



**Jason Ferreira
Santos**

**Controlo do alumínio no tratamento de água
captada no rio Vouga**



**Jason Ferreira
Santos**

**Controlo do alumínio no tratamento de água captada
no rio Vouga**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

"Você nunca sabe que resultados virão da sua ação. Mas se você não fizer nada, não existirão resultados."

Mahatma Gandhi

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela
Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Engenheiro Fausto Manuel Melo de Oliveira
Especialista da Águas do Vouga – Exploração e Gestão do Sistema Regional do Carvoeiro S. A.

Professor Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva
Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que se atravessaram na minha vida acadêmica e tornaram possível a chegada e conclusão a esta etapa, em especial:

Ao Professor Doutor José Figueiredo da Silva, orientador desta tese, por todos os ensinamentos, disponibilidade e compreensão

À minha família por todo o apoio e carinho demonstrado no meu percurso acadêmico

A todos os amigos que duma forma ou outra contribuíram e fizeram parte desta caminhada.

palavras-chave

Alumínio, tratamento de água, coagulação e floculação, sulfato de alumínio

resumo

A ampliação do Sistema Regional do Carvoeiro, com o aumento do caudal captado através de uma captação superficial no rio Vouga além do produzido nos poços e furos já existentes, vai requerer a remoção de sólidos suspensos e de turvação para produção de água para o abastecimento público. Neste estudo foi testado o processo de coagulação e floculação com a utilização de sulfato de alumínio. Devido ao problema do alumínio residual na água tratada o objetivo foi centrado na redução desse residual de alumínio, através da aplicação de um coagulante adjuvante e pela incorporação do processo de pré-oxidação com cloro. Além destes dois métodos também foi avaliado a utilização de um coagulante alternativo, o cloreto de ferro.

Usando amostras de água do rio Vouga, colhidas junta à captação e transportadas para o laboratório, realizaram-se ensaios de bancada de coagulação e floculação de tipo *jar-test*. Inicialmente testou-se o cloreto de ferro em comparação com o sulfato de alumínio; o pH foi ajustado com hidróxido de cálcio. Após esta comparação, aplicou-se um coagulante adjuvante. Foi possível a redução da dosagem ótima tanto do sulfato de alumínio como o do cloreto de ferro, com a aplicação de 1mg/L de coagulante secundário. O volume de lamas produzidas na sedimentação também diminuiu devido a uma maior compactação. Com a incorporação do processo de pré-oxidação com cloro, foi verificado uma melhoria na remoção UV e da turvação. Em relação à concentração residual verificada no final dos ensaios, para o cloreto de ferro esteve sempre a valores inferiores a 45 µg/L de ferro. No caso do alumínio, apesar de ser atingida uma redução da dose aplicada nos ensaios, mesmo assim a concentração residual atingiu valores sempre superiores aos recomendados, de 50 µg/L. Tanto com a aplicação do coagulante adjuvante como com o processo de pré-oxidação não se verificou nenhuma diferença significativa na diminuição do residual de alumínio.

keywords

Aluminium, water treatment, coagulation and flocculation, aluminium sulphate

abstract

The expansion of the Sistema Regional do Carvoeiro, aiming to increase the flow rate by the direct uptake from Vouga river, supplementing the existing wells and water holes, requires treatment for removing suspended solids and turbidity for production of drinking water. This study tested coagulation and flocculation, after dosing aluminum sulfate. Due to the problem encountered with aluminum residual concentration, the objective was centered on the attempt to reduce the residual by applying an adjuvant coagulant and by incorporation of the process of pre-oxidation with chlorine. In addition to these two methods an alternative coagulant, iron chloride, was also evaluated.

Using river Vouga water samples, collected at the point of abstraction and transported to the laboratory, tests of coagulation and flocculation at a bench scale were conducted by a jar-test procedure. Initially iron chloride was tested in comparison with aluminum sulfate. The pH was adjusted with calcium hydroxide. After this comparison, the adjuvant coagulant was applied with both these coagulants. It was possible to reduce the optimum dose of aluminum sulfate and iron chloride with the application of 1 mg/L of secondary coagulant. The volume of sludge produced by sedimentation also decreased due to a higher compression. With the incorporation of the process of pre-oxidation with chlorine, improvement was observed in the UV and turbidity removal. Regarding the residual concentrations at the end of the tests, for iron chloride it was always lower than 45µg/L. In the case of aluminum, although the optimum dose was reduced, the residual concentrations were always higher than the recommended 50µg/L. With the application of the adjuvant coagulant, values exceeded 200µg/L and with pre-oxidation no observed difference was seen in the residual concentration of aluminum.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	vi
1 Introdução	1
1.1 Justificação do tema	2
1.2 Enquadramento do trabalho	3
1.2.1 Clima.....	7
1.2.2 Colheita de amostras.....	9
1.3 Sistema Regional do carvoeiro	10
1.4 Presença do alumínio nas águas de abastecimento público	15
1.4.1 Especificação do alumínio	15
1.4.2 Alumínio residual	16
1.4.3 Legislação.....	20
1.4.4 Fontes de exposição ao alumínio.....	20
1.4.5 Efeitos na saúde	24
1.4.6 Casos em Portugal	27
2 Tratamento de água captada superficialmente	31
2.1 Coagulação-Floculação	31
2.1.1 Partículas coloidais.....	32
2.1.2 Mecanismos de coagulação	35
2.1.3 Processo de floculação	37
2.1.4 Coagulantes.....	38
2.1.4.1 Coagulante à base de alumínio	38
2.1.4.2 Coagulante à base de ferro	43
2.1.4.3 Coagulantes adjuvantes	47
2.1.5 Otimização do processo de coagulação e da remoção de alumínio.....	48
2.1.5.1 Adjuvantes do processo de coagulação	54
2.1.5.2 Otimização da remoção de alumínio	55
2.2 Pré-oxidação	57
2.3 Separação da fase sólida-líquida.....	59
2.3.1 Sedimentação.....	60
2.3.2 Flotação	60
2.3.3 Filtração	63
3 Trabalho experimental.....	67
3.1 Parâmetros de caracterização da água	67
3.1.1 SST e SSV.....	67

3.1.2	Turvação	68
3.1.3	Clorofila a.....	68
3.1.4	Alcalinidade.....	69
3.1.5	Absorção ultravioleta	69
3.1.6	Alumínio e Ferro	70
3.1.7	Demanda de cloro	70
3.2	Ensaio de coagulação-floculação	71
3.2.1	<i>Jar-test</i>	71
3.2.1.1	Ensaio com o cloreto de ferro	74
3.2.1.2	Ensaio comparativo entre o ferro e alumínio	74
3.2.1.3	Ensaio com coagulante adjuvante	75
3.2.1.4	Ensaio com pré-oxidação.....	76
4	Resultados	79
4.1	Caracterização da água do rio	79
4.2	Ensaio com os coagulantes	80
4.2.1	Cloreto de ferro	81
4.2.2	Sulfato de alumínio	86
4.2.3	Comparação do sulfato de alumínio com o cloreto de ferro.....	86
4.2.4	Coagulante adjuvante	94
4.2.5	Pré – oxidação	97
4.2.6	Concentração dos Residuais de ferro e alumínio.....	101
5	Discussão e Conclusões	105
5.1	Conclusões sobre os resultados obtidos	105
5.2	Limitações do trabalho	106
5.3	Sugestões para trabalhos futuros	107
	Referências bibliográficas	109
	Anexo A – Procedimentos de análise e controlo	117
	Anexo B – Procedimentos Jar-Test.....	125
	Anexo C – Demanda de cloro	127

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Bacia hidrográfica do Vouga. Localização da captação do SRC e nascente do rio Vouga, ponto vermelho da esquerda e da direita respetivamente [7].	4
Figura 1.2 - Classificação das captações superficiais associadas a pontos de monitorização de águas quanto à qualidade para produção para consumo humano face aos VMA [9].	5
Figura 1.3 – Esquema tipo de tratamento de água de origem subterrânea [10].	7
Figura 1.4 - Esquema tipo de tratamento de água de origem superficial [10].	7
Figura 1.5 - UUH da bacia hidrográfica do Vouga [11].	8
Figura 1.6 - Imagem satélite do local de colheita de amostras.	10
Figura 1.7 – Um dos poços de captação e sistema de transporte à ETA do Carvoeiro.	11
Figura 1.8 - Área de influência do Sistema Regional do Carvoeiro [7].	12
Figura 1.9 - Diagrama da fase de tratamento da ETA do Carvoeiro [15].	13
Figura 1.10 – Esquema de tratamento para a nova ETA do Carvoeiro.	14
Figura 1.11 - Especificação do alumínio (Adaptado: [5]).	16
Figura 1.12 - Residual de alumínio em função do pH [18].	17
Figura 1.13 - Fenómeno de deposição de alumínio nas tubagens. (a) Caso de água com alta dureza. (b) Caso de água com baixa dureza. (1) Depósito de carbonato de cálcio e magnésio. (2) Depósito de alumínio e de carbonato de cálcio e magnésio (Adaptado: [21]).	18
Figura 1.14 – O alumínio na composição de antiácidos.	23
Figura 1.15 – Absorção diária de alumínio e a sua distribuição (Adaptado: [30]).	25
Figura 2.1 - Espectro de tamanhos de partículas presentes em águas para tratamento (Adaptado: [43]).	32
Figura 2.2 - Esquema de uma partícula coloidal [45].	34
Figura 2.3 - Coagulação por adsorção e neutralização de carga e emaranhamento por precipitados com a utilização de sulfato de alumínio [47].	36
Figura 2.4 - Mecanismos de colisão entre partículas [50].	38
Figura 2.5 - pH do coagulante em função da concentração (Adaptado: [53]).	39
Figura 2.6 - Posição das moléculas de água em relação ao átomo de alumínio [54].	40
Figura 2.7 – Diagrama de solubilidade das espécies de alumínio em função do pH (Adaptado: [44]).	42
Figura 2.8 – Diagrama operacional de coagulação com o sulfato de alumínio (Adaptado: [2]).	43
Figura 2.9 - Diagrama de solubilidade das espécies de ferro em função do pH (Adaptado: [44]).	45
Figura 2.10 - Diagrama operacional de coagulação com o cloreto de ferro (Adaptado: [58]).	46
Figura 2.11 – Reação de formação de uma poliamina (Adaptado: [60]).	47
Figura 2.12 - Reação de formação de um poli(DADMAC) (Adaptado: [60]).	48
Figura 2.13 – Efeito do pH e da concentração do alumínio total na especificação de Al (III): $Al_T=3 \times 10^{-4} M$ (Adaptado: [2]).	50

Figura 2.14 - Solubilidade do alumínio dissolvido às temperaturas de 25°C e 4°C, versus os dados experimentais [62].	51
Figura 2.15 – Região de estabilidade e instabilidade de coloides aquosos na presença de várias concentrações de alumínio como coagulante (Adaptado: [63]).	52
Figura 2.16 – Diagrama de distribuição do cloro molecular, ácido hipocloroso e ião hipoclorito na água em função do pH [2].	58
Figura 2.17 – Esquema de um sistema de flotação por ar dissolvido com recirculação pressurizada (Adaptado: [49]).	62
Figura 3.1 – Processo laboratorial esquemático para a comparação entre os coagulantes á base de alumínio e ferro.	71
Figura 3.2 – Processo laboratorial esquemático para o processo laboratorial com incorporação de uma pré-oxidação.	72
Figura 3.3 – Aparelho de Jar-Test realizando a mistura lenta, com os coagulantes de sulfato de alumínio (três jarros da esquerda) e cloreto de ferro (três jarros da direita).	72
Figura 3.4 – Processo de sedimentação após a fase de coagulação e floculação com o sulfato de alumínio (três jarros da esquerda) e o cloreto de ferro (três jarros da direita).	73
Figura 3.5 - Recolha do sobrenadante com a técnica de sifão.	73
Figura 4.1 – Representação gráfica da precipitação diária entre setembro de 2013 e maio de 2014. Datas das recolhas de amostras representadas no gráfico a vermelho.	80
Figura 4.2 – Representação dos gráficos com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes do ensaio de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro nas doses de 2, 4, 6, 8 mg Fe ³⁺ /L a pH 7. Ensaio realizado com amostra recolhida em 18/09/2013.	82
Figura 4.3 - Representação dos gráficos com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes do ensaio de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro nas doses de 6, 10 e 14 mg Fe ³⁺ /L a pH 7. Ensaio realizado com amostra recolhida em 14/10/2013.	83
Figura 4.4 - Representação dos gráficos com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes do ensaio de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro na dose de 10 mg Fe ³⁺ /L, variando o pH entre 6, 7 e 8. Ensaio realizado com amostra recolhida em 14/10/2013.	84
Figura 4.5 – Representação dos gráficos com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes do ensaio de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro nas doses de 6, 10 e 18 mg Fe ³⁺ /L a pH 7. Ensaio realizado com amostra recolhida em 3/10/2013.	85
Figura 4.6 - Representação dos gráficos do ensaio 1 com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante e do filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes do ensaio de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio a pH 7. Ensaio realizado com amostra recolhida em 7/10/2013.	87

Figura 4.7 – Representação dos gráficos do ensaio 2 com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes do ensaio de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio a pH 7. Ensaio realizado com amostra recolhida em 9/11/2013.	89
Figura 4.8 - Representação dos gráficos do ensaio 3 com os três parâmetros de SST(mg/L), UV(cm-1) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes dos ensaios de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio a pH 7. Ensaio realizado com amostra recolhida em 23/01/2014.	91
Figura 4.9 - Representação dos gráficos de comparação entre o ensaio 2 e 3 com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm-1) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes dos ensaios de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio a pH 7.	93
Figura 4.10 - Representação dos gráficos com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes dos ensaios de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio a pH 7, em conjugação com os coagulantes adjuvantes LT31 e LT32. Ensaio realizado com amostra recolhida em 12/02/2014.	95
Figura 4.11 - Representação dos gráficos com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes dos ensaios de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio a pH 7, em conjugação com o processo de pré-oxidação com cloro. Ensaio realizado com amostra recolhida em 14/05/2014.	99
Figura 4.12 – Representação gráfica da concentração de alumínio (µg/L) das amostras de água bruta e dos sobrenadantes dos ensaios com o sulfato de alumínio para os três primeiros ensaios.	102
Figura 4.13 - Representação gráfica da concentração residual de alumínio (µg/L) das amostras de água bruta e dos sobrenadantes dos ensaios com o sulfato de alumínio à dose de 5mg/L e a sua conjugação com os coagulantes adjuvantes.	103
Figura 4.14 - Representação gráfica da concentração residual de alumínio (µg/L) das amostras de água bruta e dos sobrenadantes dos ensaios com o sulfato de alumínio e com a incorporação no processo de uma pré-oxidação com as doses de 10, 5, 3 e 3 mg/L respetivamente.	103

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Avaliação do estado qualitativo da água conforme legislação aplicável, captação de água no carvoeiro destinada ao consumo humano [9].	6
Tabela 2.1 - Processos de tratamento para remoção de alumínio da água (Adaptado: [5]).	55
Tabela 2.2 - Principais mecanismos de remoção em meios de filtragem granulares (Adaptado: [44]).	64
Tabela 3.1 – Doses equivalentes para o sulfato de alumínio e cloreto de ferro [25].	75
Tabela 4.1 – Parâmetros analisados nas diferentes campanhas de amostragem de água do rio Vouga.	79
Tabela 4.2 – Dosagens de cloreto de ferro com pH 7 para encontro da gama referência de coagulante.	81
Tabela 4.3 – Dosagens de cloreto de ferro (mg/L) a pH 7 no primeiro ensaio de caracterização de coagulação com o cloreto de ferro.	81
Tabela 4.4 - Dosagens de cloreto de ferro (mg/L) a pH 7 no segundo ensaio de caracterização de coagulação com o cloreto de ferro.	82
Tabela 4.5 - Dosagem de cloreto de ferro de 10 mgFe/L com a variação de pH entre 6, 7 e 8 na determinação do pH ótimo.	83
Tabela 4.6 – Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV(cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro.	85
Tabela 4.7 – Caracterização da água bruta utilizados nos três ensaios de comparação entre o cloreto de ferro e o sulfato de alumínio para os parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação (NTU).	86
Tabela 4.8 - Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio 1 de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio.	88
Tabela 4.9 – Volume de lamas geradas no ensaio 1 pelos coagulantes de cloreto de ferro e sulfato de alumínio.	88
Tabela 4.10 - Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio 2 de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio.	90
Tabela 4.11 - Volume de lamas geradas no ensaio 2 pelos coagulantes de cloreto de ferro e sulfato de alumínio.	90
Tabela 4.12 - Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio 3 de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio.	92
Tabela 4.13 - Volume de lamas geradas no ensaio 3 pelos coagulantes de cloreto de ferro e sulfato de alumínio.	92

Tabela 4.14 - Dosagens de sulfato de alumínio (mg Al ³⁺ /L) e cloreto de ferro (mg Fe ³⁺ /L) em conjunto com cada coagulante adjuvante Magnafloc LT31, LT32 e LT38.	94
Tabela 4.15 - Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV(cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro e combinação dos coagulantes adjuvantes LT31 e LT32.	96
Tabela 4.16 - Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio de <i>jar-test</i> com o sulfato de alumínio e combinação dos coagulantes adjuvantes LT31 e LT32	96
Tabela 4.17 - Volume de lamas geradas no ensaio <i>jar-test</i> com os coagulantes de cloreto de ferro e sulfato de alumínio e a combinação destes com os coagulantes adjuvantes LT31 e LT32.	97
Tabela 4.18 - Dosagens de sulfato de alumínio (mg Al ³⁺ /L), cloreto de ferro (mg Fe ³⁺ /L) e Magnafloc LT31 em conjunto com o cloro ao respectivo tempo de contacto.....	98
Tabela 4.19 - Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio de <i>jar-test</i> com o cloreto de ferro e combinação do processo de pré-oxidação com cloro para os tempos de contacto (TC) de 10 e 30 min.....	100
Tabela 4.20 - Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm ⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio de <i>jar-test</i> com o sulfato de alumínio e combinação do processo de pré-oxidação com cloro para os tempos de contacto (TC) de 10 e 30 min.	100
Tabela 4.21 - Volume de lamas geradas no ensaio <i>jar-test</i> com os coagulantes de cloreto de ferro e sulfato de alumínio e a combinação destes com o processo de pré-oxidação com cloro..	101

1 INTRODUÇÃO

A água é um elemento de extrema importância no nosso planeta, é um sinónimo de vida. É fundamental para o nosso organismo, tem um papel único na saúde humana onde detém várias funções importantes. Devido a esta necessidade e importância, a água é considerada um bem público de todos.

Devido a toda a influência e importância que a água tem na nossa saúde é fundamental que a qualidade da água seja garantida. Uma água própria para consumo humano contém parâmetros microbiológicos, químicos e físicos que vão ao encontro das diretrizes da Organização Mundial de Saúde, normas nacionais ou comunitárias de qualidade de água para consumo [1].

Os principais motivos que tornam necessário o tratamento de uma água são os padrões estéticos e normas de saúde. Esta necessidade de tratamento surgiu no final dos anos de 1800 e início de 1900, onde doenças transmitidas pelo consumo de água contaminada representavam um risco elevado. Doenças como a cólera e a febre tifoide estimularam o desenvolvimento e proliferação de estações de filtração e desinfecção com cloro. A subsequente identificação de outros agentes transmissores de doenças e de outros contaminantes na água, resultaram na criação de processos de tratamento mais elaborados aumentando a capacidade de filtração e poder de desinfecção [2].

A Águas do Vouga é concessionária do Sistema Regional do Carveiro (SRC), que abastece em alta concelhos da região do Baixo Vouga. Encontra-se em fase de construção a ampliação do SRC, com vista o abastecimento a mais três municípios. A futura estação de tratamento terá uma captação de água superficial direta do rio Vouga, onde será necessário a remoção dos sólidos suspensos, coloidais, cor e turvação. O presente tema surge no âmbito dum estudo anterior (*Alves, 2012*) com o objetivo da otimização de uma sequência de operações de tratamento, como a coagulação-floculação e a filtração com vista a remoção de sólidos suspensos, redução de cor e de turbidez. Sistema com o objetivo de produção de água de qualidade, para abastecimento público a partir de água captada no rio Vouga. No entanto foi-se deparado com o problema do excesso de alumínio na água como residual após a fase de tratamento, com utilização do sulfato de alumínio [3].

A presença de alumínio no final da linha de tratamento e conseqüente entrada no sistema de distribuição, é designado como alumínio residual. A existência de uma concentração

de residual de alumínio na água após tratamento é uma das consequências da utilização do alumínio na fase de tratamento, que normalmente aumenta a concentração de alumínio já existente na água bruta. Contudo este residual pode ser reduzido na água tratada quando aplicado um controlo do tratamento eficiente. Para que isto seja possível podem ser implementadas uma serie de medidas como a utilização do pH ótimo no processo de coagulação, evitar a utilização de uma dosagem excessiva de coagulante, uma boa fase de mistura aquando a aplicação do coagulante, uma velocidade ótima de mistura para a fase de floculação e uma filtração eficiente dos flocos de alumínio [4].

Em tempos o alumínio era classificado como não toxico, apenas associado como causador de problemas estéticos na água de consumo quando encontrado em altas concentrações. Contudo nas últimas décadas tem surgido alguns estudos que relacionam o alumínio como potenciador de algumas doenças neurodegenerativas. Com isto nasce a necessidade de encontrar soluções no tratamento, seguindo um de dois caminhos: a redução da concentração de residual de alumínio ou encontrar um coagulante alternativo.

Assim o presente trabalho terá como objetivo a otimização do processo de coagulação-floculação, sedimentação e filtração, para a obtenção de uma água com qualidade necessária para o abastecimento público, a partir de uma captação superficial no Carvoeiro. Os ensaios laboratoriais visaram a otimização do processo de coagulação – floculação na tentativa da redução da concentração do residual de alumínio. Nos ensaios laboratoriais o processo de coagulação-floculação foi testado com várias variáveis, no esforço da redução da dose de sulfato de alumínio e posterior concentração do seu residual. Nisto foram aplicados um coagulante adjuvante em combinação com o coagulante primário e ainda uma pré-oxidação com cloro. Ainda se estudou a utilização de um coagulante alternativo, o cloreto de ferro. Após a realização dos ensaios, o residual de alumínio será o parâmetro que permite concluir a eficácia dos processos implementados, no intuito da diminuição desse residual.

1.1 JUSTIFICAÇÃO DO TEMA

O presente tema surge no âmbito dum estudo realizado anteriormente intitulado *Remoção de sólidos da água do rio Vouga para abastecimento público* (Alves, 2012) [3]. Este trabalho teve o objetivo de avaliar uma sequência de operações de tratamento incluindo a coagulação-floculação e a filtração com vista a remoção de sólidos suspensos, redução de cor e de turbidez. Isto para produção de água de qualidade para abastecimento público a partir de água captada diretamente do rio Vouga junto à ETA do

Carvoeiro. Nos estudos laboratoriais foram utilizados os seguintes coagulantes: cloreto de alumínio, sulfato de alumínio e PAX XL 10. Conclui-se que o sulfato de alumínio seria o melhor coagulante para o tratamento da água captada do rio Vouga. No entanto deparou-se com o problema do excesso de alumínio na água como residual após a fase de tratamento.

Coagulantes à base de alumínio, tais como o sulfato de alumínio (Al_2SO_4) são amplamente utilizados no tratamento de águas para consumo, na remoção de partículas e substâncias dissolvidas através de processos de coagulação. A sua utilização como coagulante em processos de tratamento de águas existe há mais de cem anos em todo o mundo. A aplicação deste na água, normalmente leva a um aumento da concentração de alumínio da água bruta para a água tratada. Esta concentração de alumínio residual na água de consumo tem sido objeto de preocupação e de estudo por parte a comunidade científica. Isto pela suspeita ligação entre o consumo de alumínio com doenças de foro neurológico tais como o Alzheimer. Ainda a sua presença na rede de distribuição pode causar um aumento da turvação, uma redução na eficiência de desinfeção e possível precipitação na rede na forma de $Al(OH)_3$ [5].

A existência de casos e várias ocorrências, tanto em Portugal como em todo o Mundo, de problemas relacionados com o alumínio em águas destinadas ao consumo humano e o possível risco associado, justificam a elaboração deste estudo.

1.2 ENQUADRAMENTO DO TRABALHO

A ETA do Sistema Regional do Carvoeiro situa-se junto da captação no Rio Vouga, no Carvoeiro. O rio Vouga pertence a bacia hidrográfica do Vouga, formando um conjunto hidrográfico com o Águeda, o Cértima, o Cáster, o Antuã, o Boco e as valas de Mira que desaguam numa laguna, a Ria de Aveiro. O rio Vouga, onde está localizada a captação, nasce na serra da Lapa pertencente ao distrito de Viseu, a cerca de 930m de altitude (ponto vermelho assinalado mais a direita na Figura 1.1). Os seus principais rios afluentes são o rio Caima, o rio Águeda e Cértima. O rio percorre cerca de 148 km até ao seu troço terminal na ria de Aveiro que por sua vez desagua na Barra de Aveiro. A captação está localizada a montante dos rios afluentes Caima, Águeda e Cértima (ponto vermelho indicativo mais á esquerda na Figura 1.1). No local da captação a qualidade de água captada é superior à qualidade da água a jusante e para isso contribuem em grande parte a poluição dos maiores afluentes ao rio Vouga [6].



