.

A seguir observa-se o resultado da floculação nos diversos vasos. A tabela 3 dá os característicos dos flocos n'um exemplo de ensaio.

TABELA 3

Determinação do pH ótimo de floculação						
Número do vaso	Sulfato de alumínio		Cal		pH após a coagulação	RESULTADOS
	cc. da solução	p. p. m.	cc. de água de cal	p. p. m.		
1	4	20	4,0	2,4	5,3	Floco fraco
2	4	20	5,0	3,0	5,5	Floco bom
3	4	20	5,5	3,3	5,7	Floco bom
4	4	20	6,0	3,6	5,9	Floco fraco
5	4	20	7,0	4,2	6,3	Floco fraco
6	4	20	8,0	4,8	6,7	Sem floco

A melhor floculação foi obtida com pH 5,7.

A dosagem de coagulante usada no ensaio acima (20 p.p.m.) foi tomada um tanto arbitrariamente e pode estar bem longe daquêla realmente exigida para a remoção da côr da água.

Conhecido como está o pH ótimo de floculação, procede-se então á determinação da dosagem ótima de coagulante, isto é, á da menor dosagem capaz de produzir uma água com os requisitos desejados.

Para isso tomam-se 6 amostras da água e adicionam-se quantidades crescentes de sulfato de alumínio, como se vê no exemplo da tabela 4.

O pH deve ser o mesmo em todas elas, isto é, em todas deve ser mantido o pH ótimo de floculação encontrado, que é 5,7. A ajustagem dêsse pH em cada uma das amostras é obtida com adição de água de cal. Em seguida as amostras são agitadas no aparelho, durante 15 minutos. As amostras assim floculadas são filtradas em papel de filtro, verificando-se qual a menor dosagem que produziu uma água com os requisitos desejados.

TABELA 4

Determinação da menor dose de coagulantes						
Número do vaso	Água in-natura		Sulfato de alumínio		pH	Côr da água filtrada
	Côr p. p. m.	pH	cc. de solução	p. p. m.		
1	40	6,3	4,4	22	5,7	3
2			3,8	19	5,7	4
3			3,2	16	5,7	4
4			2,8	14	5,7	6
5			2,4	12	5,7	10
6			2,0	10	5,7	15

No ensaio indicado na tabela, a menor dosagem que proporcionou os resultados desejados foi a de 14 p.p.m.

No caso de uma água de coloração baixa e alcalinidade relativamente alta, exigindo, portanto, uma elevada dose de sulfato de alumínio para baixar o seu pH ao ponto ótimo de floculação, pode-se proceder ao ensaio, utilizando-se ácido sulfúrico juntamente com o sulfato de alumínio. Em tal caso uma água poderia ter sua côr removida com apenas 15 p.p.m. de sulfato, ao passo que para baixar o pH até o ponto ótimo seriam necessários 25 p.p.m. Um exemplo de determinação do pH ótimo de floculação, com auxílio de ácido sulfúrico, é dado na tabela 5.

TABELA 5

Determinação do pH ótimo de floculação com auxílio do ácido sulfúrico						
Número do vaso	Sulfato de alumínio		Ácido sulfúrico		pH	RESULTADOS
	cc.	p. p. m.	cc.	p. p. m.		
1	5	25	0	0	6,4	Sem floco
2	5	25	0,8	4	6,0	Floco pobre
3	5	25	1,6	8	5,6	Floco brando
4	5	25	2,4	12	5,4	Floco bom
5	5	25	3,2	16	5,2	Floco bom
6	5	25	4,0	20	5,0	Floco brando

Para determinação da dosagem mínima com auxílio do ácido sulfúrico, em águas mais alcalinas, como acima referido, juntam-se às amostras quantidades decrescentes de sulfato de alumínio e levam-se todas as amostras ao mesmo pH ótimo, previamente determinado, adicionando-se as quantidades necessárias de ácido sulfúrico. Claro está que as quantidades de sulfato e de ácido sulfúrico indicadas no ensaio, como satisfatórias, serão levadas à prática na estação de tratamento.