Figura 1.1 - Bacia hidrográfica do Vouga. Localização da captação do SRC e nascente do rio Vouga, ponto vermelho da esquerda e da direita respetivamente [7].

As características da água captada contribuem para que no final da linha de tratamento se possa obter uma água de qualidade com a utilização de menor recursos possíveis. Para cada uso de água são impostas diferentes exigências de qualidade e numa água com destino ao consumo público não deve causar qualquer risco aos consumidores, necessita de considerar rigorosos critérios de qualidade.

No Decreto-Lei nº 236/98 estão fixadas as normas para águas superficiais destinadas à produção de água para consumo humano. No Anexo 1 do presente Decreto-Lei encontra-se um esquema tipo de tratamento consoante a qualidade da água bruta existente [8]. Esta classificação encontra-se dividida em três classes:

Classe A1 – tratamento físico e desinfeção.

Classe A2 – tratamento físico e químico e desinfeção

Classe A3 - tratamento físico, químico de afinação e desinfeção

Na Figura 1.2 estão representados os locais de captações na região hidrográfica do centro. O ponto referente à captação do Carvoeiro está representado por um ponto amarelo (classificação A2) e indicado por uma seta preta.

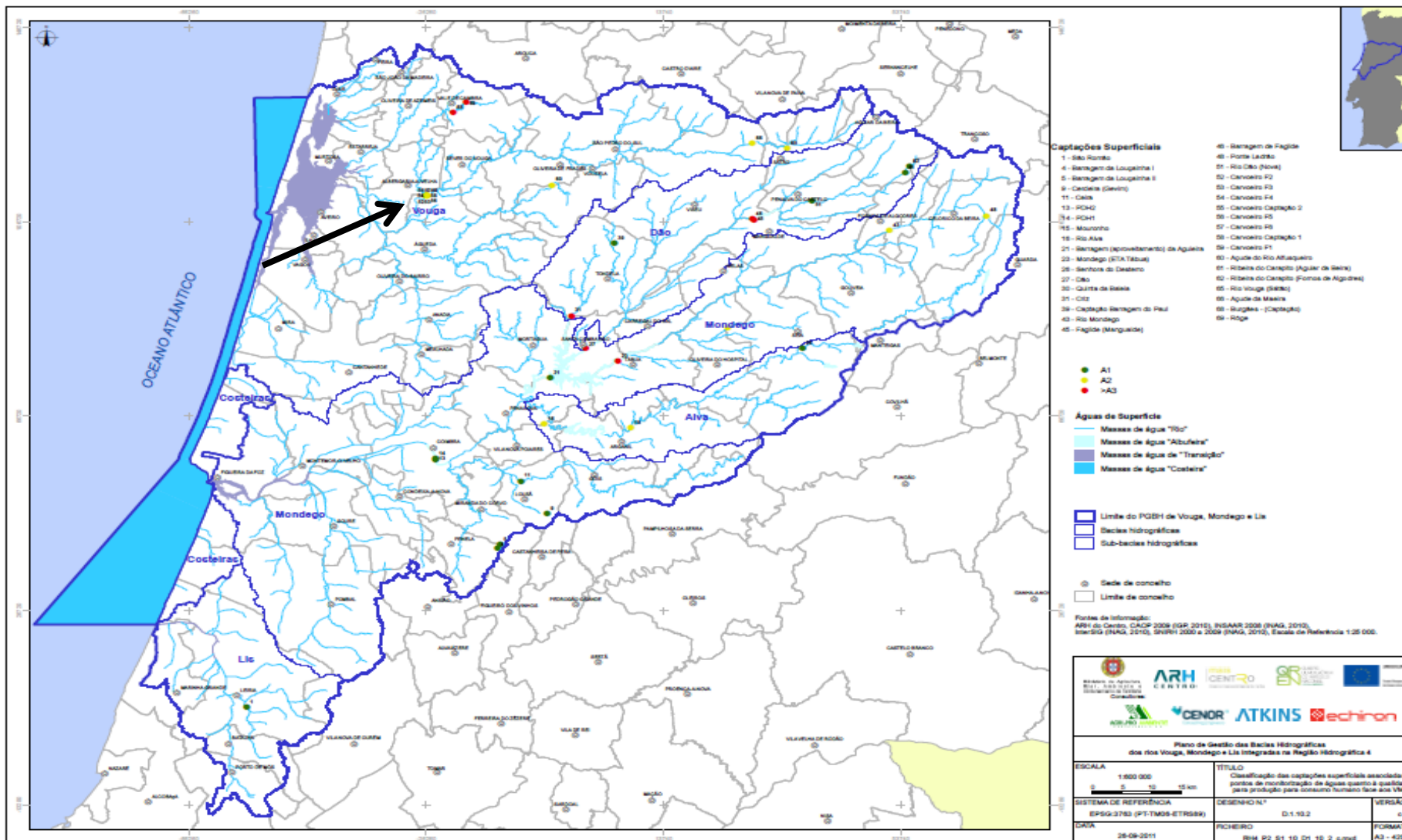


Figura 1.2 - Classificação das captações superficiais associadas a pontos de monitorização de águas quanto à qualidade para produção para consumo humano face aos VMA [9].

A classificação da qualidade da água superficial foi realizada pela ARH Centro e apresentada no *Plano de Gestão das Bacias Hidrográficas do rio Vouga*, no relatório de caracterização geral e diagnóstico [9].

A classificação de A2 para a água do rio Vouga no local da captação foi atribuída através da conjugação dos resultados obtidos do estado qualitativo da água nos pontos de amostragem (açude do Carvoeiro), com os valores limite apresentados no Anexo I do Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de agosto. Essa conjugação de valores é visível na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Avaliação do estado qualitativo da água conforme legislação aplicável, captação de água no carvoeiro destinada ao consumo humano [9].

Ano Hidrológico	2000/2001		2001/2002		2002/2003		2003/2004		2004/2005		2005/2006		2006/2007		2007/2008		2008/2009	
Captação	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA	VMR
Carvoeiro Captação 1	A2	>A3	A2	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A2	A2
Carvoeiro Captação 2	A2	>A3	A2	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A2	A2
Carvoeiro F1	A2	>A3	A2	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A2	A2
Carvoeiro F2	A2	>A3	A2	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A2	A2
Carvoeiro F3	A2	>A3	A2	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A2	A2
Carvoeiro F4	A2	>A3	A2	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A2	A2
Carvoeiro F5	A2	>A3	A2	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A2	A2
Carvoeiro F6	A2	>A3	A2	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A1	>A3	A1	A2	A1	>A3	A2	A2

Através dos dados apresentados é possível avaliar a evolução da qualidade da água captada entre 2006 e 2009. Destaca-se uma melhoria na qualidade da água em relação aos valores máximos recomendados (VMR), no entanto existe uma evolução negativa relativamente aos valores máximos admissíveis (VMA). O parâmetro da cor é o responsável por não respeito aos VMA no último ano da Tabela 1.1. Em relação aos VMR no último ano os parâmetros responsáveis por esta classificação são a cor, o ferro dissolvido, os coliformes fecais, os coliformes totais e os estreptococos fecais. De destacar que os pontos de captação 1 e 2 na Tabela 1.1 são referentes aos dois poços existentes e os restantes valores referentes aos seis furos, nestes pontos não existe um ponto de amostragem individual. Os valores obtidos correspondem a um ponto representativo imediatamente a jusante destes. Este ponto de amostragem é designado como *CARVOEIRO* e dele são obtidos os parâmetros de caracterização dos vários pontos de captação pertencentes ao Sistema Regional do Carvoeiro [9].

A classe atribuída à água no local da captação determina um esquema provável a aplicar no seu tratamento. Numa identificação de sequências de tratamento tipo de ETA existentes em Portugal, em função da origem da água captada ser superficial ou

subterrânea, elaboraram-se os seguintes esquemas de tratamento representados nas Figura 1.3 e Figura 1.4.

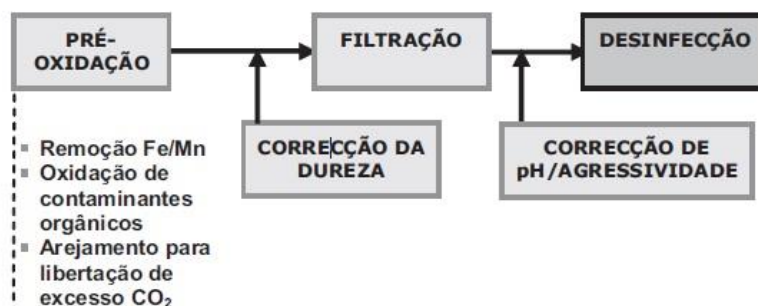


Figura 1.3 – Esquema tipo de tratamento de água de origem subterrânea [10].

Na Figura 1.3 a cinzento mais escuro está representado o processo de operação unitária mais frequente, sendo as outras etapas facultativas de estação para estação.



Figura 1.4 - Esquema tipo de tratamento de água de origem superficial [10].

Na Figura 1.4 é visível a cinzento mais escuro os processos de operação unitários mais frequentes no tratamento de águas de origem superficial [10]. A nova captação de água superficial prevista para o SRC II envolve um esquema de tratamento semelhante ao indicado, empregando um processo de flotação em detrimento da decantação e finalizando com a correção da agressividade e desinfecção.

A captação atual do SRC é realizada no aluvião do rio Vouga proveniente de poços e furos, sofrendo o processo de filtração natural. Após a captação é adicionado leite de cal, CO₂ para correção da agressividade (remineralização) e por último a desinfecção com cloro.

1.2.1 CLIMA

No Plano da Bacia Hidrográfica do Vouga, na caracterização biofísica foram definidas cinco Unidades Hidrológicas Homogéneas (UHH). Cada unidade encontra-se caracterizada por um tipo de morfologia, clima, regime hidrológico e ocupação do solo

característico. O local de estudo insere-se dentro da UHH3, correspondente ao Médio Vouga-Direito visível na Figura 1.5. Área que está representada a cor de laranja, sendo a secção superior.



Figura 1.5 - UUH da bacia hidrográfica do Vouga [11].

O clima da região hidrográfica do Vouga foi caracterizado segundo as variáveis climáticas da precipitação, temperatura, humidade, evaporação, evapotranspiração, vento e insolação.

- Quanto a precipitação é possível distinguir um semestre húmido (outubro, novembro, dezembro, janeiro, fevereiro e março) e um semestre seco (abril, maio, junho, julho, agosto e setembro), onde o mês mais chuvoso é janeiro com 189 mm e o mês menos chuvoso julho com 16 mm. A precipitação média anual na bacia do Vouga é de 1302 mm [12].
- A temperatura média máxima mensal encontra o valor máximo em julho e agosto de 20° C e o valor mínimo em janeiro com 8,2° C. A temperatura média anual deste local é de 13,9° C [12].
- Ao nível da humidade relativa média anual do ar ponderada na bacia do Vouga os valores rondam entre os 74% dos valores mínimos e os 84% de máxima. Os valores mínimos são atingidos nos meses de verão com valores de 72,5 e 73,3% para os meses de julho e agosto, respetivamente. Por sua vez os valores máximos são atingidos nos meses de inverno com valores de 85,4 e 86,1% para os meses de dezembro e de janeiro respetivamente [12].

- Em relação a evaporação neste local, verifica-se que a evaporação de piche média anual ponderada varia entre 760,5 e 1098mm. Atingindo os valores máximos no mês de agosto e mínimos no mês de dezembro, 175,7 e 31,5 mm respetivamente [12].
- A evapotranspiração potencial da média mensal ponderada atinge os valores máximos de 124,8 mm no mês de julho e o mínimo no mês de janeiro com 14,8 mm. Resultando numa média anual de 723 mm [12].
- A velocidade do vento neste local apresenta valores médios anuais ponderados de 8,8 km/h atingindo valores médios máximos de 12,4 e mínimos de 5,1 km/h [12].
- Por fim a insolação horária incidente neste local exhibe valores médios anuais ponderados de 2415 h. Em relação aos valores médios mensais, tem valores máximos de 323 h e valores mínimos de 105 h, para os meses de julho e janeiro respetivamente [12].

As condições climatéricas são importantes para que a recolha de amostras seja efetuada com as condições necessárias para os ensaios. Os ensaios foram realizados em duas condições distintas. A primeira na ausência de chuva e existência de temperaturas insuficientes para que haja a proliferação de algas. A segunda condição foi após a ocorrência de chuva que provocou um aumento na turvação da água, alterando assim as condições para os ensaios. A terceira condição não se verificou ao longo dos ensaios que foi a ausência da precipitação e temperaturas elevadas, para que ocorresse a proliferação de algas.

1.2.2 COLHEITA DE AMOSTRAS

A colheita de amostras foi realizada junto à captação do Carvoeiro no rio Vouga. Os locais de recolha são apresentados na Figura 1.6. A recolha inicialmente era efetuada a meio do açude no ponto 1 indicado na Figura 1.6. Ao iniciar-se as obras de escavação da futura captação superficial o local de recolha foi alterado para montante. Isto para as amostras não serem contaminadas pelos trabalhos. O segundo ponto de recolha encontra-se representado na Figura 1.6 como o ponto 2.



Figura 1.6 - Imagem satélite do local de colheita de amostras.

Em cada amostragem as condições climáticas eram registadas, bem como o estado visível da água do rio. A água recolhida não possuía qualquer tratamento sendo recolhida diretamente do rio. A recolha de amostras foi realizada entre setembro de 2013 e maio de 2014. Para efetuar a recolha da água do rio foram utilizados garrafões de 15 L de boca larga e opacos. A recolha de água era efetuada em grandes quantidades para tentar assim manter ao máximo as características da água bruta recolhida. Os bidões previamente a recolha das amostras eram enxaguados com a água do rio, para posteriormente ser realizada a recolha. Após a fase de recolha as amostras eram armazenadas numa camara frigorífica a 4°C. Os ensaios laboratoriais de caracterização da água do rio e ensaios de jar-test, foram realizados com a maior brevidade possível para assim assegurar as condições iniciais de recolha e representarem um maior grau de comparação com a realidade.

1.3 SISTEMA REGIONAL DO CARVOEIRO

A Associação de Municípios do Carvoeiro-Vouga está sediada em Albergaria-a-Velha e foi criada pelos municípios de Águeda, Albergaria-a-Velha, Aveiro, Estarreja, Ílhavo e Murtosa. Esta associação foi criada com o fim de desenvolver um projeto de abastecimento de água para consumo humano destes concelhos. A este projeto de

abastecimento deu-se o nome Sistema Regional do Carvoeiro. Este nome deve-se ao local da captação de água, no rio Vouga se situar no Carvoeiro [13].

Presentemente a empresa Águas do Vouga,SA. pertence ao Grupo Aquapor e detém a concessão do Sistema Regional do Carvoeiro. A captação situa-se na localidade do Carvoeiro no concelho de Águeda e abastece em alta os seis concelhos do Baixo Vouga [14].

Este sistema foi dimensionado para servir cerca de 270 000 habitantes, com um consumo médio diário de 30 000 m³. Atualmente é constituído por vários poços e furos para captação, uma fase de tratamento, transporte e armazenamento de água desde a sua origem. As etapas que correspondem a todo este processo são:

- **Captação**

A captação da água proveniente do rio é efetuada através de dois poços e seis furos construídos no aluvião do rio Vouga, em que os poços apresentam uma profundidade de 12 e 11m. Os furos apresentam profundidades de 10 e 12m. A água passa por um processo de filtração natural, pois é aproveitada a capacidade do leito do rio para o processo de filtração [7]. Na Figura 1.7 é visível um dos poços de captação e o seu sistema de transporte de água afluyente à ETA do Carvoeiro.



Figura 1.7 – Um dos poços de captação e sistema de transporte à ETA do Carvoeiro.

- **Transporte**

O transporte é efetuado inicialmente a partir do equipamento de captação, com capacidade de 700L/s no total, conduzindo à estação de tratamento a água bruta. Após a fase de tratamento duas estações elevatórias principais (EE1 e EE2) bombeiam a água tratada desde a captação até ao reservatório principal situado em Albergaria-a-Velha (RPA) com 7500 m³ de capacidade. O sistema elevatório EE1 ainda envia água aos

reservatórios situados em Mouquim (R1) e em Macinhata do Vouga (R16). O restante sistema é alimentado por gravidade, fornecendo água aos reservatório existentes nos aglomerados populacionais abrangidos pelo SRC. Da etapa de transporte e armazenamento fazem parte 15 reservatórios, 3 estações elevatórias, 16500 metros de condutas elevatórias e 84800 metros de condutas gravíticas [7]. Na Figura 1.8 é visível a atual área de influência do SRC, todos os reservatórios e sistema de transporte.

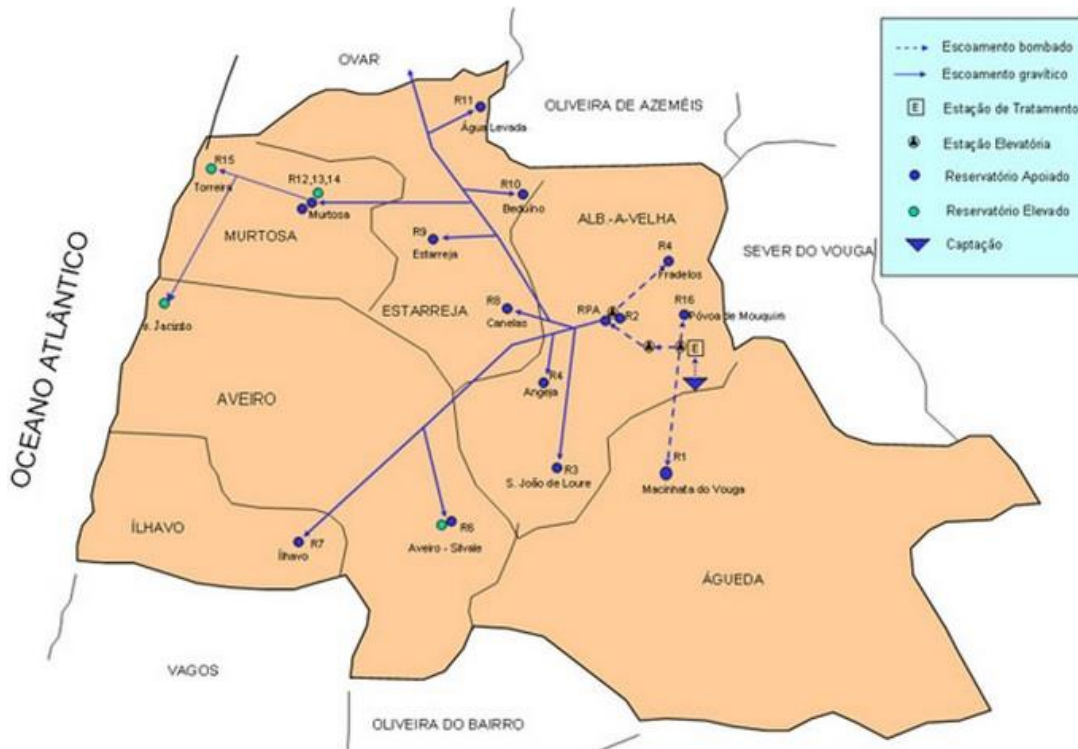


Figura 1.8 - Área de influência do Sistema Regional do Carvoeiro [7].

- **Tratamento**

Devido à utilização da capacidade filtrante do leito rio, na ETA do Carvoeiro o tratamento é composto por três operações visíveis na Figura 1.9. Inicialmente é realizada a adição de leite de cal nas duas condutas de chegada de água bruta, através de duas bombas doseadoras. Já no tanque principal é adicionado o CO₂ para correção da agressividade e o cloro para desinfecção. É utilizado um sistema de recirculação de água do tanque principal para preparação do leite de cal e do cloro, para assim serem doseados [15].

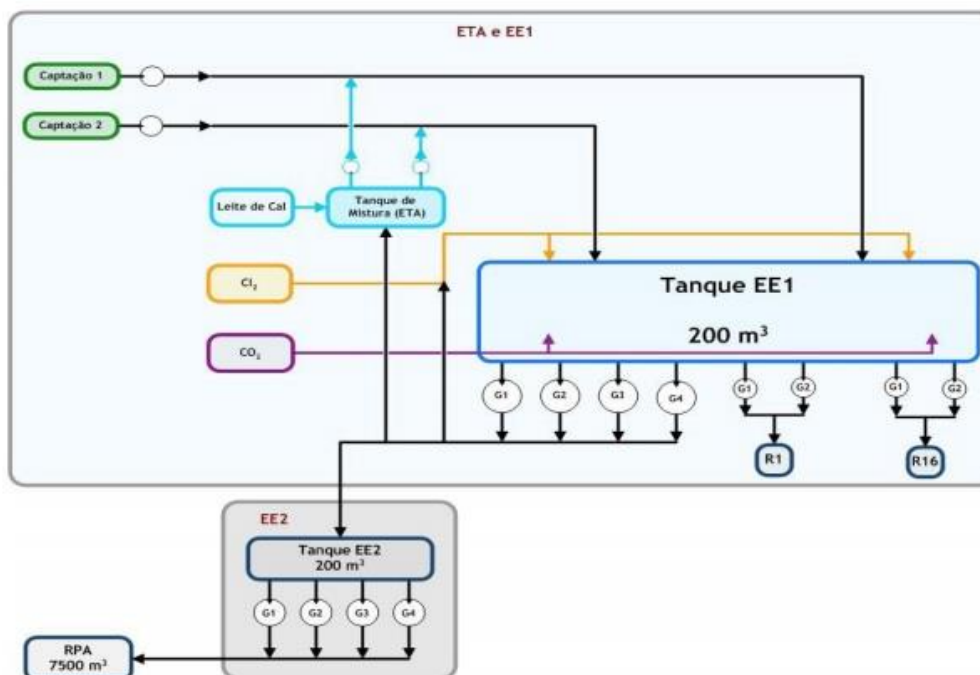


Figura 1.9 - Diagrama da fase de tratamento da ETA do Carvoeiro [15].

- **Ampliação em curso do SRC-SRC II**

O denominado Sistema Regional do Carvoeiro (II), em construção, tem como objetivo a ampliação e extensão da sua área de abastecimento público, alargando para os novos municípios de Oliveira do Bairro e Vagos e ainda a todo o município de Águeda. Uma das obras em curso inclui uma captação de água superficial e o reforço das restantes captações. O tratamento de água superficial será através de uma nova ETA com capacidade de tratamento de 290 l/s, sendo a capacidade global de tratamento de 635 l/s. Haverá um reforço e renovação de alguns reservatórios, estações elevatórias e adutoras [7].

O novo esquema de tratamento do SCR II é representado na Figura 1.10.

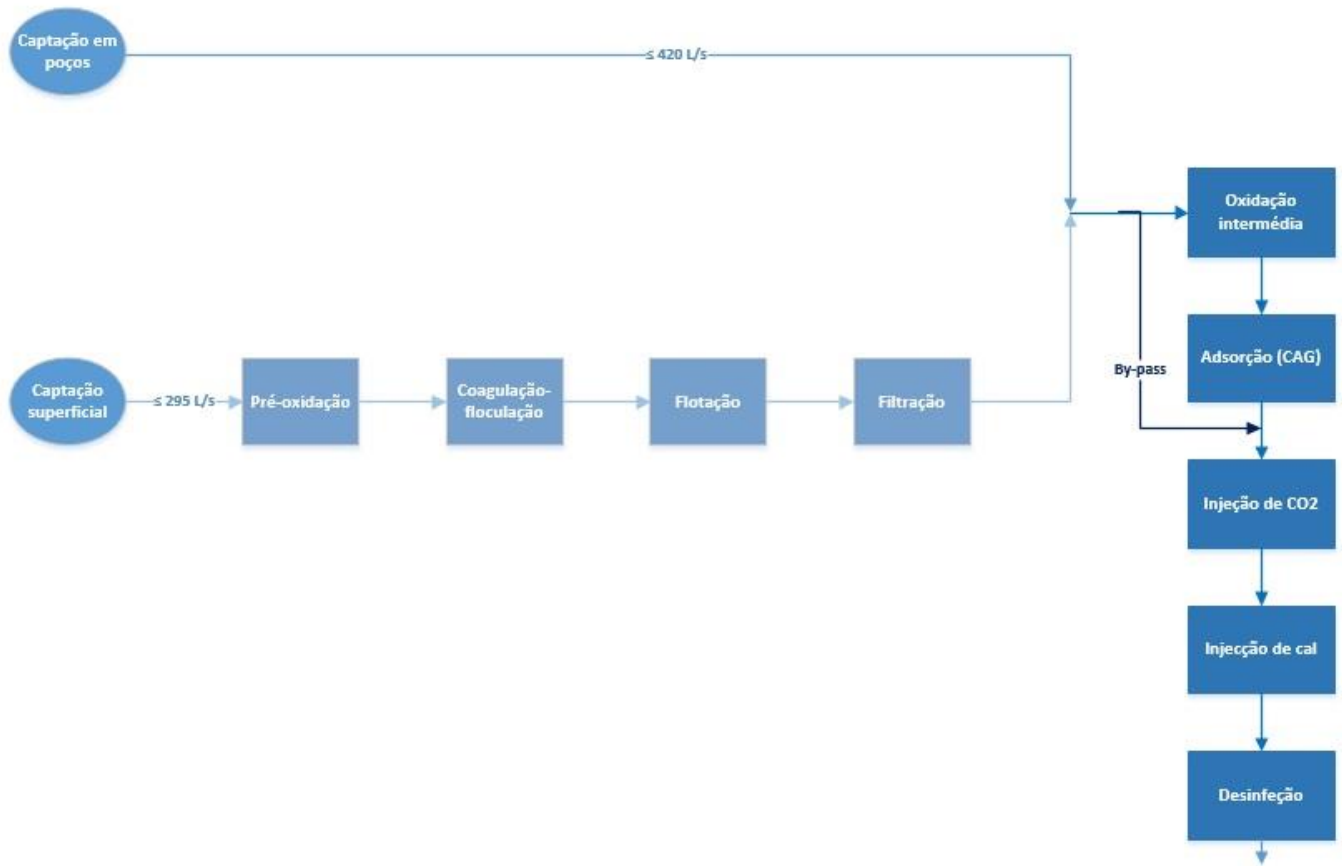


Figura 1.10 – Esquema de tratamento para a nova ETA do Carvoeiro.

Na fase de tratamento da água com captação superficial, o esquema seguido é a pré-oxidação, coagulação-floculação, flotação e filtração. Após esta sequência de tratamento as duas águas juntam-se (Captação superficial com tratamento físico-químico + Captação em poços) para se executar o restante processo de tratamento, composto por adição de CO₂, cal e desinfeção. A presença de cianobactérias levará a utilização do processo de oxidação intermédia e de adsorção em carvão ativado granular (CAG). A captação em poços, que utiliza como meio filtrante o leito do rio, não é suficiente para a remoção das cianobactérias e o processo de tratamento da água superficial pode levar a libertação de toxinas na água. Sempre que existir a deteção de cianobactérias este tratamento entra em linha de tratamento.

1.4 PRESENÇA DO ALUMÍNIO NAS ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO

A presença de alumínio na água após o tratamento pode surgir devido à sua presença inicial na água bruta, à utilização de coagulantes à base de alumínio ou pela lixiviação de compostos de alumínio a partir do sistema de distribuição [16]. O alumínio remanescente na água tratada que segue para o sistema de abastecimento público é designado de residual. Um estudo realizado por *Driscoll e Letterman* conclui que aproximadamente 11% do alumínio afluente ao tratamento permanece como residual no fim da linha de tratamento, isto é, o conjunto do alumínio proveniente da água bruta e do coagulante aplicado [5].

1.4.1 ESPECIAÇÃO DO ALUMÍNIO

A utilização de sais de alumínio como coagulante no processo de produção de água para consumo, tipicamente leva ao aumento da sua concentração na água final tratada em comparação com a água bruta de origem. A dosagem de um coagulante, à base de alumínio, num processo de tratamento normalmente não leva a total remoção de alumínio. Sem a sua total remoção após todas as etapas de tratamento prossegue como residual para o sistema de abastecimento público. A formação deste residual é consequente das condições de tratamento a que a água bruta é sujeita, bem como das próprias características iniciais da água a tratar. Todo o percurso do alumínio, durante a fase de tratamento, não é totalmente compreendido visto que grande parte das estações de tratamento mede apenas o alumínio total e o dissolvido. Estes dados por si só não conseguem explicar um aumento dos níveis de alumínio, há a necessidade de estudar a várias reações e especiações que o alumínio sofre ao longo do seu percurso para assim possibilitar uma eventual resolução [5].

Torna-se importante o conhecimento das várias espécies de alumínio, para possibilitar uma avaliação da eficiência de cada fase de tratamento e permitir a deteção do possível problema para assim viabilizar a sua resolução.

Srinivasan et al. enunciou a seguinte representação esquemática, visível na Figura 1.11, para representar a várias frações do alumínio presentes na água.

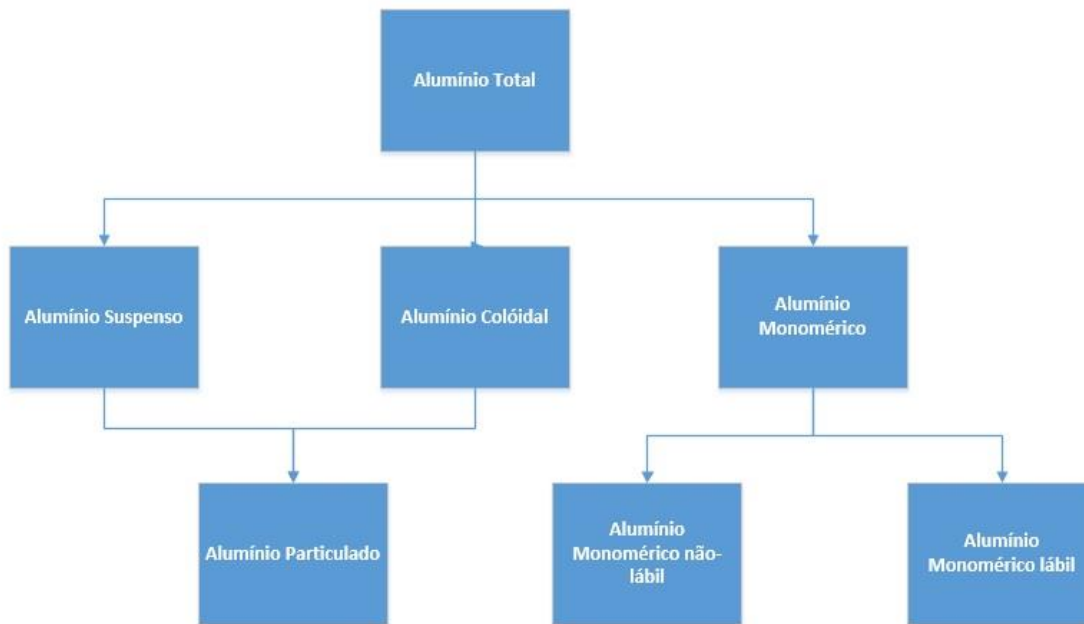


Figura 1.11 - Especiação do alumínio (Adaptado: [5]).

Os estudos sobre a especiação do alumínio na água de consumo não apresentam uma uniformidade na definição dos termos que designam as várias formas do alumínio. Apesar das divergências em toda a literatura, existe um consenso geral sobre as definições que diferenciam as diferentes frações deste. O alumínio total é a soma da fração suspensa, coloidal e monomérica. Por sua vez o alumínio particulado é referente ao alumínio suspenso e ao coloidal. Já o alumínio monomérico é dividido em duas formas, a lábil e não lábil. A lábil inclui o Al^{3+} aquoso e os complexos com hidróxidos, fluoretos e sulfatos. A forma não lábil constitui as formas do alumínio associadas com o carbono orgânico dissolvido [5].

O alumínio na fase de tratamento de uma estação está sujeito a várias condicionantes que irão determinar a sua especiação. Aspectos como a temperatura, pH e a presença de outras espécies na água bruta sujeita a tratamento vão interferir e assim influenciar a especiação resultante do alumínio após a sua adição [16].

1.4.2 ALUMÍNIO RESIDUAL

O alumínio tem sido utilizado extensivamente e com sucesso no tratamento de águas para consumo, como coagulante. Devido ao residual remanescente na água após o tratamento, têm sido levantadas questões em torno da sua utilização em tratamento de águas com destino ao tratamento de pacientes de hemodialise e na sua associação a doenças neurodegenerativas [17].

O residual de alumínio na água tratada é uma das consequências da utilização do alumínio na fase de tratamento, pois normalmente aumenta a concentração de alumínio já presente na água bruta [17]. O alumínio residual abrange tanto as espécies de alumínio particuladas como dissolvidas, as espécies particuladas podem ser facilmente removidas através de processos eficazes de separação sólido-líquido. O alumínio dissolvido é composto por espécies complexas, pode formar complexos com a matéria orgânica, fluoreto, fosfato, sulfato e iões hidroxilos. Fatores com a temperatura, pH e turbidez são importantes na determinação da solubilidade do alumínio e consequente residual [5]. O alumínio encontra maior solubilidade em condições onde os valores de pH se encontrem inferiores a 6 e superiores a 8, mas encontra uma solubilidade mínima para valores de pH entre 6 e 7. A temperaturas baixas (4°C), o pH do mínimo de solubilidade aumenta resultando num possível aumento do residual. Na Figura 1.12 é visível a paralelismo entre o residual de alumínio e o pH. Estes valores foram obtidos a partir de ensaios de *jar-tet* onde posteriormente foi utilizado a filtração por membrana com porosidade variando entre 0,05 a 0,45 μm [18].

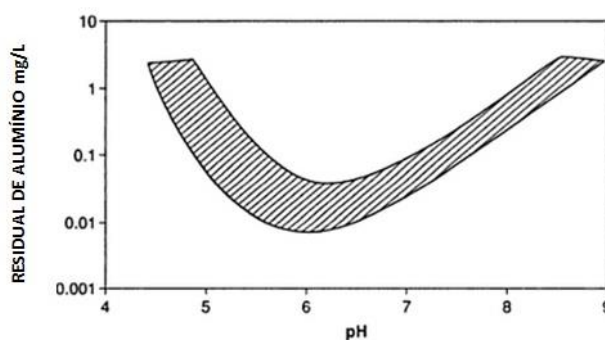


Figura 1.12 - Residual de alumínio em função do pH [18].

Contudo este residual pode ser reduzido na água tratada quando aplicado um tratamento eficiente. Para que este tratamento seja possível pode ser implementado uma serie de medidas como a utilização do pH ótimo no processo de coagulação, evitar a utilização de uma dosagem excessiva de coagulante, uma boa fase de mistura aquando a aplicação do coagulante, uma velocidade ótima de mistura para a fase de floculação e uma filtração eficiente dos flocos de alumínio [18]. Em boas condições de operação a concentração de alumínio de 0,1 mg/L ou menor é atingido facilmente em grandes estações de tratamento. Em pequenas estações de tratamento, com menos habitantes pode ter varias dificuldades em obter estes valores principalmente devido a falta de recursos e acesso limitado ao conhecimento necessário para resolver problemas específicos e operacionais.

Para estas estações é espectável obter valores a 0,2 mg/L e inferiores de alumínio residual na água tratada [19].

O alumínio utilizado como coagulante no processo é maioritariamente transformado em hidróxido de alumínio insolúvel e grande parte desta fração acaba por precipitar na fase de sedimentação ou é removido no processo de filtração. A concentração final de alumínio residual é função de vários aspetos tais como a concentração presente na água bruta, a dosagem de coagulante, o pH da água, a temperatura, o carbono orgânico dissolvido e da eficiência de filtração. O processo de tratamento ao deixar progredir o alumínio para a fase de distribuição pode levar à precipitação deste na forma de compostos insolúveis. A constituição destes precipitados de alumínio pode ser composta por óxidos, hidróxidos, fosfatos e silicatos [20].

Pode tornar-se um problema quando a água de distribuição se encontra com um pH, alcalinidade ou carbonato de cálcio baixo, pois pode levar a uma destabilização dos depósitos de alumínio presentes nas redes de distribuição. A deposição e acumulação deste pode causar problemas ao nível do aumento da turbidez da água. Os depósitos conseguem ainda interferir com o processo de desinfeção, levado a cargo pelo desinfetante residual, ao servir como proteção dos microrganismos ao químico desinfetante. A Figura 1.13 demonstra o fenómeno de deposição do alumínio nas tubagens, onde refere dois casos, um exibe água com elevada dureza e outro caso com dureza baixa. No caso (a) que representa a água com uma dureza alta, apresenta um depósito de carbonato de cálcio e magnésio elevado, exibido na figura pela camada (1). A camada (2) representa um depósito de cálcio e magnésio em conjunto com os depósitos de alumínio. O caso (b) que apresenta uma água com dureza baixa, tem uma fina camada (1) de deposição de cálcio e magnésio, sendo a camada (2) maioritariamente composta por depósitos de alumínio.

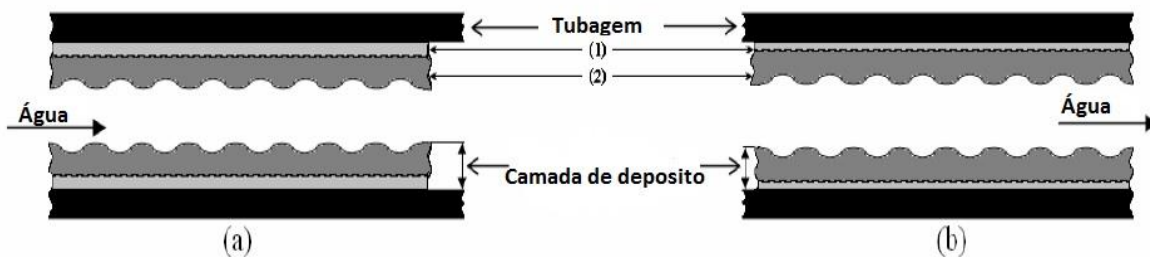


Figura 1.13 - Fenómeno de deposição de alumínio nas tubagens. (a) Caso de água com alta dureza. (b) Caso de água com baixa dureza. (1) Depósito de carbonato de cálcio e magnésio. (2) Depósito de alumínio e de carbonato de cálcio e magnésio (Adaptado: [21]).

Esta camada de depósito pode diminuir a eficiência hidráulica devido a aumentar a rugosidade nas condutas e reduzir o diâmetro das mesmas. Qualquer variação no caudal que circula pelas tubagens no sistema de distribuição, pode provocar o desprendimento e arraste da camada de depósito, com consequências ao nível da qualidade da água para consumo [21]. Em contrapartida existem evidências que sugerem que esta camada de depósito no sistema de distribuição tem um papel de proteção contra a corrosão e libertação de iões metálicos para a água tratada [20].

O alumínio residual poderá ainda aumentar de concentração ao longo da rede de abastecimento se o sistema de distribuição possuir estruturas de transporte e armazenamento constituídos por cimento, fibrocimento ou argamassa. Existe a possibilidade de ocorrer a lixiviação do alumínio destes devido a um dos seus componentes ser o aluminato de cálcio [22]. Uma água que seja agressiva, com uma baixa dureza e alcalinidade favorece a lixiviação do alumínio dos materiais estruturais do sistema [23].

É possível a mitigação da passagem do alumínio residual para o sistema de distribuição, quando aplicadas estratégias de correção no processo de tratamento. A estratégia mais comum para a redução dos níveis de residuais de alumínio é o ajuste do pH para próximo do mínimo de solubilidade, próximo dos 6. Tem sido questionada se realmente o controle de pH pode afetar de forma significativa os níveis totais de alumínio residual, pois as alterações no pH parecem afetar a especiação do Al solúvel, mas não o Al total na água tratada. Outras estratégias podem ser aplicadas como o uso de um coagulante alternativo como os sais de ferro, a redução da dose aplicada de alumínio com a combinação de polímeros e a remoção efetiva da fração particulada ($\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$) durante o processo de filtração [24].

As concentrações de alumínio particulado e fração solúvel podem ser quantificados, ao recolher amostras destes parâmetros na água bruta, pré filtração e pós filtração, assim é possível identificar qual o mecanismo a influenciar e contribuir para a concentração residual de alumínio. Por exemplo se o alumínio solúvel está a passar pela fase de filtração, o pH do afluente ao filtro deve ser otimizado. Esta otimização pode ser alcançada através da adição de uma base para assim elevar o pH para o ponto mínimo de solubilidade do alumínio. Se o pH do afluente ao filtro for aumentado até 8 ou superior, isso pode levar a reestabilização das partículas e levar a colmatação do filtro. Além disso a este pH haverá uma maior concentração de residual de alumínio a entrar no sistema de distribuição. Se a otimização do pH do afluente ao filtro não conseguir produzir valores

aceitáveis em relação às metas traçadas para a concentração de residual de alumínio, então um coagulante alternativo terá de ser estudado [25].

Assim sendo a presença de residual de alumínio na rede de distribuição pode causar alguma turvação e eventual presença de microrganismos, poderá então conferir à água de consumo problemas estéticos e de saúde.

1.4.3 LEGISLAÇÃO

O alumínio desde a sua adição como coagulante até ao seu comportamento ao longo da rede de abastecimento, deve ser tido em conta para que a exposição humana seja reduzida. Em termos da qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano não existe nenhum valor indicado para o alumínio no DL 236/98. Já para a qualidade da água para consumo humano o Decreto-Lei referência um valor máximo recomendado de 0,05 mg/L e um valor máximo admissível de 0,2 mg/L [8].

Por sua vez o controlo da qualidade da água destinada ao consumo humano, fornecida por redes de distribuição é definido no DL 306/2007. O alumínio é citado como um parâmetro indicador com um valor paramétrico de 0,2 mg/L. Neste mesmo Decreto-Lei é estipulado no *Anexo II*, caso a utilização do alumínio como coagulante na fase de tratamento, este passa a ser considerado como um parâmetro de controlo de rotina. O controlo de rotina tem o objetivo de fornecer informação sobre a qualidade da água com destino ao consumo público e da eficácia do processo de tratamento utilizado. A análise ao parâmetro do alumínio quando utilizado como coagulante esta sujeito ao controlo de rotina 2. O número de amostras estipulado pelo controlo de rotina 2 é consequência do volume de água fornecida na zona de abastecimento, ou seja, uma rede com abastecimento inferior a 100 m³/dia terá de realizar 2 amostras anuais, com o volume entre 100 e 1000 m³/dia está previsto 4 períodos de amostragem anual e para um volume superior a 1000 m³/dia é determinado 4 + 3 amostragens por cada 1000 m³/dia e mais 3 por fração remanescente do volume total [26].

1.4.4 FONTES DE EXPOSIÇÃO AO ALUMÍNIO

A exposição ao alumínio é impossível de evitar, a sua natural abundância no meio ambiente e ampla distribuição na água, ar e alimentos leva ao contacto com este elemento. Ter-se-á sempre algum nível de exposição com níveis de alumínio, através da inalação, ingestão e contacto com a pele [27].

Quando se é exposto ao alumínio vários fatores determinam o quão prejudicial poderá ser. Os principais fatores são a dose, a duração do contacto e como se entra em contacto

com este, outros fatores a ter em consideração são outros produtos químicos sujeitos a exposição, idade, sexo, dieta, traços familiares, estilo de vida e estado de saúde [28].

A ingestão pode ter origem através de alumínio que se encontra naturalmente presente nos alimentos, pelo uso de alumínio e seus sais como aditivos alimentares e pelo contacto direto dos alimentos com o alumínio. Devido a ser um elemento tão abundante e ter uma distribuição uniforme, todos os alimentos de origem vegetal e animal contêm uma certa concentração de alumínio. Vários estudos realizados demonstram que geralmente o alumínio se encontra em baixas concentrações em frutas, vegetais e carnes, que não possuem aditivos ou mantem contacto com alumínio, podendo assim suportar a conclusão de que o alumínio ao longo da cadeia alimentar não é bioacumulável. A aplicação de corantes, agentes anti aglomerantes, espessantes, estabilizantes e corretores de acidez como aditivos alimentares são fontes de alumínio. Na União Europeia onze aditivos alimentares que contem alumínio ainda se encontram permitidos pelos regulamentos europeus [29]. As embalagens, utensílios e latas de alumínio que se encontram em contacto com os alimentos podem ser fontes de migração de alumínio. A migração do alumínio tem como principais condicionantes, a qualidade do material utilizado, ou seja, a pureza do alumínio, a existência de um revestimento de plástico ou verniz entre o alimento e o alumínio, o tempo de contacto entre ambos, a salinidade e o pH têm grande influência neste processo. A migração de alumínio para o alimento é desprezável quando o pH se encontra entre 4 e 8, mas quando inferior a 2 a migração é dada a níveis consideráveis. A Agência Francesa de Segurança dos Alimentos estima que o nível de migração das embalagens e utensílios vai de 4 a 12mg de alumínio por cada quilo de alimento [30].

A água que ingerimos contém uma concentração variável de alumínio, nisto interfere principalmente a água natural e o seu processo de tratamento. O objetivo do tratamento de água é disponibilizar um abastecimento de água que a nível químico e microbiológico seja próprio para consumo humano. Para que estes objetivos sejam alcançados sais como o sulfato de alumínio são adicionados na fase de tratamento para promover a remoção de partículas finas, denominado de processo de coagulação floculação [4]. O pH tem grande influência na concentração de alumínio na água natural, pois quanto mais agressiva for, maior irá ser a sua concentração. A concentração de alumínio na água de consumo é altamente variável podendo oscilar, mas normalmente encontra-se abaixo de 0,1 mg/L [28]. A utilização do alumínio como coagulante na fase de tratamento normalmente reproduz um aumento da concentração deste na água tratada final como referenciado anteriormente. Este residual remanescente após a fase de tratamento fica

assim concentrado na água transportada pelo sistema de distribuição e conseqüentemente ingerido pela população na área de influência da rede [29]. A ingestão de chá também pode tornar-se num input de alumínio considerável, pode aumentar a concentração de alumínio na água com que é confeccionado em 20 a 200 vezes. Folhas de chá mais antigas podem conter concentrações superiores a 5000 mg/kg [29] [4].

Por exemplo um adulto que diariamente tenha um ingresso de 20mg de alumínio, ao beber 2 litros de água por dia com 200 µg de alumínio por litro, então esta água de consumo só estará a contribuir com 2% no total de alumínio ingerido. Por outro lado ao assumir um valor de entrada mais baixo como 5mg diários, então ao beber igualmente 2 L de água com 200 µg de alumínio por litro isto irá representar 8% ingestão. Com isto é facilmente visível que dadas as circunstâncias ao aumentar a concentração de alumínio na água pode contribuir significativamente para o aumento da ingestão de alumínio diário [4].

A ingestão diária de alumínio (mg/dia) na dieta de adultos tem sido alvo de estudo e os valores publicados existentes por país são: Austrália (1,9 – 2,4), Finlândia (6,7), Alemanha (8 - 11), Japão (4,5), Holanda (3,1), Suécia (13), Suíça (4,4), Inglaterra (3,9) e Estados Unidos (7,1 – 8,2). Vários estudos relacionados com a alimentação e ingestão de alumínio a nível internacional apontam um valor médio diário entre 5 e 12mg/d [31].

A inalação de ar contaminado com alumínio poder uma fonte de exposição, geralmente a concentração de alumínio na atmosfera é inferior a 1 µg/m³ e quase nunca superior a 10 µg/m³. O alumínio encontra-se na atmosfera em forma de partículas, com origem na suspensão da erosão dos solos, atividade agrícola, extração mineira, erupções vulcânicas e combustão de carvão. Numa revisão dos dados da concentração de alumínio na Europa, América do Norte e Ásia verifica-se uma gama de valores entre 0,008 µg/m³ e 7 µg/m³, onde os maiores valores foram registados na Ásia. De acordo com estes dados ao considerar uma taxa respiração de 20 m³/24h, corresponde a uma inalação diária de alumínio entre 16 *10⁻⁵ a 0,14 mg/d [30].

Através do contacto com a pele uma pequena percentagem de alumínio poderá ser absorvida. Esta absorção pode surgir da utilização de produtos cosméticos que contem na sua preparação componentes na forma de sais solúveis ou insolúveis de alumínio. Este é capaz de se libertar por reação química ou por lixiviação. Os principais produtos que o contem são os desodorantes, segundo a diretiva 76/768/CEE podem conter legalmente até 20% de sais de alumínio solúvel e os produtos para cuidados corporais e faciais, tem um maior número de vendas, mas apresentam um menor teor de alumínio

solúvel entre 2 a 1%, valores muito abaixo dos desodorantes [30]. Os desodorantes são, indiscutivelmente, o contribuidor mais importante para a carga corporal de alumínio, a sua utilização envolve a aplicação de cerca de 2 g de alumínio sobre a pele por cada dia [32].

Uma outra fonte de exposição ao alumínio pode ser através de medicamentos tais como antiácidos, protetores gastrointestinais e analgésicos onde o alumínio é utilizado como um ingrediente ativo, mas também como um excipiente. Um dos casos é visível na Figura 1.14 onde o alumínio é um dos compostos na formulação de comprimidos antiácidos.



Figura 1.14 – O alumínio na composição de antiácidos.

A composição do alumínio nestes comprimidos, na maioria dos casos é na forma do hidróxido e fosfato de alumínio ou carbonatos e silicatos de alumínio. De acordo com o medicamento empregado, a dose na constituição do medicamento e a dose diária que é tomada, a ingestão de alumínio pode estar entre 500 e 5000mg [30]. O alumínio é ainda utilizado como adsorvente e adjuvante na imunidade em cerca de 40% das vacinas empregadas. É utilizado ainda em tratamentos alérgicos, onde até um miligrama é injetado juntamente com um antigénio ou alergénio [32].