Nos ensaios de águas turvas e alcalinas são aplicadas dosagens crescentes de sulfato de alumínio, observando-se a menor dosagem que produziu boa formação de floco, e o pH correspondente a essa dosagem. A observação poderá ser confirmada, filtrando-se a água assim tratada através de papel de filtro e determinando-se a turbidez e alumina residual do líquido filtrado. As demais operações se processam de maneira idêntica às já mencionadas.

Cumprir notar que as dosagens indicadas por esses ensaios de Laboratório poderão sofrer ligeiras alterações quando aplicadas na prática. Em geral na prática as dosagens são ligeiramente mais baixas, tudo dependendo das condições da estação de tratamento, especialmente das câmaras de mistura, onde se processa o condicionamento dos flocos, das velocidades em canaes e condutos, agitações violentas, etc.

Cabe aos operadores tirarem o maior partido possível das dosagens aplicadas, fazendo as devidas ajustagens para obter resultados os mais eficientes.

Tratamento corretivo da água filtrada.

Como é sabido, a floculação com sulfato de alumínio se realiza em pH baixo. Só excepcionalmente a floculação se dá em pH pouco acima de 7. Em geral o pH está abaixo de 7, podendo cair a 5 e mesmo menos. Nas reações que cercam a coagulação há produção de gás carbônico resultante da ação do sulfato de alumínio, seja sobre a alcalinidade natural da água, seja sobre o reagente alcalino utilizado para auxiliar a reação, quando este é um carbonato.

A água coagulada é pois uma água que contém acidez e com alcalinidade reduzida. Nessas condições ela passa pelas câmaras de mistura, pelas bacias de decantação e pelos filtros e com essas características apresenta-se a água filtrada.

As águas contendo oxigênio dissolvido e pequena quantidade de bioxido de carbono livre corroem excessivamente o ferro e o aço.

O problema da corrosão pode, porém, ser resolvido com relativa facilidade. O essencial para isso é a produção de uma água livre de bioxido de carbono "agressivo" e no ponto de saturação do carbonato de cálcio. No último caso, quando o tratamento corretivo é feito até atingir o ponto de saturação referido, o carbonato de cálcio é precipitado sobre as paredes internas da canalização, formando uma película que isola o metal do contato com a água. Mas nesse tratamento é preciso um controle seguro e ininterrupto da alcalinidade, para que não haja alcalinidade caustica ou redissolução da película formada, e por isso mesmo o tratamento corretivo até esse ponto não pode ser executado a não ser onde todas as condições sejam favoráveis a esse controle.

Por essa razão é que aqui nos limitamos a indicar o tratamento destinado a eliminar o gás carbônico agressivo, o que pode ser conduzido a todo tempo, com bastante facilidade.

A eliminação do gaz carbônico agressivo restringe os efeitos da corrosão e impede o aparecimento de águas ferruginosas e manchas de ferrugem tão comuns nos aparelhos sanitários.

Uma água agressiva, nas condições acima, tem a propriedade de dissolver o carbonato de cálcio, quando em contato com essa substância, havendo conseqüentemente um aumento de pH.

O processo mais simples para revelar a corrosividade da água em consequência do gaz carbônico agressivo e o meio de correção pela elevação do pH, é o seguinte:

Toma-se uma amostra da água, cuja correção deseja-se fazer; a água vertida dos filtros com pH baixo, que é o caso comum. Divide-se a amostra em duas partes. Determina-se em uma das partes a alcalinidade, usando-se metilorange como indicador e também o pH, anotando-se o resultado obtido. A outra amostra coloca-se num frasco neutro, esmerilhado, com um excesso de carbonato de cálcio em pó, tendo-se o cuidado de, ao fechar o frasco, não deixar dentro dêle qualquer quantidade de ar. Agita-se o frasco por alguns minutos, deixa-se permanecer durante 12 horas no mínimo, depois filtra-se e sôbre o filtrado determina-se o pH e a alcalinidade. Si a alcalinidade e o pH encontrados forem mais altos do que na primeira amostra, a água é corrosiva e dissolve o carbonato de cálcio.

O tratamento corretivo consiste em juntar à água verificada agressiva, suficiente quantidade de cal para elevar o pH até o ponto indicado na determinação procedida na água filtrada depois de estar em contato com o carbonato de cálcio.

Éssa prova deve ser feita com a frequência necessária para que se possa conduzir o tratamento de modo a ser distribuída sempre uma água isenta de gaz carbônico agressivo.