A exposição ao alumínio em pacientes com doença renal terminal foi das primeiras situações documentadas na literatura pelos problemas relacionados com a exposição ao alumínio. O problema do alumínio associado à exposição surgiu devido à água utilizada no tratamento, em tempos a água utilizada neste processo não tinha qualquer regulamentação, até que problemas relacionados com o alumínio começaram a surgir [30]. Atualmente existe uma regulamentação sobre o licenciamento e fiscalização de unidades de diálise, onde a qualidade da água é abrangida. Em Portugal este regulamento é o Decreto-Lei nº 241/2000 de 26 de setembro.

Trabalhadores na produção e usuário industrial de alumínio, assim como soldadores de alumínio, têm consideráveis exposições ao metal e aos seus compostos. Na ausência destas exposições ocupacionais e uso crónico de antiácidos e aspirinas contendo alumínio, a comida passa a principal fonte de alumínio, seguido da água de consumo. No entanto os efeitos tóxicos do alumínio em seres humanos até à data são essencialmente

causados por exposição crónica a altos níveis de alumínio em locais de trabalho, e em doentes de hemodialise de longo prazo.

1.4.5 EFEITOS NA SAÚDE

Embora haja uma consciência de que podemos ser expostos ao alumínio, através da utilização de painéis de alumínio ou papel de alumínio, a realidade é que a maioria da população ignora a sua exposição ao alumínio no seu quotidiano [32]. Contudo nas últimas décadas tem surgido evidências que relacionam o alumínio como potenciador de algumas doenças neurodegenerativas. Outrora a estas descobertas, o alumínio era classificado como não tóxico, simplesmente associado como causador de problemas estéticos na água de consumo quando encontrado em altas concentrações [4]. A quantidade de alumínio absorvida pelo organismo depende do teor de alumínio que se encontra no meio de contacto e hábitos de consumo individual. No caso de absorção de alumínio pela via da ingestão de água proveniente de sistemas de tratamento de água para consumo humano, a sua concentração é altamente dependente de vários parâmetros e fatores operacionais.

A absorção do alumínio que é ingerido é realizada pelo sistema digestivo e não tem qualquer influência positiva conhecida pela sua ingestão. Nos seres humanos o alumínio aparenta ser pobremente absorvido, apesar da sua taxa e extensão de absorção ainda não ter sido totalmente estudado para todos os sectores da população [33]. Além disso a absorção do alumínio é relativamente baixa sendo citada próximos do 1%, valor retirado de estudos realizados em animais. Esta quantidade de absorção tem principal fonte da origem dietética onde a água ingerida representa uma percentagem inferior a 5%. Contudo é difícil estimar qual a contribuição diária de alumínio a partir da água de consumo. A absorção do sistema digestivo do alumínio ainda não é totalmente compreendida e é dependente de variados fatores como a espécie de alumínio, o pH que define a solubilidade, a biodisponibilidade e fatores dietéticos. Após ser absorvido pelo sistema digestivo, o alumínio pode ser eliminado ou pode acumular-se nos órgãos [31].

Uma vez absorvido o alumínio entra na corrente sanguínea e distribui-se no organismo pelos órgãos e tecidos, onde a sua principal acumulação se encontra nos ossos como visível na Figura 1.15. O alumínio ao entrar na corrente sanguínea circula ligado principalmente à fração plasmática como à transferrina e o citrato. Estas formas de transporte facilitam o armazenamento do alumínio nos órgãos e tecidos devido a ligação do complexo de Al-transferrina, ligado a este recetor de transferrina segue o mesmo caminho que o ferro [30] [34]. Maior parte do alumínio é eliminado da corrente sanguínea

pelos rins, cerca de 95%, onde os valores de excreção são geralmente inferiores a $20\mu\text{g/L}$, e com uma média de $10\mu\text{g/L}$ [35]. Estudos realizados em animais demonstraram que o alumínio é distribuído por todo o corpo com uma acumulação preferencial nos ossos e com capacidade de atravessar a barreira hematoencefálica (barreira de proteção ao sistema nervoso a elementos químicos) e placentários [30] [34].

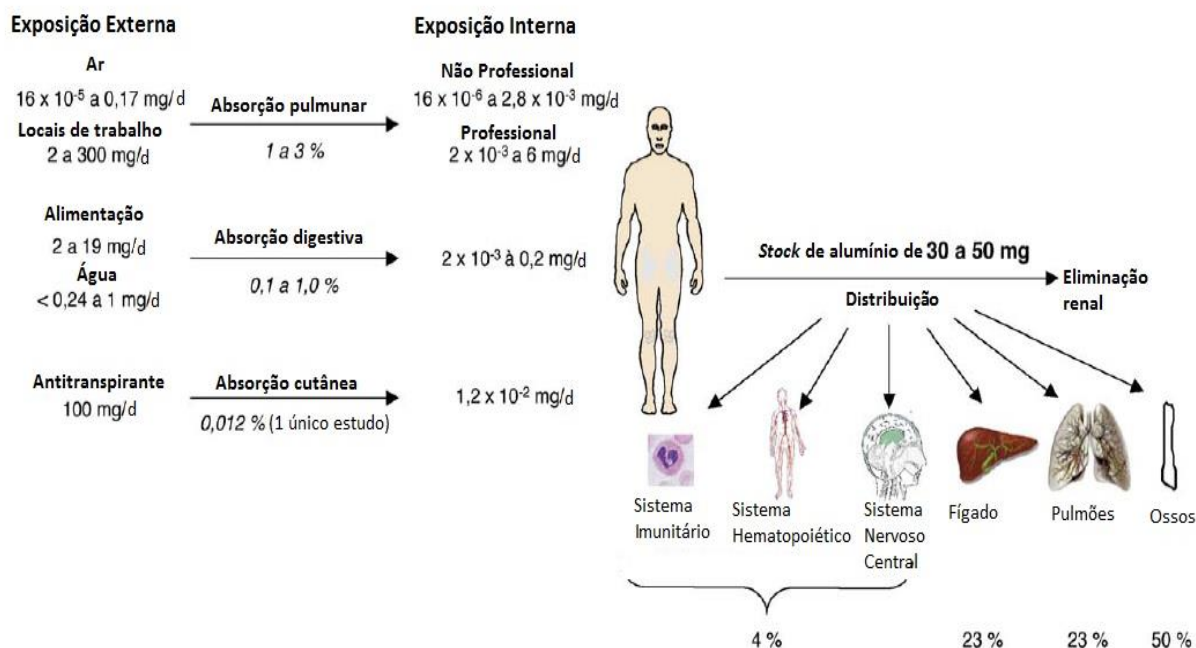


Figura 1.15 – Absorção diária de alumínio e a sua distribuição (Adaptado: [30]).

Apesar da maior percentagem de entrada de alumínio ser efetuada pela ingestão de alimentos, em comparação sobre o consumo de água existe uma maior preocupação ao nível das águas de consumo publico e a concentração de alumínio residual final. A causa é o fato de o alumínio presente nos alimentos estar ligado a outras substâncias, encontrando-se numa forma na qual dificulta a sua absorção. Pelo contrário, o alumínio que se encontra presente na água de consumo, proveniente da fase de tratamento, encontra-se numa forma solúvel com uma maior biodisponibilidade para ser absorvido pelo organismo. Exemplos destas formas solúveis podem ser o sulfato de alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e outros(AlCl_3 , AlF_3 e citrato de alumínio). Estes apresentam um maior potencial tóxico do que as formas de insolúveis tais como o hidróxido de alumínio. Esta toxicidade foi comprovada em estudos realizados em animais com uma exposição aguda de alumínio, estes apresenta uma dispersão de doses passíveis de causar morte em 50% dos indivíduos (DL_{50}). As doses administradas via oral nestes animais eram de soluções aquosas tais como o cloreto, nitrato e sulfato de alumínio. O DL_{50} variou entre 0,14 e 6,20 g de alumínio / Kg de peso corporal [29].

Na Inglaterra em 1988 na cidade de Camelford um acidente contaminou a água de abastecimento da cidade com sulfato de alumínio. As concentrações estimam-se terem sido 3000 vezes superiores às admissíveis com uma concentração de alumínio rondando os 600mg/L. Neste caso foi possível verificar uma exposição oral ao sulfato de alumínio em quantidades elevadas em seres humanos. Este consumo pode ter-se prolongado durante mais de cinco dias provocando um sintoma comum de dor nas articulações. Além disso o consumo elevado de sulfato de alumínio também provocou efeitos ao nível gastrointestinal e intestinal, problemas não especificados devido às reclamações e queixas não terem sido reportadas. Neste caso outro sintoma comum foi o efeito no sistema dérmico onde vários casos de erupções cutâneas foram registados [36].

A neurotoxicidade do alumínio provocada por exposição oral em seres humanos com insuficiência renal e em animais tem sido estudado e já foram estabelecidos alguns elos. A investigação no caso de seres humanos saudáveis ainda não tem sido suficientemente adequada para se afirmar qualquer relação entre ambos. Os dados existentes em humanos consistem em relatos e estudos de casos de exposição aguda accidental ou intencional ao alumínio, de exposição aguda em indivíduos saudáveis, estudos de pacientes submetidos a tratamentos de diálise e estudos examinando a possível associação entre a ingestão de alumínio e o Alzheimer [29].

A doença de Alzheimer pode ocorrer em qualquer idade e é caracterizada pela perda de memória de eventos recentes e da inaptidão de guardar novas memórias. Os primeiros sintomas reconhecidos são normalmente o lapso de memória, desorientação, confusão e depressão. O Alzheimer é responsável por mais de 60% dos casos de demência e é a quarta causa de mortalidade em pessoas idosas. As características primárias do Alzheimer são a perda neuronal e a formação de emaranhados neurofibrilares. A etiologia da doença ainda é incerta, mas continuam sobre estudo, alguns fatores como os genéticos, proteínas anormais, agentes infecciosos, agentes ambientais tais como o alumínio, todos estes modelados pelo processo do envelhecimento [27].

O Alzheimer já foi associado com pelo menos cinco cromossomas diferentes e muitos estudos revelam uma forte associação entre o histórico familiar e o desenvolvimento da doença. Contudo estes conhecimentos são apenas responsáveis por parte dos casos, sugerindo que outros genes ou outros fatores de risco como a exposição ambiental podem estar envolvidos na doença. A possível associação entre o alumínio e a doença de Alzheimer foi proposta a mais de 40 anos, no entanto evidências de que o alumínio pode ou não ser um fator de risco é inconsistente e inconclusivo. Varias linhas de

evidências têm sido utilizadas para suportar a relação entre o alumínio e o Alzheimer; estas incluem elevados níveis de alumínio no cérebro de indivíduos com a doença de Alzheimer, a neurotoxicidade bem definida do alumínio, estudos epidemiológicos encontrarem uma associação entre os níveis de alumínio na água de consumo e a doença de Alzheimer. Ao longo dos anos vários estudos epidemiológicos e em animais têm investigado esta possível associação. Em animais nenhum modelo ainda foi identificado que consiga simular totalmente a doença humana de Alzheimer. Nos estudos epidemiológicos muitos têm sido caracterizados por falhas na seleção dos pacientes, pobre comparabilidade dos grupos expostos com os de controlo, pobre avaliação da exposição efetiva, diagnósticos imprecisos da doença de Alzheimer e fracas correlações estatísticas [29].

Dois estudos examinaram a relação entre a doença de Alzheimer e disfunções cognitivas em populações idosas, com os níveis de alumínio na água de consumo. Um estudo utilizou 800 homens octogenários que consumiam água potável com uma concentração de alumínio até 98 µg/L e não encontraram qualquer ligação. O segundo estudo utilizou como medida de resultado qualquer evidência de perturbação mental, numa população de estudo de 250 homens. Neste caso encontrou um risco relativo (risco de ocorrer um evento num grupo exposto em relação a um grupo de controlo) de 1,72, para concentrações de alumínio superiores a 85 µg/L [36].

Alguns estudos encontraram associações entre indivíduos que vivem em áreas com níveis elevados de alumínio na água de consumo, com a doença de Alzheimer e com outros tipos de demência ou comportamentos cognitivos. Nestes casos o teor de alumínio na água normalmente ultrapassava 0,10mg Al/L. O risco relativo era normalmente inferior a 2, embora em alguns estudos apresentem valores superiores principalmente devido ao facto de controlarem outros fatores como a idade, nível de escolaridade, antecedentes familiares de demência, estimando assim maiores valores de risco. Em contraste a estes estudos, outros não encontraram quaisquer associações significativas entre a exposição ao alumínio e o risco da doença de Alzheimer ou outra disfunção cognitiva. Os níveis de alumínio na água potável foram semelhantes aos níveis dos estudos que demonstraram as associações positivas [29] [37].

1.4.6 CASOS EM PORTUGAL

As consequências da presença de elevados teores de alumínio na água destinada a consumo humano já foram evidenciadas em Portugal. Na cidade de Évora já existe um histórico de mais de 20 anos onde se debatem com problemas da presença de elevados

teores de alumínio na água de abastecimento público. Em 1993 surgiu um grave problema com presença deste na rede pública que levou à morte de 25 doentes da Unidade de Hemodiálise do Hospital Distrital de Évora. Esta causa foi comprovada pelos elevados teores de alumínio presente no sangue dos doentes. O sucedido foi causa da intensa seca verificada por esta altura que levou a uma maior concentração de alumínio na água bruta e a uma maior turvação, implicando uma maior dosagem de coagulante à base de alumínio. Isto ainda associado ao alegado mau funcionamento da estação de tratamento de águas do hospital que possuía um sistema de osmose inversa. Em 2010, novamente em Évora, surgiu outra contrariedade com a existência de elevadas concentrações de alumínio na rede de abastecimento público. Problema segundo o Ministério do Ambiente e Quercus causado pelo tratamento aplicado, na fase de coagulação floculação. A alta turvação verificada levou à aplicação de doses elevadas de coagulante na forma de sulfato de alumínio. No entanto a falta de afinação das dosagens levou a que o alumínio progredisse para a rede na forma de residual [38] [39].

Recentemente em Abrantes, em 2012 e 2013, houve o corte do abastecimento público em Alvega e Bemposta, respetivamente. Isto devido a elevadas concentrações de alumínio na água de consumo. Os serviços municipalizados de Abrantes atribuem a presença destas concentrações a causas naturais relacionadas com as condições meteorológicas que levaram ao aumento dos caudais. O alumínio presente nos solos aliado as condições meteorológicas da altura levaram ao aumento da concentração de alumínio na água captada. Rejeitando assim qualquer problema ao nível do tratamento da água [40] [41].

No presente SRC também já surgiu um problema relacionado com os níveis de alumínio presentes na água de consumo. O sistema inicial implantado era constituído simplesmente pela correção do pH com leite de cal e a desinfecção com cloro gasoso. A água de captação possuía um valor de alcalinidade muito baixo entre os 8.8 e os 12 mg/L CaCO_3 e referida como uma água agressiva. Com a adição de cal efetuada na fase de tratamento levava a um consumo de CO_2 livre presente na água, que era cerca de 6 mg/L, levando ao aumento da alcalinidade em 13,5 mg/L e a um pH de 8,5. Consequentemente a água continuava agressiva, posteriormente com sua circulação na rede de abastecimento atacava tubagens e reservatórios, e levava ao consumo de CO_2 que por sua vez se ia dissolvendo na interface água atmosfera. O desenrolar destes processos causavam o aumento do valor de pH para cerca de 9,6 nos reservatórios mais afastados da captação e onde o menor consumo levava a um maior tempo de residência nos reservatórios. Este ataque principalmente nas paredes dos reservatórios levava a um

aumento da concentração de alumínio que por vezes superava os valores máximos recomendados descritos no Decreto-Lei 236/98. O problema foi resolvido pela remineralização através da adição de CO₂ e pelo aumento da dose aplicada de leite de cal [42].

2 TRATAMENTO DE ÁGUA CAPTADA SUPERFICIALMENTE

Examinado a ampliação do SRC e a necessidade do estudo para a escolha dos reagentes envolvidos no processo de coagulação, para água captada superficialmente no rio Vouga, põe-se várias hipóteses nesta fase. Num estudo realizado anteriormente, (Alves, 2012) demonstrou que para o caso de estudo entre os coagulantes de sulfato de alumínio, cloreto de alumínio e PAX XL10, o sulfato de alumínio é aquele que apresenta os resultados mais satisfatórios. Um dos problemas deparados com a sua utilização é a concentração de residual remanescente após a fase de tratamento. Com isto tido em conta na fase de coagulação-floculação irá incidir uma tentativa de diminuição do residual de sulfato de alumínio com a aplicação de uma pré-oxidação e utilização de um coagulante adjuvante. Também será efetuado a análise de um coagulante alternativo, o cloreto de ferro.

2.1 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO

As substâncias presentes na água tem fonte na sua maioria pela erosão dos solos, dissolução de minerais, decaimento da vegetação e descarga de efluentes domésticos e industriais. Estas substâncias podem ser divididas em matéria orgânica e inorgânica, presentes na forma suspensa ou dissolvida e ainda numerosas formas biológicas como bactérias, algas e vírus [18].

Para produção de uma água de consumo de qualidade é necessário que todas estas substâncias sejam removidas. Vários são os processos disponíveis para atingir este fim, a filtração e a desinfecção podem ser suficientes para produção de água potável. Para melhorar a eficiência do processo de filtração é utilizado à priori um processo de coagulação e floculação, utilizado com fim da destabilização e aglomeração das partículas. As partículas na água bruta variam consoante a sua origem, concentração e tamanho. A dimensão das partículas presentes na água é variável, desde algumas dezenas de nanómetros (vírus) até às centenas de micrómetros (algas), visíveis na Figura 2.1. Todas estas partículas podem ser efetivamente removidas com um próprio e adequado sistema de tratamento, como por exemplo composto pelas fases de coagulação floculação, sedimentação/flotação e filtração [2].

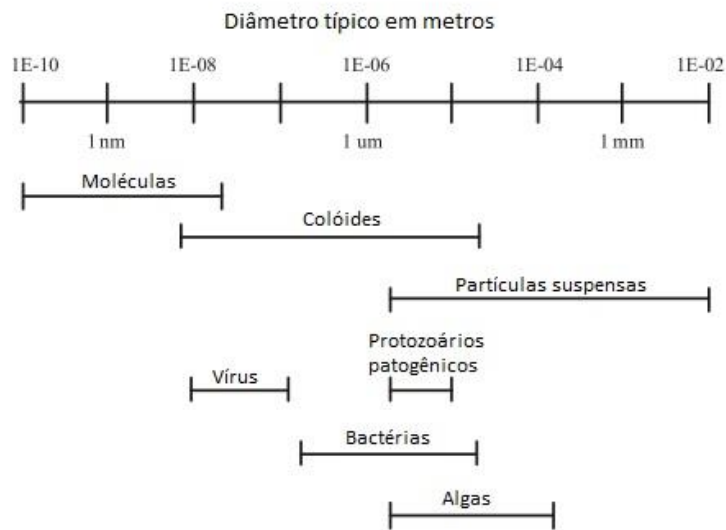


Figura 2.1 - Espectro de tamanhos de partículas presentes em águas para tratamento (Adaptado: [43]).

2.1.1 PARTÍCULAS COLOIDAIAS

As partículas mais dificilmente removidas são as coloidais, devido à sua pequena dimensão e não sedimentar por ação da gravidade. Estas partículas coloidais em condições normais encontram-se estabilizadas, isto devido a tipicamente possuírem uma carga negativa que lhe confere um poder de repulsão com as outras partículas. Estas partículas devido a deterem uma área superficial muito superior em relação a sua massa, leva a que a força imposta pela sua carga elétrica seja superior à força da gravidade. Nestas condições de estabilidade os movimentos brownianos (movimento aleatório de partículas num fluido) são suficientes para manterem estas partículas em suspensão [43].

A carga presente nestas partículas pode ser desenvolvida por vários processos, os mais comuns são a substituição isomórfica, ionização direta, adsorção preferencial e imperfeições estruturais. A substituição isomórfica ocorre em argilas e outras partículas de solo, onde iões dentro da estrutura são substituídos por iões presentes na água um exemplo poderá ser a substituição do silício com o alumínio que conferirá uma carga superficial negativa à partícula. No caso da ionização direta, substâncias presentes na superfície solida podem reagir com a água. Estas podem ser substâncias orgânicas com grupos carboxílicos ou aminas que perante valores de pH superiores a 4 geralmente se apresentam negativos. A adsorção preferencial ocorre em substâncias inertes dispersas na água como gotas de óleo e bolhas de gás que adquirem uma carga negativa através da adsorção de aniões tais como iões hidroxilos. Por fim a imperfeição estrutural pode

ocorrer em argilas e partículas similares, isto devido a estruturas quebradas nas extremidades dos cristais ou na má formação destes, surgindo assim o desenvolvimento da carga [44].

Um coloide representado na Figura 2.2 com uma carga superficial negativa, vai ser sujeito a forças de atração e de repulsão. Devido à sua carga superficial negativa, vai atrair iões de carga positiva, da água circundante da sua superfície. Esta camada de iões positivos denomina-se de camada compacta de Stern. Outros iões carregados positivamente são atraídos pelo coloide mas repelidos pela camada de Stern, ao mesmo tempo que iões positivos também atraem iões negativos, mas estes são repelidos pela carga do coloide. Estas atrações e repulsões resultam num equilíbrio dinâmico de cargas denominando-se esta região por camada difusa de Gouy, que se estende até onde a atração da partícula é praticamente zero visível na Figura 2.2. Estas duas camadas formam a dupla camada elétrica. Quando a partícula se movimenta nem todos os iões se movimentam com ela, os que se encontram na camada compacta devido a estarem fortemente atraídos à partícula migram com ela. Por sua vez os iões mais afastados da camada difusa não tem essa mesma capacidade devido à menor atração, define-se então um limite desta capacidade de acompanhamento da partícula dentro da camada difusa, designando este perímetro por plano de cisalhamento, visível na Figura 2.2. Para possível destabilização da partícula é necessário a sua neutralização, contudo a medição do seu potencial é extremamente difícil devido a forte ligação entre a camada de Stern e o coloide. A medida utilizada é o potencial total que migra com a partícula, denominado de potencial zeta, que representa todo o potencial existente dentro do plano de cisalhamento [44].

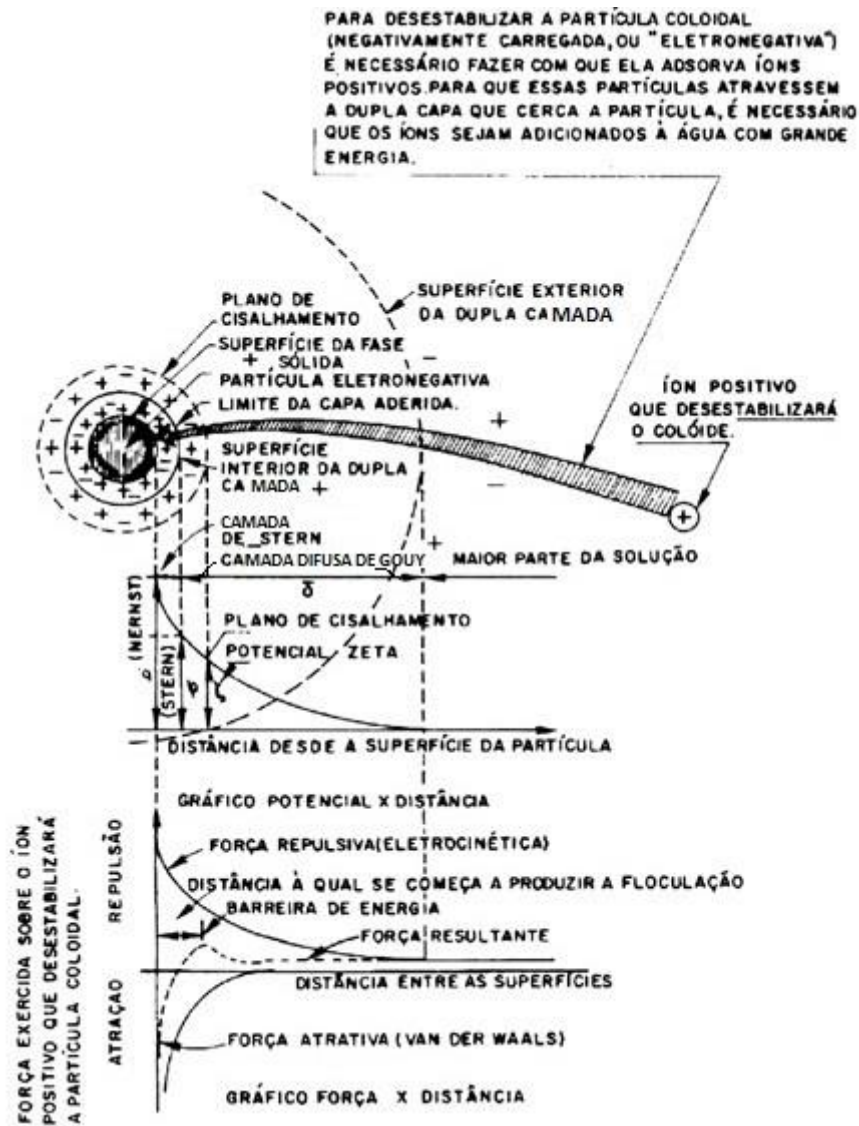


Figura 2.2 - Esquema de uma partícula coloidal [45].

As interações entre as partículas coloidais são de extrema importância para o processo de coagulação. Quando em suspensão e duas partículas similares se aproximam devido ao movimento browniano as suas atmosferas difusas começam por interferir uma com a outra e duas principais forças atuam neste processo, as repulsivas e atrativas. As repulsivas são criadas pelo potencial electrostático de cada partícula fazendo com que haja repulsão entre elas. Esta energia diminui significativamente com a distância. As forças atrativas resultam das forças de Van der Waals que diminuem muito mais com a distância do que as repulsivas, visível no gráfico da Figura 2.2. A interação destas partículas com o movimento browniano e existência destas forças repulsivas e atrativas contribuem significativamente para a estabilidade do sistema. A força resultante destas duas forças resulta num valor máximo de energia de repulsão, a distância até ser atingido

este máximo é denominado de barreira de energia. Esta barreira de energia situa-se a uma distância quase equivalente daquela apresentada pelo plano de cisalhamento. Posto isto, o potencial zeta poderá fornecer dados sobre a estabilidade do sistema coloidal [45].

2.1.2 MECANISMOS DE COAGULAÇÃO

Tomando em consideração o referido anteriormente, para induzir estas partículas a agregarem é necessário a redução das forças repulsivas reduzindo assim o potencial zeta, com isto torna-se possível a destabilização. A este processo de destabilização de partículas dá-se o nome de coagulação. A formação destas partículas destabilizadas é fundamental para que exista a criação de flocos e posterior aglomeração, facilitando assim a sua remoção. No tratamento de águas estes princípios são conseguidos maioritariamente pela adição de coagulantes e com a agitação mecânica. Da fase de coagulação fazem parte vários mecanismos distintos dos quais:

- **Compressão da dupla camada** ocorre com a adição de um eletrólito que tenha a carga oposta à dos colóides. A presença destes iões de carga contrária levará à sua atracção para próximo da superfície da partícula dentro da camada difusa. Com esta maior concentração de iões com a carga oposta dentro da camada difusa levará a redução de espessura da dupla camada para reencontrar o equilíbrio de cargas. Com esta redução das forças repulsivas da partícula as forças atrativas de Van der Waals passam a ser dominantes eliminando a estabilidade electroestática. Este mecanismo é pouco utilizado devido a este tipo de coagulantes como o cloreto de sódio não ser uma solução prática no tratamento de águas [2] [46].
- **Adsorção e neutralização da carga** é um mecanismo similar ao anterior mas onde o coagulante utilizado apresenta uma maior eficiência devido a ser um sal com iões trivalentes. Este ao contrário do eletrólito tem capacidade de se hidrolisar e adsorver à superfície da partícula, neutralizando assim a sua carga negativa, reduzindo assim as forças de repulsão. Este mecanismo é importante quando no tratamento se utiliza processos de filtração direta, onde é suficiente a destabilização das partículas, pois não haverá a necessidade de formação de flocos para posterior sedimentação. As partículas por si já destabilizadas serão retidas nos filtros granulares. As partículas formadas em pequenos flocos são visíveis na Figura 2.3 pela baixa dosagem de coagulante alicado [2] [46].

- Emaranhamento em precipitados (sweep coagulation)**, mecanismo que ocorre quando uma quantidade suficientemente elevada de sais de alumínio ou de ferro são adicionados à água bruta. Esta dosagem de coagulante em condições ideais de pH irá formar um precipitado, do tipo $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Estes hidróxidos metálicos formados precipitam na forma polimerizada, formando moléculas com um peso molecular elevado e insolúveis. Ao precipitarem, como geralmente possuem carga positiva, vão adsorver e neutralizar as partículas. As partículas coloidais também podem precipitar simplesmente por ficarem aprisionadas nos flocos formados. Este tipo de mecanismo é vulgarmente usado quando existe um processo de sedimentação antes do processo de filtração. Na Figura 2.3 é visível um esquema com a diferença entre os mecanismos de adsorção e neutralização de carga e o emaranhamento por precipitados. No esquema é utilizado como exemplo o sulfato de alumínio [47] [48].

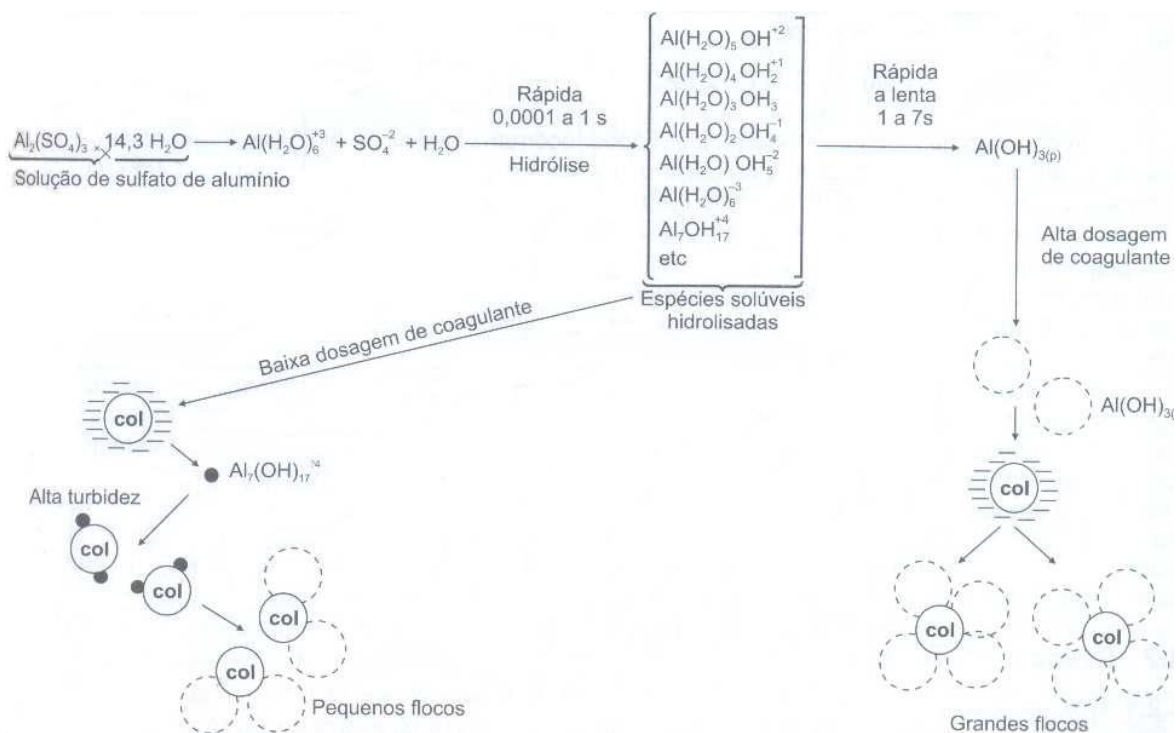


Figura 2.3 - Coagulação por adsorção e neutralização de carga e emaranhamento por precipitados com a utilização de sulfato de alumínio [47].

- Adsorção e formação de pontes** caracteriza-se por envolver a utilização de polieletrólitos, que tanto podem ser naturais como sintéticos. Estes possuem grandes cadeias moleculares que se encontram carregados eletricamente, possuindo locais ionizáveis ao longo das suas cadeias capazes de poder destabilizar as partículas coloidais servindo de ponte entre a superfície à qual

estão aderidos e a outras partículas. Estes podem servir como coagulantes ou simplesmente como auxiliares do processo de coagulação [2].

A coagulação é um processo de neutralização e destabilização de cargas, que na água bruta são maioritariamente cargas negativas, por isso a utilização vasta de iões positivos como o alumínio (Al^{3+}) e ferro (Fe^{3+}) como coagulantes. As partículas são destabilizadas e aglomeradas para assim facilitar a sua remoção. Estes mecanismos que atuam na coagulação são determinados a partir do coagulante selecionado, a sua dose e da qualidade da água bruta. Por exemplo a neutralização da carga é o mecanismo dominante para águas contendo matéria orgânica ou algas, por sua vez águas possuindo baixa turbidez tem como mecanismo preferencial o emaranhamento por precipitados.

2.1.3 PROCESSO DE FLOCULAÇÃO

O processo de floculação é caracterizado por uma agitação lenta que promove a agregação das partículas, tanto o quanto para que ocorra eficazmente o processo de sedimentação e filtração. Este processo reduz tanto a cor e a turbidez presente na água bruta, resultante é a redução dos microrganismos patogénicos presentes e das partículas. Remove ainda a matéria orgânica passível de formar subprodutos na fase da desinfecção como compostos de cloro cancerígenos. As partículas coloidais são outro dos principais alvos deste processo devido ao seu pequeno diâmetro, inferior a 1 micron. Devido a sua estrutura tem um longo período de sedimentação e que por si só não são removidos na filtração, por isso a importância deste processo na sua remoção [49].

Para que as partículas aglomerem, é necessário chocarem entre si, para isto é necessário um mecanismo de transporte que promove estas colisões. Na Figura 2.4 é possível verificar os mecanismos de colisão entre as partículas. O movimento browniano (b) é um movimento aleatório induzido nas partículas quando são atingidas por moléculas ou outras partículas presentes na solução. Este mecanismo é conhecido como floculação pericinética que tem como fonte de energia a energia térmica do sistema. A floculação ortocinética é obtida através da movimentação do fluido gerado por forças mecânicas exteriores, esta movimentação resulta num aumento significativo do número de colisões entre partículas. Este mecanismo pode surgir devido a colisões provocadas por um fluxo natural do fluido ou por um fluxo concebido mecanicamente. Neste mecanismo tanto o deslocamento laminar (c) como o deslocamento turbulento (d) podem promover a colisão entre as partículas. Outro mecanismo que promove a colisão entre as partículas é a floculação por sedimentação diferencial (a), onde as partículas coloidais maiores irão colidir e capturar com as mais pequenas devido a deslocarem-se com maior rapidez [50].

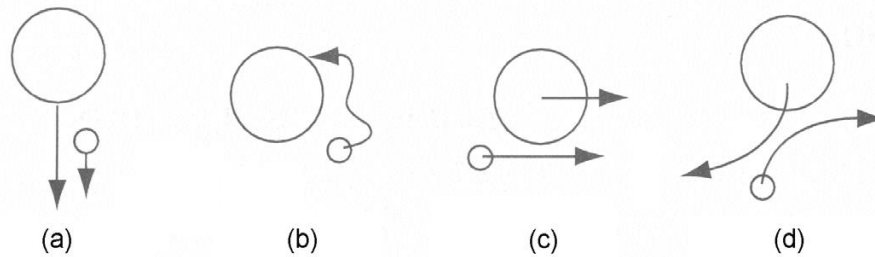


Figura 2.4 - Mecanismos de colisão entre partículas [50].

As forças homogeneizadoras naturais como o movimento browniano não são suficientemente fortes para promover as colisões entre partículas. Para partículas maiores do que $1\mu\text{m}$ a floculação pericínética deixa de ser relevante e as colisões entre as partículas passam a ser controladas pelo mecanismo ortocinético onde as colisões dependem da hidrodinâmica do sistema. Neste caso é necessário uma adição de energia de mistura na solução para assim acionar este mecanismo de floculação [49].

2.1.4 COAGULANTES

Os químicos convencionalmente utilizados em processos de coagulação são principalmente sais com base em alumínio e ferro. Aquando a sua adição na água a tratar os iões de Al (III) e Fe (III) hidrolisam em formas solúveis mononucleares e polinucleares e em precipitados sólidos. Dos coagulantes inorgânicos mais utilizados nos processos de tratamento de águas fazem parte o sulfato de alumínio e o cloreto de ferro [51].

Estes dois coagulantes fazem parte do plano de ensaios laboratoriais realizados com amostras de água bruta recolhidas no rio Vouga.

2.1.4.1 COAGULANTE À BASE DE ALUMÍNIO

O alumínio é um elemento abundante e tem sido utilizado como coagulante em processos de tratamento de águas há vários séculos. Este é dos mais comuns utilizados nos processos de coagulação floculação, devido a sua eficácia no tratamento de águas e ao seu preço acessível [18].

2.1.4.1.1 Propriedades do alumínio

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre e o metal mais abundante. Com isto torna a sua presença no solo, biomassa e água uma constante. Ele ocorre naturalmente no meio ambiente, como silicatos, óxidos e hidróxidos, combinados com outros elementos, tais como o sódio, flúor e cloro, e na forma de complexos com a matéria orgânica. Tem elevada afinidade com o hidrogénio na fase líquida e uma forte tendência para formar compostos de óxido de alumínio (Al_2O_3). O alumínio é

maioritariamente extraído da bauxite, através de um processo de fusão e eletrólise. A bauxite é a principal fonte de alumínio, que contem cerca de 40 a 60% de alumina, além deste a nefelina também serve de matéria-prima do metal. O alumínio é depois do ferro, um dos metais mais utilizados pelo Homem, consequência disto são as suas propriedades de ser leve, dúctil, maleável, elevada condutividade e resistente. Os principais usos do alumínio a nível industrial são em recipientes para bebidas, nos transportes, na indústria elétrica, produtos de consumo doméstico, têxtil, no tratamento de águas, produção de cimentos, etc... Todas estas utilizações e atividades antropogénicas associadas ao alumínio fazem com que este se encontre presente na água, ar e alimentos [52].

2.1.4.1.2 Sulfato de alumínio

O principal sal de base de alumínio utilizado como coagulante é o sulfato de alumínio. Este elemento é obtido pela reação entre a bauxite com ácido sulfúrico, com formula aproximada de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, formula variante devido a quantidade de água de hidratação ligada à molécula de sulfato de alumínio. Possui ainda um teor em alumina (Al_2O_3) variando entre os 14 e 17%. A sua venda comercial pode ser realizada em pó seco ou numa solução concentrada. A solução de sulfato de alumínio comercial é uma solução ácida como demonstra a Figura 2.5 [53].

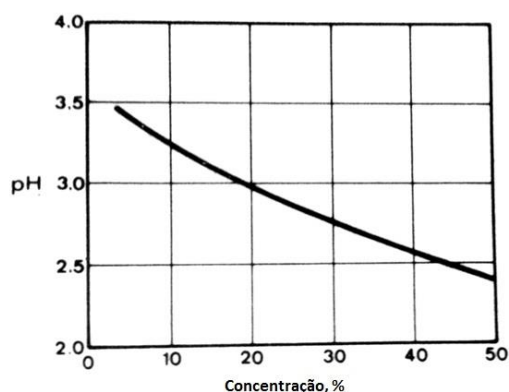
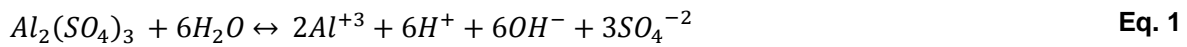


Figura 2.5 - pH do coagulante em função da concentração (Adaptado: [53]).

2.1.4.1.3 Química

A agregação das partículas promovida pela adição de coagulantes metálicos é um processo muito complexo. Para que haja a destabilização das partículas e posterior remoção tem de existir em primeiro lugar a formação de produtos hidrolisados dos iões metálicos. A quando a adição deste agente coagulante na água para fase de tratamento,

iniciam-se uma serie de reações complexas. A dissociação do sulfato de alumínio ocorre rapidamente segundo a Eq. 1:



O ião Al^{3+} formado da dissolução do coagulante é disperso pelo compartimento de tratamento. Este vai formar um ião complexado com o átomo central ligado a seis moléculas de água, numa orientação octaédrica visível na Figura 2.6 [54].

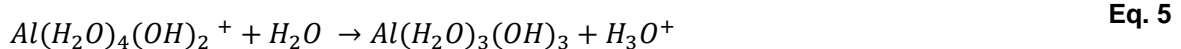
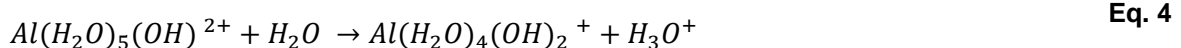
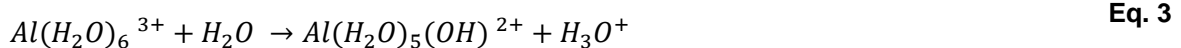


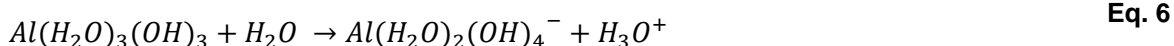
Figura 2.6 - Posição das moléculas de água em relação ao átomo de alumínio [54].

A reação de formação deste ião complexado está demonstrada na Eq. 2.



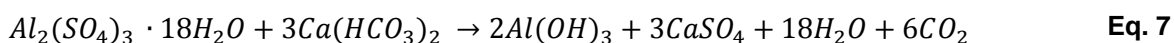
Devido a molécula de água não ter carga o complexo formado pode simplesmente ser denominado por Al^{3+} . O átomo central não suporta mais do que seis ligações com moléculas de água, contudo as reações continuam formando novos complexos. A reação envolvida neste processo de formação de novos complexos é a hidrólise das moléculas de água, resultando o ião OH^- que fará a permuta com um ligando de H_2O do complexo principal $Al(H_2O)_6^{3+}$. As seguintes equações (Eq. 3, Eq. 4, Eq. 5 e Eq. 6) demonstram a formação dos novos complexos mononucleares:



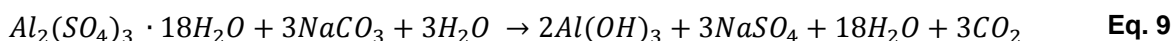
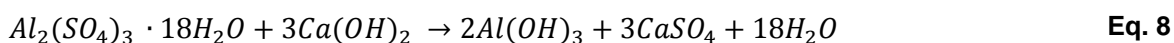


Estes complexos formados como produtos da hidrólise podem formar ainda complexos polinucleares, assim sendo constituídos por mais do que um átomo central de alumínio tais como o $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ e $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$. A formação destes complexos ocorre quanto maior for a concentração de coagulante aplicada e também é altamente dependente do pH sendo favorável a sua formação a níveis inferiores a 5 [48].

Devido a dissolução do sulfato de alumínio na água cria um aumento da concentração de iões de hidrogénio, provoca assim a diminuição do pH ou o consumo de alcalinidade. Este processo é visível na Eq. 7 através da seguinte reação:



Através da reação pode verificar-se que há um consumo de seis moles de alcalinidade na forma de HCO_3^- e produz seis moles de dióxido de carbono. Significa isto que por cada 1mg/L de coagulante adicionado, irá diminuir a alcalinidade da água 0,5mg/L na forma de $CaCO_3$ e irão ser produzidos 0,44 mg/L de dióxido de carbono. Quando a alcalinidade presente na água bruta não é suficiente para suportar a não alteração do pH, visto que é um fator com bastante influência no processo, é necessário a adição de uma fonte de alcalinidade [55]. Esta fonte pode surgir pela adição de cal reação da Eq. 8 ou pela do carbonato de sódio representado na Eq. 9.



A adição de cal é a mais comum devido ao seu preço mais acessível, contudo o carbonato de sódio apresenta uma vantagem sobre a cal ao não provocar um aumento da dureza.

As principais espécies presentes na fase de tratamento referente a nível químico do alumínio são o Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ e o $Al(OH)_4^-$ que se encontram em equilíbrio com o $Al(OH)_3$. A variável mais importante na disposição química das formas de alumínio presentes na água é o pH [56]. Na Figura 2.7 estão representados as concentrações de cada espécie em função do pH.

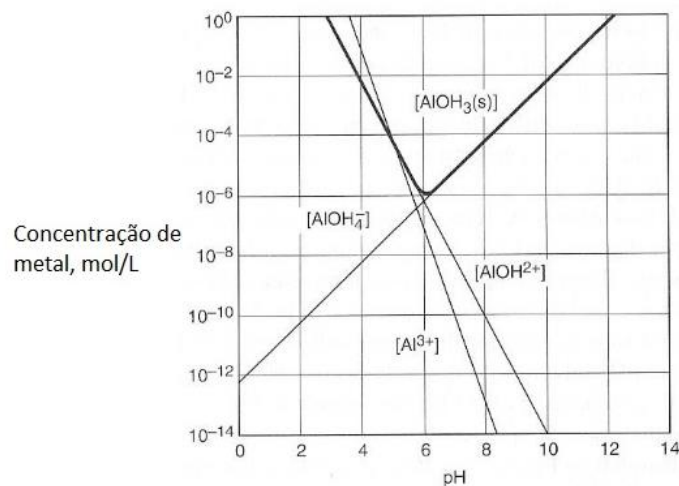


Figura 2.7 – Diagrama de solubilidade das espécies de alumínio em função do pH (Adaptado: [44]).

Na Figura 2.7 a linha a negrito representa uma aproximação da concentração total de alumínio solúvel residual. É visível que a um pH 6 o alumínio terá uma solubilidade mínima, ou seja, terá um máximo de coagulante convertido na fase sólida. Nestas condições o mecanismo presente na fase de tratamento será o *sweep coagulation*, devido à presença de um máximo de coagulante na fase sólida. Para valores de pH inferiores a este mínimo de solubilidade a presença de espécies dissolvidas de alta carga como o Al^{3+} e o $Al(OH)^{2+}$ são prevalentes [44].

Ainda hoje não existe uma teoria que consiga explicar a total ação dos iões metálicos hidrolisados, que contêm uma química complexa com variadas reações. Mas existe forma de quantificar a aplicação de alumínio em função do pH. Na Figura 2.8 pode verificar-se uma aproximação das regiões onde cada mecanismo de coagulação está associado a uma certa dosagem e pH.

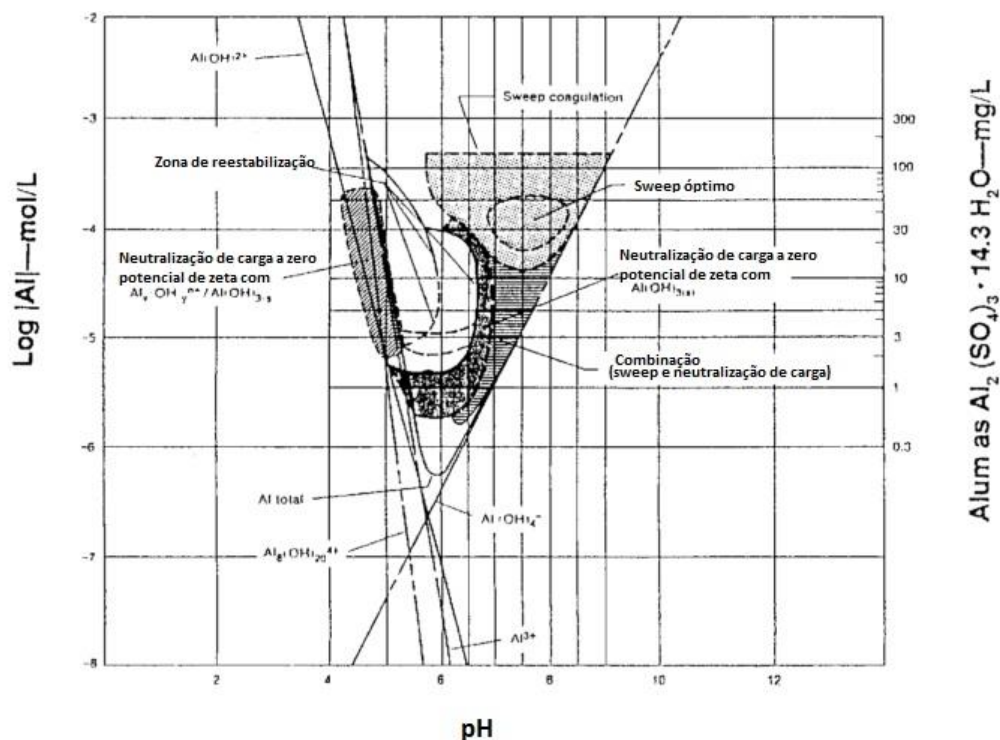


Figura 2.8 – Diagrama operacional de coagulação com o sulfato de alumínio (Adaptado: [2]).

No diagrama é visível que a neutralização de carga requer uma menor dose de coagulante quando comparado com o *sweep coagulation*. Esta menor dose leva conseqüentemente a uma menor produção de lamas. Em condições de sobredosagem poderá levar a uma reestabilização dos colóides e a performance do tratamento piora [51].

Como as características da água, imposta a tratamento, varia de caso para caso, será necessário realizar estudos em pequena escala, para assim se conseguir estabelecer uma dose ótima.

2.1.4.2 COAGULANTE À BASE DE FERRO

Os coagulantes à base de ferro apresentam um pH de coagulação e características ao nível da formação dos flocos similares ao sulfato de alumínio. Os coagulantes à base de ferro mais comuns no tratamento de água são o cloreto de ferro e o sulfato de ferro. O coagulante alternativo ao sulfato de ferro a utilizar será o cloreto de ferro (FeCl_3). Este é o sal à base de ferro mais utilizado nos processos de coagulação em tratamentos de água. A química envolvida em todo processo de coagulação é muito semelhante em comparação com a aplicação do sulfato de alumínio. Os aspetos mais significativos de

divergência entre os dois é a solubilidade relativa do cloreto de ferro e a gama do pH de operação do processo de coagulação que variam com mais significância.

Tal como no caso do alumínio, a utilização de coagulantes à base de ferro podem levar a que as concentrações indesejadas no final do processo de tratamento. Os sais de ferro são instáveis e podem precipitar sobre a forma de hidróxido de ferro insolúvel, que se depositam nos sistemas de distribuição. A deposição de ferro nos sistemas de distribuição tem um aspeto de um lodo com cor de ferrugem, estas deposições podem desencadear o crescimento bacteriológico de bactérias ferruginosas. A presença de ferro na forma de residual na água de consumos pode ser responsável pela neutralização de desinfetantes, tais como o cloro, utilizados no combate dos microrganismos presentes na água. Outro problema da presença de residual de ferro após o tratamento advém de questões estéticas como a coloração e sabor metálico que provoca na água [18].

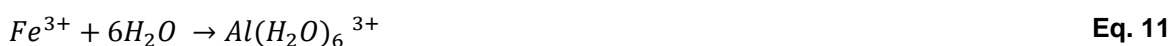
As concentrações de ferro na água de consumo variam e normalmente são inferiores a 0,3 mg/L, mas poderá ser mais elevado quando utilizado o ferro é utilizado como agente coagulante ou quando o sistema de distribuição possui na sua constituição ferro fundido, aço ou ferro galvanizado. Uma estimativa à exposição diária ao ferro relativa à contribuição da água de consumo é de 0,6 mg/dia. O ferro é um elemento essencial na nutrição humana, as necessidades diárias de ingestão de ferro são dependentes de vários fatores mas encontra-se próximo de 10 a 50 mg/dia [57].

2.1.4.2.1 Química

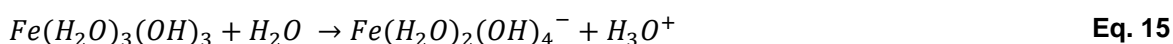
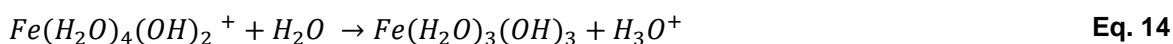
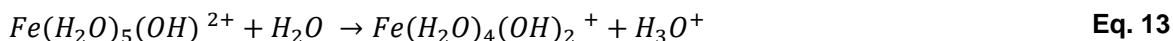
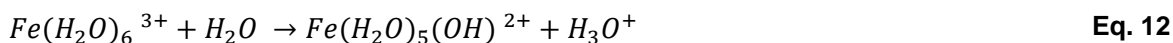
O $Fe(Cl)_3$ após a sua adição na água dissocia-se rapidamente dando início ao processo de coagulação com a formação do ião Fe^{3+} , demonstrado na Eq. 10.



Este irá complexar-se com seis moléculas de água formando o complexo principal $Fe(H_2O)_6^{3+}$, a sua reacção de formação é visível na Eq. 11.



Este complexo é bastante instável e irá dar origem a novos complexos. A reacção de formação destes novos complexos é dada pela hidrólise das moléculas de água, resultando o ião OH^- que fará a permuta com um ligando de H_2O do complexo principal $Fe(H_2O)_6^{3+}$. As seguintes equações (Eq. 12, Eq. 13, Eq. 14, Eq. 15) demonstram a sequência de formação destes novos complexos mononucleares:



A formação destes complexos ocorre quanto maior for a concentração de coagulante aplicada e também é altamente dependente do pH [55]. Na Figura 2.9 é visível a sua formação tendo em conta estas duas condicionantes.

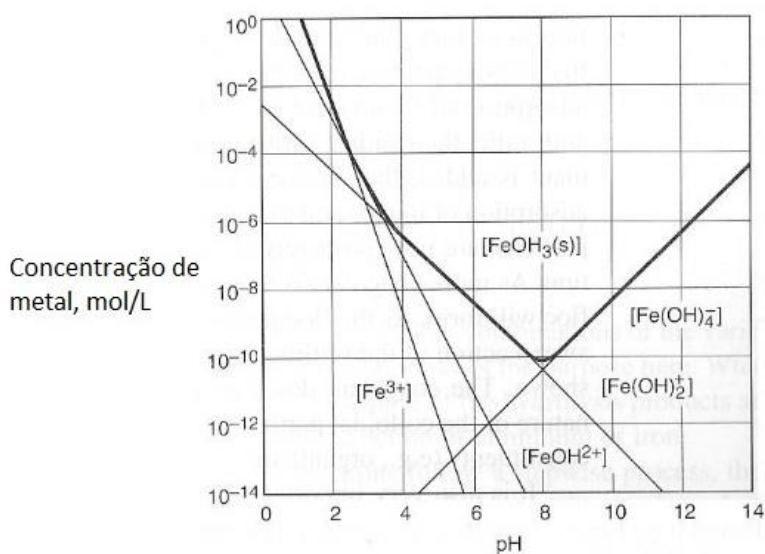


Figura 2.9 - Diagrama de solubilidade das espécies de ferro em função do pH (Adaptado: [44]).

A linha a negrito do gráfico representa uma aproximação da concentração total de ferro solúvel residual. É visível que a um pH 8 o ferro terá uma solubilidade mínima, ou seja, terá um máximo de conversão na sua fase sólida [44].

Na Figura 2.10 é possível quantificar a aplicação de ferro em função do pH e com o tipo de mecanismo de coagulação necessário para o efeito. Verificar-se uma aproximação das regiões onde cada mecanismo de coagulação está associado a uma certa dosagem e pH. A destabilização não ocorre quando a dose de ferro é muito baixa, mas a sobredosagem a valores de pH baixos pode leva a reestabilização dos coloides. Com a

certa dose de cloreto de ferro e um pH superior a 6,5, formam-se precipitados de hidróxido de ferro dando lugar ao mecanismo de *sweep coagulation* [58].

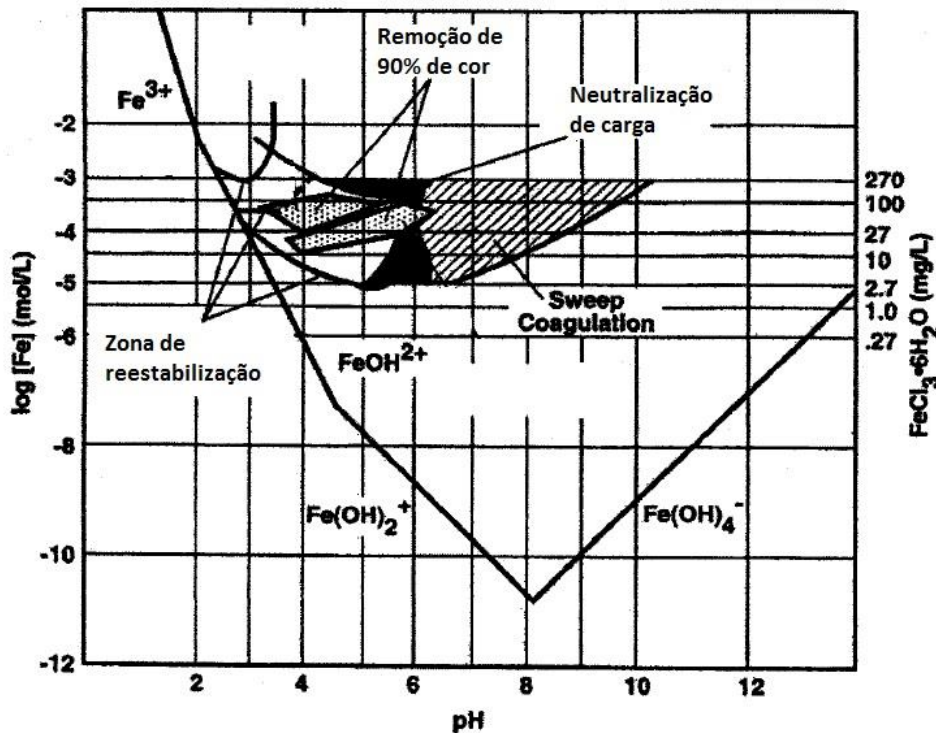
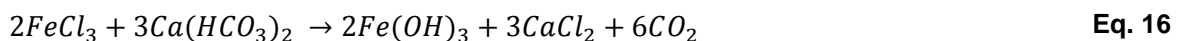
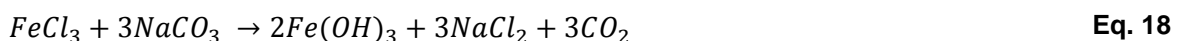


Figura 2.10 - Diagrama operacional de coagulação com o cloreto de ferro (Adaptado: [58]).

A dissolução do cloreto de ferro na água cria um aumento da concentração de iões de hidrogénio, provocando assim a diminuição do pH ou o consumo de alcalinidade. Este processo é visível na Eq. 16.



Através da reação pode verificar-se que há um consumo de seis moles de alcalinidade na forma de HCO_3^- e produz seis moles de dióxido de carbono. Significa isto que por cada 1mg/L de ferro adicionado, irá diminuir a alcalinidade da água 0,93mg/L na forma de $CaCO_3$. Quando a alcalinidade presente na água bruta não é suficiente para suportar a alteração do pH, visto que é um fator com bastante influência no processo, é necessário a adição de uma fonte de alcalinidade [55]. Esta fonte pode surgir pela adição de cal ou carbonato de sódio, representada nas reações da Eq. 17 e Eq. 18, respetivamente.



A adição de cal com referido já anteriormente é a mais comum.

2.1.4.3 COAGULANTES ADJUVANTES

Um coagulante adjuvante é um químico que é adicionado durante o processo de coagulação para auxiliar um coagulante primário. A sua adição tem como objetivo melhorar a coagulação através da formação de flocos mais fortes e facilmente sedimentáveis. Com a sua aplicação é possível uma redução na dosagem de coagulante primário e uma redução no volume de lamas produzidas. Os coagulantes adjuvantes mais comuns são os polieletrólitos orgânicos sintéticos. Os polímeros são constituídos por cadeias com pequenos monómeros que aquando a sua dissolução na água produzem iões de alta carga. Os polieletrólitos podem ser caracterizados consoante a sua natureza iónica: catiónicos, aniónicos e não iónicos, ou através do seu peso molecular de baixo, médio ou alto peso molecular [59].

Segundo um estudo realizado por *Hubel e Edzwald*, a utilização de um polieletrólito de alto peso molecular como coagulante adjuvante juntamente com sulfato de alumínio como coagulante primário aumenta a remoção da turbidez e reduz o volume de lamas produzidas [2].

Nos ensaios laboratoriais serão utilizados três coagulantes adjuvantes o Magnafloc LT31, Magnafloc LT32 e Magnafloc LT38.

O Magnafloc LT31 e Magnafloc LT32 são polieletrólitos catiónicos de alta carga com um baixo a médio peso molecular. Uma das suas especificações é a sua aplicação em conjunto com coagulantes inorgânicos, para assim reduzir a aplicação do coagulante primário. Estes têm como polímero ativo as poliaminas, a espécie de poliamina mais comuns é o Epi-DMA. O Epi-DMA surge através da reação da epicloridrina com a dimetilamina formando um monómero visível na Figura 2.11[60].

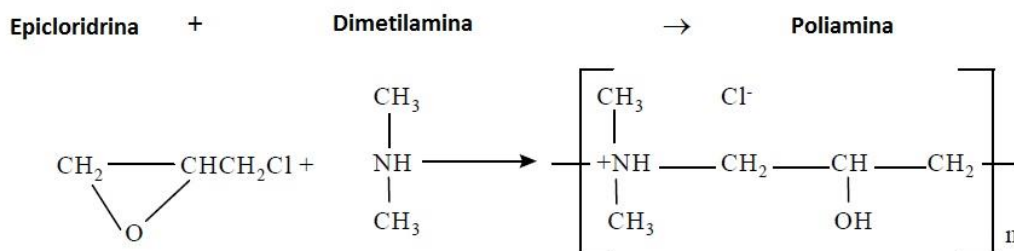


Figura 2.11 – Reação de formação de uma poliamina (Adaptado: [60]).

O Magnafloc LT38 é um polietrólito catiónico de alta carga com um baixo a médio peso molecular, contêm nas suas especificações a sua possível aplicação em conjunto com um coagulante inorgânico para assim reduzir a aplicação do coagulante primário. Este tem como polímero ativo o cloreto de polidimetilamina dialildimetilamónio (poli-DADMAC). A formação deste implica dois passos sequenciais com a reação do cloreto de alilo com a dimetilamina, seguido da sua polimerização. Sequência visível na Figura 2.12.

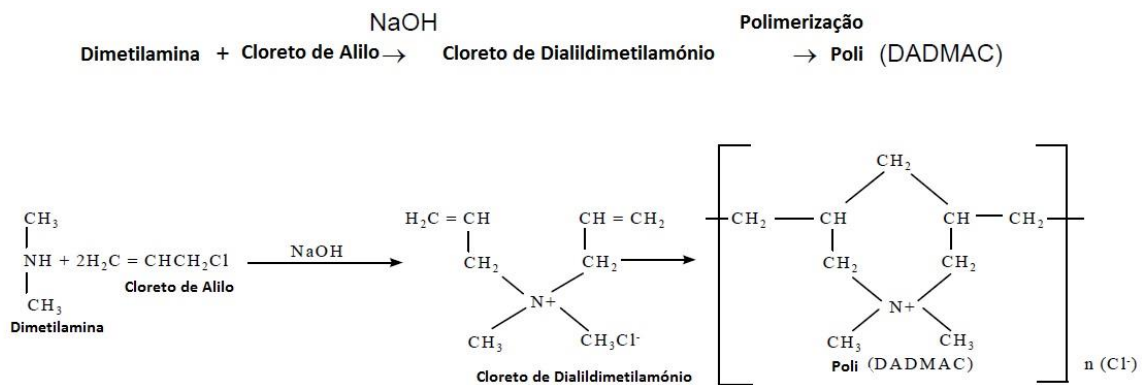


Figura 2.12 - Reação de formação de um poli(DADMAC) (Adaptado: [60]).

Nos ensaios de jar-test será assim testado três polieletrólitos diferentes para verificar qual a sua influência em combinação com um coagulante inorgânico. Com a aplicação destes coagulantes adjuvantes é esperado uma redução na dosagem do coagulante primário e uma redução no volume de lamas produzidas. Isto na expectativa de manter a mesma eficiência de tratamento.

2.1.5 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO E DA REMOÇÃO DE ALUMÍNIO

O processo de coagulação e floculação como descrito anteriormente, combina as partículas de menor dimensão em agregados maiores, para assim facilitar a sua remoção durante as unidades de tratamento seguintes. A maioria das estações de tratamento utilizam os sais de alumínio e de ferro para assim formar os respetivos agregados de maior dimensão. Vários aspetos interferem na fase de agregação das partículas como o pH, a turvação, composição química da água, tipo de coagulante e dosagem, temperatura, área superficial dos coloides e condições de mistura. As condições que apresentam uma maior significância são o pH, a dosagem de coagulante e condições de mistura. Ao desprezar qualquer um destes parâmetros pode levar a uma redução na eficiência no processo de coagulação e resultar num aumento do residual de alumínio na água de consumo final [61].

Para todo o tipo de água bruta existem vários parâmetros a afetar o desempenho do processo de coagulação, tais como a quantidade de material particulado, de matéria orgânica e outras propriedades físico químicas da água. Portanto para que um sistema de tratamento funcione de forma adequada é necessário monitorizar estes parâmetros condicionantes do processo [56]. Far-se-á uma abordagem aos aspetos mais relevantes de condicionamento do processo.

- ***Efeito do pH e alcalinidade***

A alcalinidade e o pH são parâmetros que se encontram relacionados, a alcalinidade remete-se à capacidade que uma determinada água tem para neutralizar ácidos. Os coagulantes metálicos são ácidos e a sua adição leva a um consumo de alcalinidade. Em águas que apresentem alcalinidade baixa poderá ocorrer o consumo de toda a alcalinidade existente levando à diminuição do pH. A maioria dos problemas na redução da eficiência no processo de coagulação está relacionada com o decorrer do processo de coagulação fora da zona ótima de pH. Isto resulta num desperdício de reagentes e numa inferior qualidade da água final tratada. Em muitas estações de tratamento é utilizado o ajuste prévio do pH antes de ser adicionado o coagulante. O ajuste é efetuado normalmente com pela adição de cal ou carbonato de cálcio. Em alguns casos é utilizado a sobredosagem do respetivo coagulante para assim fazer baixar o pH para uma gama ótima em que o processo decorra nas condições favoráveis. O pH é um parâmetro que afeta muitas partes do processo tais como a carga superficial do coloide, a carga do grupo funcional da matéria orgânica, a carga da espécie dissolvida do coagulante, a carga superficial dos flocos formados e a solubilidade do coagulante. Na Figura 2.13 é visível o impacto que o pH tem na especificação do coagulante adicionado, neste caso para o alumínio.

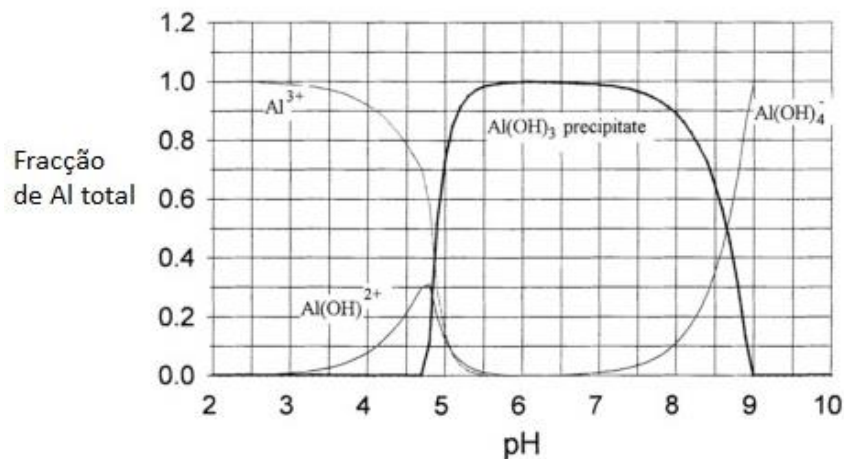


Figura 2.13 – Efeito do pH e da concentração do alumínio total na especiação de Al (III): $Al_T=3 \times 10^{-4} M$ (Adaptado: [2]).

No caso de um coagulante à base de alumínio as melhores condições de funcionamento do processo ocorrem para valores de pH próximos do mínimo de solubilidade do coagulante. Nestas condições existe um controlo do alumínio residual dissolvido, bem como o aumento da concentração de flocos para que haja a adsorção de matéria orgânica [50] [56].

- **Temperatura**

A baixa temperatura afeta o processo de coagulação reduzindo a eficácia na remoção de turbidez. A temperatura tem influência em alguns parâmetros como por exemplo na alteração da viscosidade da água que irá dificultar a distribuição uniforme do coagulante e adicionalmente as condições de sedimentabilidade são inferiores. Este último aspeto normalmente é compensado no inverno devido à redução no consumo, levando a que o processo de tratamento nas estações tenha uma redução na carga hidráulica [52]. A redução da temperatura provoca também a alteração da solubilidade do coagulante, visível na Figura 2.14. O ponto de solubilidade mínima respeitante ao valor ótimo de pH sofre alteração com a temperatura [62].

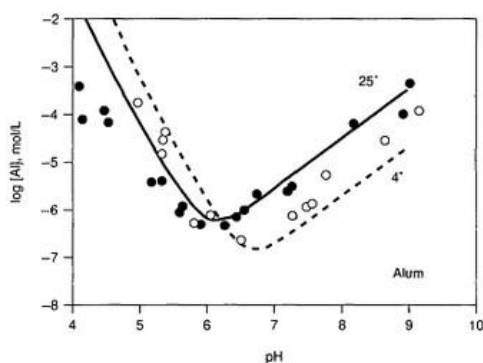


Figura 2.14 - Solubilidade do alumínio dissolvido às temperaturas de 25°C e 4°C, versus os dados experimentais [62].

A temperatura ao aproximar-se dos 0°C vai reduzindo a velocidade a que as reações ocorrem, afetando assim a cinética das reações de hidrólise do coagulante. Para compensar este efeito e manter a eficiência de tratamento pode recorrer-se ao aumento da dosagem de coagulante, à diminuição da carga hidráulica e à adição de adjuvantes de floculação [62].

- **Mistura**

No processo de coagulação e floculação são geralmente utilizados agitadores mecânicos que atuam em duas fases distintas. Na primeira fase a agitação é intensa, onde em simultâneo ocorre a adição do agente coagulante. A agitação provoca a sua dispersão para rapidamente se atingir uma suspensão homogênea. A segunda etapa de agitação tem o objetivo de promover a colisão entre as partículas com a consequente formação de flocos e sua agregação. O tempo de agitação de homogeneação é bastante inferior à segunda fase, a velocidade de agitação nesta é bem menos intensa, uma agitação muito brusca provocaria a deterioração dos flocos formados. Um inadequado sistema de agitação pode levar a que no final da linha de tratamento os resultados ao nível da turvação se encontrem acima do desejado. Parâmetros como a temperatura e turvação têm influência no processo de mistura, a baixa temperatura e turvação tendem a dificultar o efeito de uma mistura apropriada. Uma capacidade de agitação insuficiente torna o processo de coagulação menos eficiente, levando à necessidade de um aumento da dosagem de coagulante. Para se conseguir obter a mistura desejada existem dois sistemas que podem ser aplicados, os dispositivos mecânicos e os hidráulicos. Os dispositivos mecânicos de mistura são os mais utilizados no tratamento de água, dissipam a sua energia pela água através de turbinas, hélices ou pás e conferem uma dispersão uniforme bastante eficaz [50] [55].

- **Coagulante**

Os tipos de coagulantes mais utilizados no processo de coagulação são o sulfato de alumínio, o cloreto de ferro, o sulfato de ferro e também vários tipos de polímeros sendo os mais utilizados os catiónicos. A seleção de um tipo de coagulante é realizado em ensaios de bancada onde se obtém uma eficiência regular para uma água bruta em concreto. Esta eficiência tem de se manter ao longo da variação das características da suspensão apresentada [50]. A dosagem de coagulante é feita numa extensão pretendida de remoção de matéria particulada que é causadora de turvação. Esta relação é dividida em quatro zonas como visível na Figura 2.15.

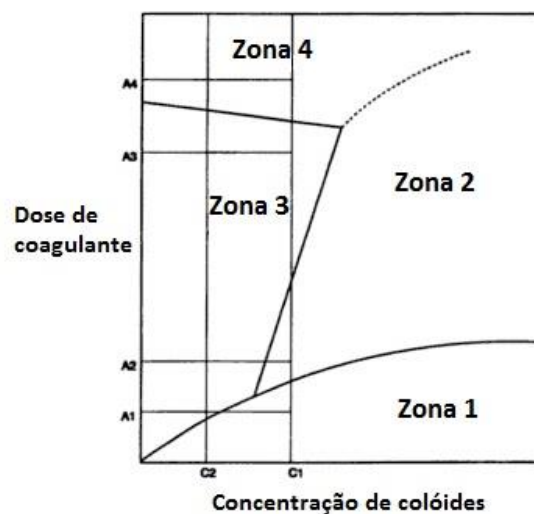


Figura 2.15 – Região de estabilidade e instabilidade de colóides aquosos na presença de várias concentrações de alumínio como coagulante (Adaptado: [63]).

Considerando uma situação com uma concentração de colóides de C1 representado na Figura 2.15. A adição de coagulante em A1 não é a suficiente para que haja a destabilização dos colóides. A dosagem A2 e a concentração de coagulante presente admite a neutralização da carga do coloide e torna possível a sua precipitação. Aumentando a dosagem para A3 o excesso de coagulante pode conduzir a inversão da carga e a reestabilização das partículas, revertendo novamente o estado de suspensão. Com uma dose A4 a sobressaturação com o metal hidróxido leva à precipitação deste, ocorrendo assim o mecanismo de emaranhamento em precipitados. Se a concentração de colóides for muito baixa como representado na Figura 2.15 por C2, as partículas são insuficientes para provocar a destabilização devido à falta de contacto entre elas. A sua remoção só ocorre quando a dosagem de coagulante for elevada o suficiente para que ocorra o *sweep coagulation*, representado na imagem com a dose A4. A variação de

coagulante que influencia as zonas descritas é fortemente dependente da concentração de partículas coloidais e do valor de pH [62]. Assim a Zona 1 representa uma dosagem insuficiente para proceder o processo de coagulação, a Zona 2 a neutralização da carga, a Zona 3 a reestabilização das partículas e na Zona 4 ocorre o *sweep coagulation*. Na escolha do coagulante questões como a facilidade de obtenção do coagulante e a viabilidade econômica são fatores a ter em conta para que haja a minimização dos custos e a maximização da eficiência.

- **Turvação**

A dimensão das partículas presentes na água bruta pode variar ao longo do tempo, sendo dependente de diversos fatores como a colisão entre as partículas que ocorre no meio de mistura ou pela precipitação dos sólidos. Normalmente para águas brutas com níveis de turvação mais elevados, a dosagem de coagulante também tende a ser mais elevada. Esta relação entre o nível de turvação e a dosagem de coagulante não é uma relação linear. No caso de uma água apresentar níveis de turvação superiores ao normal, não representa a necessidade de um aumento significativo de dosagem de coagulante, isto devido ao fato de existir uma maior probabilidade de as partículas colidirem entre si. Por outro lado, águas com baixo nível de turvação dificultam o processo de coagulação, devido à baixa concentração de partículas reduzindo assim a probabilidade de colisão. Nestas condições um aumento significativo da dosagem de coagulante pode levar a reestabilização dos coloides. Para melhorar o processo neste caso um aumento da concentração de matéria particulada pode ser a solução [50] [55].

- **Presença de sais**

Na água bruta visto que não é uma água pura tem diferentes teores em aniões e catiões. A presença destes em solução na água bruta leva a diferentes interferências no processo. A presença de aniões monovalentes como o cloreto tem um efeito pouco significativo no processo. Por sua vez aniões divalentes e trivalentes como o sulfato e o fosfato tendem a alterar a gama de pH ótimo do processo. Contrariamente a presença de catiões mono e divalentes tais como o sódio, cálcio e magnésio tem pouca influência no processo, por vezes considerados úteis no processo de coagulação de partículas com cargas negativas. Os catiões trivalentes com concentrações significativas como o ferro podem requerer uma menor dosagem de coagulante no processo [50] [55].

- **Matéria orgânica**

A aplicação de coagulante deve satisfazer a demanda de carga da matéria orgânica presente na água bruta, para assim alcançar um tratamento eficaz. Na maioria das situações onde a matéria orgânica está presente é preferível a sua determinação em vez da turvação ou outros parâmetros. No entanto a quantidade ou tipo de matéria orgânica presente não tem grande importância, no que toca na escolha do tipo de coagulante a utilizar, em comparação com o valor da alcalinidade presente. A um pH mais elevado a remoção de matéria orgânica é baixa com todos os coagulantes. A dosagem de coagulante necessária para a remoção desta aumenta normalmente à medida que a temperatura diminui [56].

2.1.5.1 ADJUVANTES DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO

Os adjuvantes de coagulação são utilizados no tratamento de águas para se atingir condições de coagulação e floculação ótimas. Com o objetivo de uma formação de flocos mais rápida, produção de flocos mais densos, diminuição da dosagem de coagulante, alargar a faixa do pH ótimo e melhorar na remoção da turvação e de outras impurezas. Os adjuvantes de coagulação tipicamente incluem a adição de alcalinidade, o ajuste do pH, a adição de partículas e utilização de polímeros [55]. Nos ensaios os adjuvantes utilizados foram os seguintes:

- **Adição de alcalinidade**

A adição de alcalinidade é efetuada em que podem não ter alcalinidade suficiente para reagir com os coagulantes metálicos ácidos para produzir uma boa formação de flocos. A alcalinidade é suplementada normalmente na forma de cal ou carbonato de sódio [55]. Nos ensaios laboratoriais foi utilizada a cal em conjunto com o processo de coagulação e floculação, devido ao facto de a água apresentar uma baixa alcalinidade.

- **Ajuste do pH**

O ajuste do pH é realizado pela adição de ácidos e de bases, para que seja possível atingir a gama ótima de coagulação. A redução do pH é normalmente conseguida pela adição de ácido sulfúrico ou fosfórico. O incremento é realizado pela adição de cal ou carbonato de sódio [55]. Nos ensaios o incremento do pH foi efetuado pela utilização da cal.

- **Polímeros**

A utilização de polímeros orgânicos em combinação com sais de ferro e alumínio tendem a proporcionar uma forte formação de flocos e uma sedimentação mais rápida destes.

Ainda é possível a redução da dosagem dos sais metálicos doseados [55]. Na fase laboratorial foram testados três coagulantes orgânicos o Magnafloc LT31, Magnafloc LT32 e Magnafloc LT38.

2.1.5.2 OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DE ALUMÍNIO

Após a análise de todos os fatores com influência no processo de tratamento e formas para alcançar uma minimização na concentração de residual de alumínio, existem ainda outros processos que podem ser incorporados na fase de tratamento de água. Na Tabela 2.1 são apresentados vários processos e as suas respectivas eficácias no que diz respeito à remoção de alumínio.

Tabela 2.1 - Processos de tratamento para remoção de alumínio da água (Adaptado: [5]).

Processo	Eficiência (%)	Classificação
Arejamento e Stripping	0-20	Fraco
Processo de Coagulação, sedimentação e Filtração	0-60	Moderado
Amaciamento com cal	40-70	Moderado a bom
Permuta iónica – Resina aniónica	0-20	Fraco
Permuta iónica – Resina catiónica	90-100	Bom a excelente
Osmostose inversa	90-100	Excelente
Ultrafiltração	Dados insuficientes/ não disponíveis
Eletrodialise	90-100	Excelente
Oxidação química/ desinfecção	0-20	Fraco
Adsorção-CAG	Dados insuficientes/ não disponíveis
Adsorção-CAP	Dados insuficientes/ não disponíveis
Alumina ativada	Dados insuficientes/ não disponíveis

Seguindo a análise da tabela, métodos de tratamento como o arejamento/stripping, oxidação química/desinfecção e permuta iónica com resina aniónica demonstram que não são processos com eficácia suficiente para remover o alumínio no seu todo. Por sua vez processos como a permuta iónica em resina catiónica, a osmose inversa e a eletrodialise tem capacidade de remoção entre 90 a 100%. O processo convencional e o mais comum que concilia a coagulação, sedimentação e filtração têm uma eficácia na remoção de alumínio moderada [5]. Aquando a utilização deste processo convencional, que é vastamente utilizado no tratamento de águas, deve-se assegurar que sejam cuidadosamente controlados e otimizados [64]. Souza *et al.*(2008) referência alguns tópicos, dos quais, podem ser aplicados nesta sequência de tratamento para a otimização do processo tais como:

- Garantir que a dose de coagulante aplicada é apropriada para a qualidade de água bruta em questão;
- Garantir que a concentração do coagulante é flexível o suficiente para que as doses sejam facilmente ajustadas para as bombas doseadoras;
- Garantir que qualquer ajuste de uma dose seja baseado em resultados experimentais (*jar-test* e operação da estação) e não somente em cálculos ou observações;
- Garantir que o pH e a alcalinidade da água bruta são ajustados de acordo com resultados experimentais obtidos a partir de *jar-test*.
- Garantir intensidade e duração suficientes da etapa de mistura rápida;
- Garantir que as bombas doseadoras, tubagens e tanques de doseamento são mantidos limpos;
- Regularmente monitorizar o nível de coagulante nos tanques de dosagem para garantir a sua distribuição à taxa exigida;
- Garantir um suficiente tempo de retenção e baixa velocidade de mistura na unidade de floculação;
- Garantir que os canais de floculação estão limpos e livres de lamas acumuladas e escumas;
- Garantir que no decantador a velocidade ascensional é inferior à velocidade de sedimentação;
- Tanques de decantação cobertos aumentam a eficiência de sedimentação devido a proteção das condições meteorológicas;

- Com a formação de flocos leves, investigar o uso de um adjuvante de coagulação;

2.2 PRÉ-OXIDAÇÃO

Com a utilização do processo de pré-oxidação em tratamento de águas ocorrem reações de oxidação e redução, onde existe um agente oxidante, com um ou mais átomos, que é reduzido e pelo menos um agente redutor, com um ou mais átomos que se tornam oxidados. A oxidação química é aplicada nesta fase de tratamento com intuito variado como o controlo de compostos causadores de odor e sabor, proteção do processo de tratamento ao crescimento biológico, remoção de ferro e manganês, diminuição da cor, controlar a algas no processo e aperfeiçoar o processo de coagulação. Este processo é utilizado à cabeça do processo de tratamento previamente ou em conjunto com a fase de mistura rápida, observa-se uma influência positiva em alguns casos de tratamento. A causa deste benefício aos processos subsequentes de tratamento, a coagulação, floculação, sedimentação e filtração, ainda não é claro e pode ser devido a varias casos tais como a oxidação de compostos orgânicos em formas mais polares, a oxidação de iões metálicos produzindo complexos insolúveis, tais como complexos de ferro e a mudança na estrutura e tamanho das partículas suspensas [65].

Apesar dos mecanismos envolvidos neste processo ainda não serem totalmente claros, existem vários estudos que comprovam o benefício deste processo de pré-oxidação, contrariamente alguns negam qualquer benefício. A performance dos processos subsequentes à pré-oxidação pode aumentar e é completamente dependente das características da água em causa e das condições de operação que variam de caso para caso. Em alguns tipos de água a pré-oxidação pode melhorar substancialmente a performance da coagulação e floculação [66].

Os pré-oxidantes mais utilizados são o cloro, dióxido de cloro, ozono e permanganato de potássio. Grande parte dos estudos são conduzidos com o uso de ozono e não com cloro devido ao problema relacionado com a formação de subprodutos. O cloro foi o oxidante escolhido para a realização dos ensaios de coagulação floculação com pré-oxidação. A escolha sobre este incidiu devido a vários fatores com a sua facilidade de aplicação e disponibilidade. O cloro é o oxidante e desinfetante amplamente usado na prática de tratamento de águas. Este encontra-se disponível em várias formas tais como: na forma gasosa como Cl_2 , concentrado em soluções aquosas como hipoclorito de sódio (NaOCl), ou na forma sólida como hipoclorito de cálcio (Ca(OCl)_2) [2].

No caso da adição de cloro na forma gasosa à água ele rapidamente forma o ácido hipocloroso (HOCl) e o ião cloreto (Cl⁻) como descrito na Eq. 19. O ácido hipocloroso é um ácido fraco e dissocia-se facilmente no ião hipoclorito (OCl⁻) representado na Eq. 20.



As espécies formadas pela adição de cloro na água são o ácido hipocloroso (HOCl) e o ião hipoclorito (OCl⁻), a sua distribuição irá ser determinada pelo pH, temperatura e a concentração total de cloro. A soma das três espécies Cl₂, HOCl e OCl⁻ é normalmente referido como o cloro livre disponível e a sua concentração expressa em mg/L como Cl₂. Na Figura 2.16 é visível a distribuição do cloro molecular, ácido hipocloroso e ião hipoclorito em função do pH.

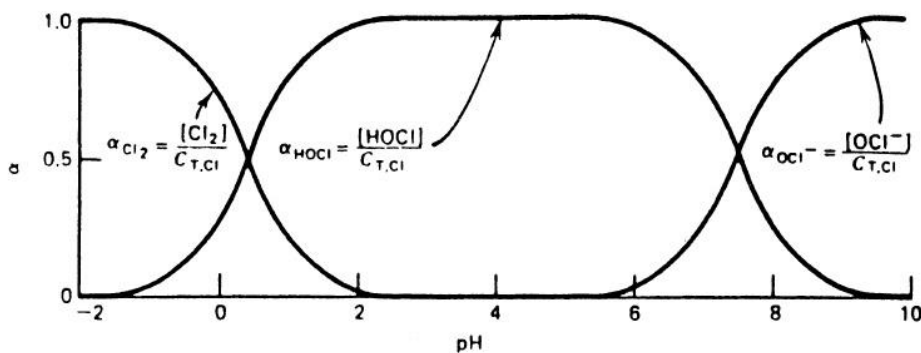


Figura 2.16 – Diagrama de distribuição do cloro molecular, ácido hipocloroso e ião hipoclorito na água em função do pH [2].

O ácido hipocloroso e o ião hipoclorito são ambos agentes oxidantes fortes, mas o ácido hipocloroso consegue ser o mais forte de ambos. Devido a isto as reações de oxidação tendem a ser mais eficazes para valores de pH mais baixos [2].

Um dos resultados indesejados da oxidação da água são os subprodutos produzidos. Alguns destes compostos têm vindo a ser considerados cancerígenos ou causadores de efeitos adversos ao nível do desenvolvimento e de reprodução. Os subprodutos da utilização do cloro incluem uma vasta gama de compostos orgânicos halogenados e não halogenados. Os que apresenta um maior foco da comunidade científica são os compostos halogenados, mais concretamente os trihalometanos e os ácidos haloacéticos [67].

A aplicação da pré-oxidação na fase de tratamento em águas superficiais como auxiliar dos processos de coagulação e floculação já foi observada positivamente. Uma dosagem adequada muito contribui para a eficácia da coagulação e floculação, assim como a redução na dosagem do coagulante e auxiliar polimérico [68]. A dosagem total aplicada de pré-oxidante como auxiliar de coagulação deve estar numa faixa ótima de tratamento e estabelecida através de ensaios laboratoriais [66]. Ensaios laboratoriais realizados por *West et al (1994)* mostram que na utilização de dosagens abaixo de uma faixa ótima não contribui para uma coagulação eficiente, por outro lado uma dosagem acima conduzem a uma reestabilização do material particular e coloidal diminuindo a eficiência de material removido no decantador [66].

O fenómeno benéfico da pré-oxidação parece estar relacionado com o facto da maioria das partículas presentes na água bruta serem carregadas negativamente, isto devido a absorverem na sua superfície material orgânico. Este material orgânico em solução vai requerer uma elevada demanda de coagulante. Os mecanismos de coagulação e de floculação beneficiam com a oxidação de compostos orgânicos para formas mais polares, ficando assim as partículas menos estáveis e favorecendo a agregação, com a desadsorção destes compostos orgânicos. Ainda pode ocorrer a alteração da configuração dos compostos orgânicos adsorvidos e com isto sucede com maior eficácia a ligação do coagulante, tais como o alumínio e o ferro, à superfície da partícula. A oxidação de compostos orgânicos em solução tende a formar grupos funcionais de ácido carboxílico que formam ligações com metais, tal como o cálcio, resultando na precipitação direta. Na oxidação destes compostos também pode ocorrer a libertação de ligações com metais, tal como o ferro, que pode vir a assistir na coagulação de material particulado pelos mecanismos convencionais [2].

2.3 SEPARAÇÃO DA FASE SÓLIDA-LÍQUIDA

A sedimentação e flotação são processos de separação sólido-líquido utilizados no tratamento de águas, para assim diminuir a concentração de sólidos admitidos aos processos de filtração. Assim a filtração opera com maior facilidade e eficácia produzindo água filtrada de qualidade. Para os processos de sedimentação, flotação e filtração existem várias variantes e condições, o apropriado processo vai depender da água a tratar e dos requerimentos necessários [2].

2.3.1 SEDIMENTAÇÃO

A sedimentação é descrita como um processo de separação da fase sólida e líquida para assim reduzir a concentração de sólidos presentes na água. É um processo com vasta utilização no tratamento de águas e tem como uma das suas funções diminuir a carga de sólidos afluentes ao processo de filtração. A aplicação do processo de sedimentação previamente ao de filtração conduz a uma maior facilidade e reduzindo assim a eficácia necessária do processo de filtração para produção de água de qualidade aceitável. Uma análise mais teórica ao processo de separação por sedimentação é no entanto difícil de descrever, sobretudo devido ao facto das partículas envolvidas não possuírem um tamanho, densidade e forma regular. Esta natureza das partículas influencia a forma de sedimentação que ocorre no processo onde pode existir a sedimentação discreta, sedimentação floculenta, sedimentação zonal e de compressão. A sedimentação discreta ocorre quando existe uma baixa concentração de partículas, cada uma sedimenta discretamente sem qualquer interação com as demais mantendo assim as suas características físicas. A velocidade de sedimentação da partícula é constante e mantém uma trajetória retilínea. Na sedimentação floculenta já existe uma interação entre as partículas, causando por sua vez alterações significativas nas propriedades físicas devido a aglomeração destas. Neste caso existe um acréscimo sucessivo da velocidade de sedimentação das partículas, diminuindo assim o tempo de decantação. A sedimentação zonal ocorrer normalmente em condições de altos níveis de concentração de partículas. Esta concentração de partículas leva a que surja perturbações entre as partículas diminuindo progressivamente a velocidade de sedimentação. Mecanismos com a floculação vão criar diferentes zonas de concentração e de velocidade de decantação de partículas. Uma camada relativamente límpida surge sobre as partículas na região de sedimentação e aumenta gradualmente com a sedimentação. Por fim a sedimentação por compressão que ocorre normalmente no fundo dos sedimentadores, causado pelo peso das partículas que se encontram acima. Esta tensão leva a drenagem da água existente entre as partículas causada pela compactação [2] [69].

2.3.2 FLOTAÇÃO

A flotação é caracterizada por ser um método de separação gravitacional no qual bolhas de gás, normalmente ar atmosférico, formam um aglomerado bolha-partícula, esta fixação entre ambos reduz a densidade do aglomerado. Quando a densidade é reduzida, até ser inferior à da água, este ascende à superfície onde será feita a sua remoção.

Quanto maior o número de bolhas ligadas por partículas, maior a velocidade de ascensão e conseqüentemente maior será a taxa de carga a que o processo poderá funcionar [49].

O processo de flotação, inicialmente era utilizado na remoção de materiais com menor densidade que a água, como as fibras, óleos e gorduras. Nos anos 60 este processo também começou a fazer parte de processos de tratamento de águas residuais e de consumo. A flotação por ar dissolvido (FAD) é aplicado em larga escala no processo de tratamento de águas residuais e no espessamento de lamas. No tratamento de águas para consumo este processo é uma alternativa aceitável à sedimentação. Segundo *Zabel e Melbourne*, o processo de flotação é aplicado principalmente no tratamento de águas brutas ricas em nutrientes que contem grande proliferação de algas e para águas com baixa turvação, alcalinidade e cor. Este tipo de águas são difíceis de tratar por sedimentação, devido aos flocos produzidos na fase química possuem uma velocidade de sedimentação baixa [2].

No processo de FAD as bolhas de ar são produzidas pela redução de pressão de água saturada com ar. Os três principais métodos para redução da pressão utilizados são a aplicação de vácuo, de pressão ou um processo denominado de microflotação. A FAD pressurizada é o método mais comum no processo de tratamento de água para consumo. Normalmente é utilizado um sistema de recirculação de água efluente do processo de flotação, com o ar a ser dissolvido na água sobre pressão. A água ao ser injetada no tanque de flotação, através dos difusores ocorre a formação de microbolhas de ar, que entram em contacto com os flocos e ascendem á superfície. A FAD com pressurização da recirculação é a alternativa mais utilizada, isto devido a não envolver uma forte agitação e permite um controlo sobre a produção de bolhas de ar [48]. Um esquema de tratamento com aplicação da FAD é visível na Figura 2.17. O flotador é dividido em duas zonas, uma zona de contacto onde existe o contacto das bolhas com as partículas e uma zona de separação onde as partículas ascendem a superfície e o clarificado é recolhido.

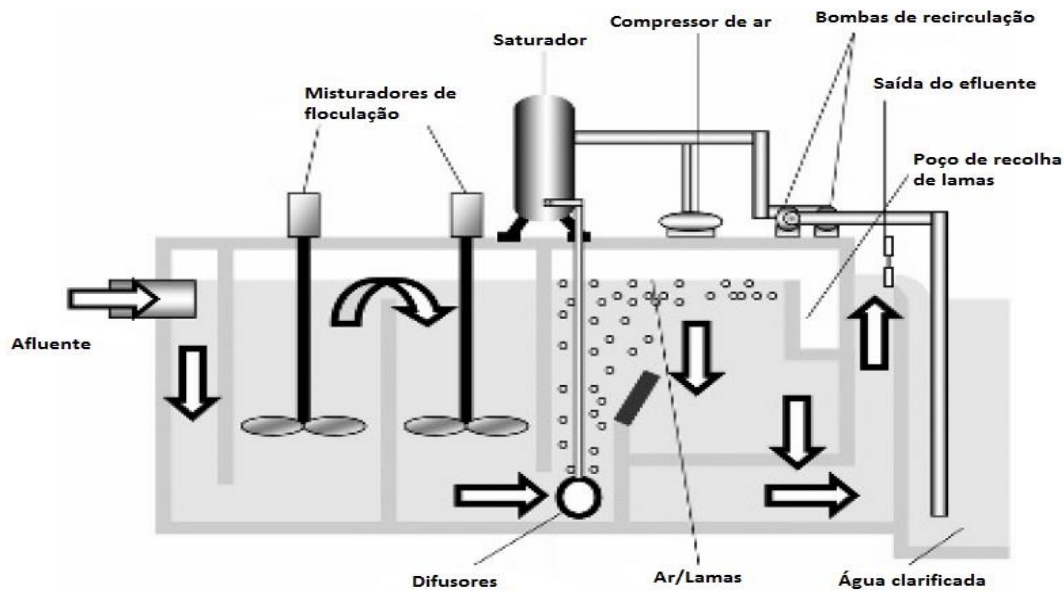


Figura 2.17 – Esquema de um sistema de flotação por ar dissolvido com recirculação pressurizada (Adaptado: [49]).

Na zona de contacto para que ocorre a colisão entre as bolhas e as partículas em condições favoráveis é necessário um eficaz processo de coagulação. O coagulante adicionado vai beneficiar o processo de flotação ao produzir partículas floculadas com reduzida carga superficial e que são hidrofóbicas. A destabilização de partículas com coagulantes é fundamentalmente a mesma para os processos de flotação e sedimentação. A dose ótima de coagulante para os dois processos é geralmente igual, com exceção quando é empregado o mecanismo de *sweep coagulation* na sedimentação que requer uma maior dose. Antes que as impurezas coaguladas possam ser removidas por flotação é necessário a flocação em aglomerados maiores, o processo de flocação tem grande influência no processo. Para que o processo ocorra com eficácia o tempo de flocação e a velocidade de agitação tem de ser atestados.

A quantidade de ar admitida ao tanque de flotação para tratamento de águas superficiais depende unicamente do total de água a tratar e é independente da carga de sólidos suspensos presentes, exceto a concentração seja muito elevada ($> 1000\text{mg/L}$). O requerimento de ar para água superficiais com uma presença de sólidos de 20mg/L é de cerca 380ml de ar por grama. Este elevado requerimento de ar é presumivelmente necessário em águas com baixa turvação para assegurar a colisão das bolhas de ar e as partículas floculadas [2].

Na nova ETA do SRC II para o tratamento da água bruta proveniente da captação superficial, a flotação está inserida no processo de tratamento na fase de separação sólido-líquido. Para que ocorra uma sedimentação dos flocos eficiente, em águas com uma turvação baixa, pode ser necessário a adição de uma dose elevada de coagulante. No caso da flotação é igualmente necessária a destabilização das partículas e formação de flocos, mas não com a mesma proporção que no processo de sedimentação. Considerando estes fatos, uma menor demanda de coagulante é possível no tratamento deste tipo de água superficial com a incorporação do processo de flotação. No caso da aplicação do sulfato de alumínio como coagulante, a redução na dosagem aplicada pode reduzir a concentração de residual de alumínio no fim da linha de tratamento.

2.3.3 FILTRAÇÃO

O processo de filtração envolve a passagem de água a tratar, contendo impurezas físicas, por um leito granular a velocidade relativamente baixa. Este processo é utilizado particularmente para a remoção de material particulado e outras impurezas como flocos formados durante o processo de tratamento. Estes materiais a remover são constituídos por partículas suspensas, microrganismos, precipitados orgânicos e íons metálicos. Nestes processos de filtração utilizados em tratamentos de água, utilizam como meio filtrante a areia, carvão ou outras substâncias granulares. As partículas removidas são tipicamente menores ($0,1-50\mu\text{m}$) ao tamanho do leito filtrante ($500-2000\mu\text{m}$), a remoção do material suspenso é efetuado ao longo da passagem pelo leito e através de variados mecanismos visíveis na Tabela 2.2 [49] [70].

Tabela 2.2 - Principais mecanismos de remoção em meios de filtração granulares (Adaptado: [44]).

Mecanismos	Descrição
Filtração	Partículas com tamanho superior aos espaços dos poros do leito filtrante são filtradas mecanicamente. Partículas com tamanho inferior aos espaços dos poros são filtradas por hipótese de contacto.
Sedimentação	As partículas sedimentam sobre o meio filtrante no interior do filtro.
Impacto	Partículas mais pesadas não seguem as linhas de corrente e sofrem o impacto contra os grãos do meio filtrante.
Intercepção	Muitas partículas que seguem as linhas de corrente são removidas quando estas entram em contacto com a superfície dos constituintes do meio filtrante.
Adesão	As partículas aderem a superfície do meio filtrante na sua passagem.
Adsorção	Pode ocorrer a adsorção química ou física de uma partícula com a superfície do leito filtrante ou com outras partículas. Na adsorção química podem ocorrer ligações ou interações químicas. Na adsorção física podem agir forças electrostáticas, forças eletrocinéticas ou forças de van der Waals.

A floculação pode ocorrer dentro do meio filtrante, formando partículas maiores que por sua vez irão ser filtradas pelos mecanismos acima referidos. O crescimento biológico no meio filtrante pode reduzir o volume dos poros e aumentar assim a remoção de partículas através dos mecanismos de remoção [44].

A filtração é caracterizada por diferentes métodos e tecnologias, dos quais a filtração lenta, a filtração rápida e a filtração direta.

- **A filtração lenta**

Este método é caracterizado pela utilização de um leito filtrante com uma granulometria muito fina e uma taxa de filtração muito baixa da ordem dos 0,1-0,2 m/h. Este processo de tratamento não requer a adição de nenhum coagulante. Os principais mecanismos que atuam neste tipo de filtração são a filtração e adsorção. Após algum tempo de operação outro mecanismo passa a dominar, isto aquando da formação de uma camada biológica superficial no meio filtrante. Esta camada conhecida por superfície de coesão ou “Shmutzdecke” é formada devido à taxa de filtração baixa e granulometria fina, os sólidos acabam por acumular-se à superfície do leito. A eficiência deste processo de filtração depende da camada biológica, a qual pode demorar alguns dias a formar ou até semanas. A camada de “Shmutzdecke” é formada essencialmente por partículas inertes,

matéria orgânica e vários microrganismos. Só após a formação desta camada, ou seja, do amadurecimento do leito é que resulta um efluente com uma qualidade desejável. Quando a perda de carga se torna excessiva é necessário se proceder à limpeza do filtro, através da drenagem do leito e posterior remoção da camada de "Shmutzdecke". Esta parcela removida é repostada com uma nova camada de areia e o filtro pode entrar novamente em utilização. A principal vantagem deste processo de tratamento é a elevada eficiência na remoção de bactérias e vírus. Tem como desvantagem a necessidade de uma grande área para operação e implica muita mão-de-obra na limpeza dos filtros, ou de um investimento num sistema de limpeza [49] [70].

- **Filtração rápida**

A filtração rápida é normalmente precedida pelas fases de coagulação, floculação e sedimentação. Este tipo de processo pode ser operado sob pressão ou simplesmente com a gravidade. A taxa de filtração depende do tipo de aplicação mas varia entre 10-15m/h. O material mais comum utilizado como meio filtrante é a areia, carvão antracite e carvão ativado. As configurações convencionais neste processo é a utilização de um único meio como a areia ou a utilização de dois como a conjugação de areia e carvão. Com o decorrer da operação os sólidos removidos da água acumulam-se no filtro, provocando um gradual aumento da perda de carga. Após um determinado tempo de operação a perda de carga ou os níveis de turvação do efluente atingem níveis máximos predeterminados para estes parâmetros e é necessário efetuar a limpeza do filtro. A limpeza do filtro é efetuada em contra corrente onde a água de lavagem aplicada fluidiza o leito, provocando a colisão das partículas do leito entre si. O material suspenso preso no filtro é removido por estas forças de cisalhamento entre as partículas, assim todo o material acumulado no filtro é removido do leito. O pré tratamento com o processo de coagulação é essencial para que a remoção de partículas neste processo atinga uma boa eficiência [49] [70].

- **Filtração direta**

Neste processo de filtração o afluente é admitido diretamente ao filtro, após a etapa de coagulação e floculação. Não existe a necessidade de uma unidade de sedimentação e em alguns casos até o próprio tanque de floculação é removido. Neste caso a formação de flocos ocorrer diretamente no filtro. A taxa de filtração deste processo encontra-se entre 2-15m/h. A dose típica de coagulante neste processo localiza-se entre 2 e 14mg/L de alumínio. Este processo de filtração é utilizado em águas de boa qualidade com baixa turvação e cor. Tem uma vantagem em termos de custos devido a não ser necessário um

tanque de sedimentação, também resulta numa menor dosagem de coagulante e de produção de lamas. Em contra partida tem menos tempo de resposta disponível para o operador atuar em caso de alterações de qualidade [2] [49].

Souza *et al.* (2008) refere que com a adição de um coagulante à base de alumínio durante o tratamento com o processo de filtração direta, elevadas concentrações de residual de alumínio podem surgir [64]. Nos ensaios à escala piloto realizados por Alves (2012) após os ensaios de filtração convencional e filtração direta observou-se um residual de alumínio superior ao valor paramétrico presente no Decreto-Lei nº 306/2007.

3 TRABALHO EXPERIMENTAL

O trabalho experimental realizado em laboratório baseou-se nos ensaios *jar-test* com a caracterização da água bruta e dos parâmetros de controlo necessários para avaliar o processo.

3.1 PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA

Neste ensaio experimental foi testado o sulfato de alumínio e o cloreto de ferro como coagulantes. A utilização destes no caso concreto da água superficial recolhida no SRC foi comparada e analisada tendo em conta vários parâmetros.

Para que seja possível conduzir e avaliar um ensaio de *jar-test* é necessário estabelecer quais os parâmetros a analisar para caracterizar a água bruta e possuir parâmetros de controlo para assim avaliar todo o processo do ensaio experimental. Para controlo, a análise dos parâmetros é efetuada na água bruta e posteriormente aos processos de coagulação, floculação e sedimentação. A caracterização da água bruta é alcançada realizando ensaios aos seguintes parâmetros: SST, SSV, turvação, absorção UV, alcalinidade, alumínio, ferro, clorofila *a* e demanda de cloro. Como parâmetros de controlo para avaliação dos ensaios *jar-test* são caracterizados os seguintes: SST, SSV, turvação, absorção UV, alumínio e ferro. No Anexo A encontram-se todos os procedimentos para a determinação dos parâmetros referidos.

3.1.1 SST E SSV

Os sólidos suspensos foram determinados segundo o *Standard Methods* através dos métodos 2540 D e 2540 E. O procedimento utilizado neste tipo de determinação inicialmente começa pela calcinação dos filtros e capsulas de cerâmica. Posteriormente realiza-se a filtração da água em estudo com o auxílio de vacuo. A quantidade de água a filtrar é quantificada pelo volume disponível para o ensaio e da eficiência deste processo. No caso do cálculo dos SST o método 2540 D apresenta a seguinte equação (Eq. 21).

$$SST \text{ (mg/L)} = \frac{(\text{massa após estufa}) - (\text{massa cad} + \text{filtro})}{\text{volume da amostra}} \quad \text{Eq. 21}$$

Para a determinação dos SSV utiliza-se a seguinte fórmula de cálculo (Eq. 22).

$$SSV (mg/L) = \frac{(massa \text{ após estufa}) - (massa \text{ após mufla})}{volume \text{ da amostra}} \quad \text{Eq. 22}$$

É necessário a utilização da mufla a 550° para assim provocar a ignição da fração orgânica e através da diferença encontrar o correspondente a estes sólidos voláteis [71].

Conforme o descrito no Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto, o valor máximo recomendado para os sólidos suspensos totais em águas com destino ao consumo humano é 25mg/L [8].

3.1.2 TURVAÇÃO

O parâmetro da turvação é expresso em unidades nefelométricas de turvação (NTU). Para medição deste parâmetro foi utilizado o método 2130 B do *Standard Methods* denominado de método nefelométrico. O procedimento deste método é iniciado pela preparação de uma suspensão com uma turvação conhecida, para este efeito é utilizado uma suspensão de formazina que representa 4000 NTU. Por conseguinte esta suspensão é diluída em nove soluções com uma turbidez compreendida entre 0 e 8 NTU. Assim através da leitura da absorvância destas é possível identificar uma linha tendência, a partir da qual é possível obter por interpolação os valores de turvação das amostras [71].

3.1.3 CLOROFILA A

A quantificação da concentração de biomassa como fitoplâncton foi alcançada através de um processo contido no *Standard Methods*, o método colorimétrico identificado como 10200 H. Este método é contido por duas fases onde na primeira existe o objetivo de extrair a os pigmentos. Na segunda fase é realizada a leitura da absorvância da extração dos pigmentos. Esta leitura é realizada a diferentes comprimentos de onda é necessário a correção dos valores obtidos pela Eq. 23 [71].

$$Abs_{\text{corrigida}} = Abs_{\text{lida}} - Abs_{750nm} \quad \text{Eq. 23}$$

Após a correção das absorvâncias obtidas facilmente se calcula a concentração de clorofila a e a sua quantidade de pigmentos por unidade de volume com as seguinte equações (Eq. 24 e Eq. 25).

$$Ca = 11,85 (Abs_{664}) - 1,54(Abs_{647}) - 0,08(Abs_{630}) \quad \text{Eq. 24}$$

$$Ca \left(\frac{mg}{m^3} \right) = \frac{Ca \times Volume \text{ do extracto } (L)}{Volume \text{ da amostra } (m^3)} \quad \text{Eq. 25}$$

3.1.4 ALCALINIDADE

O parâmetro da alcalinidade foi determinado por um método de titulação potenciométrico para águas de baixa alcalinidade. Este método reconhecido com o código 2320 B.4D pertencente ao *Standard Methods, método este que se trata de uma titulação*. Inicialmente o titulante é padronizado contra uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 0,05N. O titulante utilizado é o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o titulado a água do caso de estudo [71]. O valor da alcalinidade é obtido pela seguinte fórmula da Eq. 26:

$$Alcalinidade \text{ total} = \frac{(2B - C) \times N \times 50000}{V_{amostra}} \quad \text{Eq. 26}$$

B = Volume(ml) de titulante até ao primeiro registo de pH

C = Volume (ml) de titulante usado para diminuir o pH 0,3

N = Normalidade do titulante

3.1.5 ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA

A medição da absorção ultravioleta (UV) é um bom indicador da presença de constituintes orgânicos devido a estes absorverem radiação UV. O método utilizado para este procedimento é retirado do *Standard Methods* denominado de 5910 C. A amostra a analisar tem de ser filtrada sempre que apresentar sólidos em suspensão que vão interferir com a absorvância medida. Outro parâmetro condicionante deste método é o pH que deve-se encontrar dentro da gama de 4 a 10. Esta correção de pH quando necessário é realizada com hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl). A leitura é realizada a um comprimento de onda de 253,7 nm com a utilização de um espectrofotómetro [71]. Consoante o tipo de célula utilizado e alguma correção de pH realizado o valor medido é corrigido pela seguinte fórmula (Eq. 27) :

$$UV_{\lambda}^{pH} = \frac{\bar{A}}{b} \times D \quad \text{Eq. 27}$$

UV_{λ}^{pH} - absorvância UV em cm^{-1}

b – comprimento óptico da célula em cm

\bar{A} – absorvância medida

D – factor de diluição resultante do ajuste de pH e/ou diluição com água destilada

3.1.6 ALUMÍNIO E FERRO

As concentrações referentes ao alumínio e o ferro foram parâmetros analisados pelo laboratório da Luságua na sede da empresa Águas do Vouga, S.A. O método utilizado residual para o efeito foi o método de análise por espectrometria de absorção atómica em camara de grafite e para o ferro a espectrometria de absorção atómica de chama.

A conservação das amostras para posterior análise foi realizada com o volume de 100ml e a 4°C. Para sua preservação foi adicionado ácido nítrico concentrado.

3.1.7 DEMANDA DE CLORO

A demanda de cloro refere-se à dose de oxidante necessária para alcançar um determinado residual de oxidante a um tempo de contacto estabelecido, pH e temperatura. Para a realização da medição da demanda de cloro foi utilizado o método do *Standard Methods* 2350 B [71]. São utilizadas várias amostras de água bruta com concentrações crescentes de oxidante adicionado. O método utilizado para medição do residual de oxidante é o 4500 –Cl F presente no *Standard Methods* onde através de uma titulação se obtém o valor da concentração do residual de cloro. Para se chegar à demanda de cloro selecciona-se uma amostra que ao fim do tempo de contacto cumpra com os seguintes critérios:

- $R_s < D_s - 1.4 R_{min}$
- $R_s > R_{min}$
- A dose é mais similar à gama de dosagem espectável no campo

R_s - residual após tempo de contacto, mg/L

D_s - dose, mg/L

R_{min} – valor mínimo de medição pelo método utilizado, mg/L

Para cálculo da demanda de cloro foi utilizado a Eq. 28.

$$\text{Demanda de cloro, mg/L} = (D_s - R_s) - (D_B - R_B) \quad \text{Eq. 28}$$

R_B – residual do branco após o tempo de contacto

D_B – Dose no branco, mg/L

3.2 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO

3.2.1 JAR-TEST

Os ensaios de *jar-test* são um instrumento que representam uma mais-valia, para realizar ensaios de simulação ao nível de bancada, próximos das condições reais. Basicamente envolve a aproximação da simulação dos processos de coagulação, floculação e sedimentação que ocorrem á escala real numa estação de tratamento. Este ensaio pode ser utilizado com vários fins, como a avaliação do efeito de alteração das dosagens e pontos de aplicação de um determinado químico, escolha de um coagulante alternativo, implementação de estratégias alternativas como por exemplo a implementação do processo de pre-oxidação, variação de intensidade e tempo de mistura e a avaliação de parâmetros de qualidade de água. Assim o *jar-test* é uma ferramenta para estudo e otimização do processo de tratamento a efetuar [46].

Os ensaios de bancada foram divididos em quatro fases, a fase inicial onde foi testado o cloreto de ferro por si só para se encontrar o pH ótimo e dose ótima. Na segunda fase foram comparados os coagulantes com base de ferro e alumínio com a adição de hidróxido de cálcio para correção do pH, fase visível na Figura 3.1. Numa terceira fase foi aplicado em conjunto com o coagulante primário um coagulante adjuvante. Por último na quarta fase foi aplicado uma dosagem de cloro numa etapa de pré oxidação, antecedendo a fase de mistura rápida, processo visível na Figura 3.2.

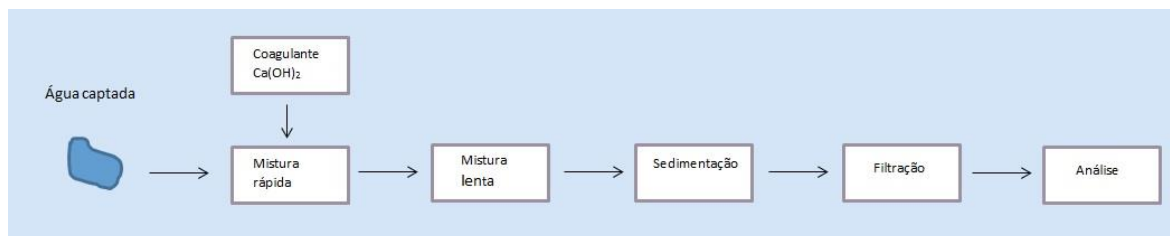


Figura 3.1 – Processo laboratorial esquemático para a comparação entre os coagulantes á base de alumínio e ferro.

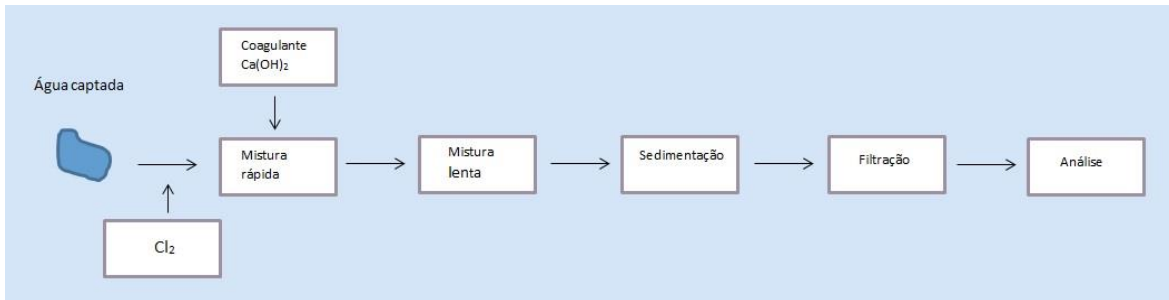


Figura 3.2 – Processo laboratorial esquemático para o processo laboratorial com incorporação de uma pré-oxidação.

Os ensaios laboratoriais foram iniciados pela caracterização da água bruta através dos parâmetros de SST, SSV, turvação, temperatura, condutividade, pH, absorção UV, alcalinidade, alumínio, ferro e clorofila *a*. A água bruta é colocada em jarros de 2L para que se possa iniciar os ensaios de *jar-test*. O procedimento é inicializado com uma mistura rápida, através de um agitador magnético na sua velocidade máxima, onde é realizada a adição do coagulante com a sua dose estipulada. A medição do pH é realizada em simultâneo para que assim o pH seja ajustado com uma suspensão de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), com a concentração de 5g/L. A fase de mistura rápida era compreendida no tempo de 2min. Após a fase de mistura rápida a amostra era sujeita a uma mistura lenta no aparelho *jar-test* durante 30 min, visível na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Aparelho de Jar-Test realizando a mistura lenta, com os coagulantes de sulfato de alumínio (três jarros da esquerda) e cloreto de ferro (três jarros da direita).

Após a fase de coagulação e de floculação surge a sedimentação onde os flocos formados têm a oportunidade de ficar em repouso e assim sedimentarem. Esta é compreendida em repouso durante 30min, fase visível na Figura 3.4.

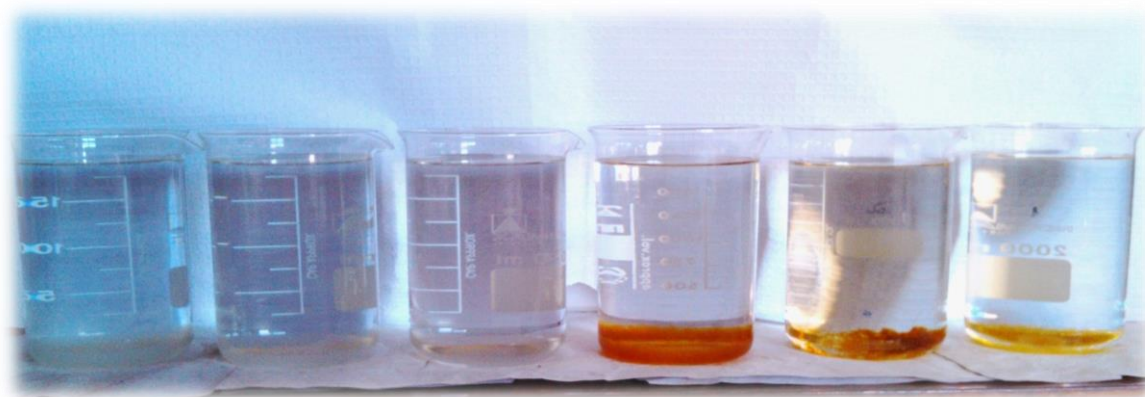


Figura 3.4 – Processo de sedimentação após a fase de coagulação e floculação com o sulfato de alumínio (três jarros da esquerda) e o cloreto de ferro (três jarros da direita).

Depois da fase de sedimentação dos flocos, o sobrenadante é recolhido através da técnica da utilização de um sifão, para assim não provocar qualquer interferência ou agitação dos flocos sedimentados. Esta técnica está representada na Figura 3.5, utilizando uma seringa e tubo de plástico, com a diferença de nível entre os dois jarros é possível a recolha do sobrenadante.



Figura 3.5 - Recolha do sobrenadante com a técnica de sifão.

Do sobrenadante foi recolhido uma amostra para determinação da turvação através da absorvância UV. O restante é filtrado através de um filtro de fibra de vidro com

porosidade de 0,45 μm e 47 mm de diâmetro. O filtro é removido após a filtração para assim possibilitar a determinação dos sólidos suspensos totais. O filtrado obtido a partir do sobrenadante permite a leitura UV para medição dos constituintes orgânicos e da turvação do filtrado. Ainda é feita a recolha de amostras para determinação das concentrações de ferro e alumínio. Após a recolha do sobrenadante é realizada a medição do volume de lamas produzidas em cada ensaio através da utilização de uma proveta graduada. O procedimento utilizado nos ensaios *jar-test* é visível no Anexo B.

Os dados recolhidos eram assim comparados com os parâmetros analisados da água recolhida no rio, para assim compreender qual o ensaio com melhor eficiência.

3.2.1.1 ENSAIOS COM O CLORETO DE FERRO

Os ensaios de *jar-test* foram iniciados com o cloreto de ferro, com o objetivo de determinar a dosagem ótima e um pH ótimo para este. Em conjunto com a adição deste coagulante foi ainda adicionado uma solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para ajustar os valores de pH aos pretendidos. Devido à água bruta ter um valor baixo de alcalinidade e a tendência dos coagulantes metálicos reduzirem o pH, o recurso à utilização de hidróxido de cálcio foi necessário para o ajuste do pH.

Após ter sido identificado a dose ótima e o pH ótimo de cloreto de ferro, foi avaliado a comparação deste com a dose ótima de sulfato de alumínio anteriormente identificada (Alves, 2012). Estes ensaios de comparação foram realizados em jarros contendo 2L de amostra da água do rio. Foram realizados dois ensaios de comparação, o primeiro ensaio com água recolhida do rio na ausência de chuva na época de seca, a meio do mês de setembro de 2013. O segundo ensaio foi realizado no início do mês de outubro com o início das primeiras chuvas.

3.2.1.2 ENSAIOS COMPARATIVOS ENTRE O FERRO E ALUMÍNIO

Os ensaios de comparação entre os coagulantes a base de ferro e alumínio serviram para verificar qual a diferença entre estes dois coagulantes, quando analisados em simultâneo com as mesmas condições experimentais e com a mesma amostra de água bruta. O procedimento experimental seguiu o mesmo processo já referido anteriormente, o pH foi corrigido com a solução de hidróxido de cálcio e foi realizado a análise de todos os parâmetros para posterior comparação.

A escolha das doses aplicadas nos ensaios foi na tentativa de que a remoção fosse equivalente para os dois coagulantes. Normalmente é requerido uma menor dose de

cloreto de ferro do que de sulfato de alumínio. Na Tabela 3.1 é possível comparar as doses equivalentes para ambos os coagulantes. Como demonstrado na tabela é visível um menor requerimento de cloreto de ferro em comparação com o sulfato de alumínio.

Tabela 3.1 – Doses equivalentes para o sulfato de alumínio e cloreto de ferro [25].

Sulfato de alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (mg/L)	Cloreto de ferro $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mg/L)
11,2	9,1
22	18
34	27

Para a água do rio Vouga utilizada nos ensaios foi possível verificar que na aplicação de baixas doses de cloreto de ferro havia um déficit na formação de flocos e ainda quanto menor fosse a presença de partículas na água bruta pior seria o efeito da sua aplicação. Isto ao contrario do que visualizado para o sulfato de alumínio. Para o sulfato de alumínio foram utilizados as três dosagens de 5, 10 e 18 mg Al^{3+} /L, onde tínhamos a dose ótima (10 mg/L) encontrada em ensaios anteriores realizados por Alves (2012). Esta foi utilizada como uma dose intermedia, juntamente utilizou-se uma dose mínima e uma dose elevada para ser possível visualizar quais as diferenças entre si. Para o cloreto de ferro as doses selecionadas foram as de 6, 10 e 18 mg Fe^{3+} /L. Foi visível que o cloreto de ferro a baixas doses não produzia qualquer benefício por isso ser desadequado aplicar uma dose inferior aos 5 mg/l aplicados no sulfato de alumínio. A escolha das doses de 10 e 18 mg Fe^{3+} /L foi devido a existir uma certa semelhança de remoção nestas duas doses para ambos os coagulantes, apesar do sulfato de alumínio apresentar maioritariamente resultados com ligeiras melhorias.

Os ensaios de jar-test foram realizados em jarros contendo 2L de água bruta. Foram realizados três ensaios de comparação, o primeiro ensaio com água recolhida do rio no mês de outubro no início das primeiras chuvas. O segundo ensaio realizado numa época de ausência de chuva, no mês de novembro, no denominado verão de São Martinho. Por fim realizou-se um terceiro ensaio em janeiro, após a existência de chuva torrencial que aumentou bastante a turvação da água.

3.2.1.3 ENSAIO COM COAGULANTE ADJUVANTE

A combinação de um coagulante primário, o sulfato de alumínio ou o cloreto de ferro, com um coagulante secundário foi testado para assim se poder realizar o estudo da sua influência numa eventual redução na dosagem do coagulante principal. Como

coagulantes adjuvantes foram utilizados três coagulantes orgânicos o Magnafloc LT31, Magnafloc LT32, Magnafloc LT38. Foi utilizada uma dose baixa de cada um dos coagulantes orgânicos em combinação com uma dose mínima de cada um dos coagulantes primários.

O processo experimental seguiu todos os procedimentos referidos anteriormente, apenas adicionando o coagulante secundário no fim da fase de mistura rápida e deixando a sua mistura por mais 30 segundos. Após a adição do coagulante secundário não é necessário o acerto do pH devido a não provocar nenhuma alteração. Para verificar a influência da adição dos coagulantes secundários um dos jarros do ensaio foi mantido apenas com a adição do coagulante primário.

3.2.1.4 ENSAIO COM PRÉ-OXIDAÇÃO

A pré-oxidação com cloro foi testada para ver qual a sua influência neste processo de tratamento. Anteriormente ao ensaio de jar-test é necessário conhecer a demanda de cloro consumida em reações com vários componentes presentes na água como substâncias orgânicas e inorgânicas. Quando esta demanda for satisfeita as reações terminam e o cloro adicional define-se como residual. A dose de cloro adicionada é então o somatório da demanda de cloro e do cloro residual. Para determinação da demanda de cloro foi utilizado o método 2350 B presente no *Standard Methods*, onde a amostra de água do rio é dividida em subamostras de 100mL e a cada uma é adicionada uma dose de oxidante. As amostras são doseadas numa serie crescente e após um tempo de contacto apropriado e a medição do oxidante residual, pH e temperatura é possível a determinação da demanda de cloro. O método utilizado para a determinação da concentração de cloro foi o método titulométrico com sulfato ferroso amoniacal (FAS) e como indicador utilizado o DPD. Este método está presente no *Standard Methods* com a referência 4500-Cl F [71]. Através deste método é medido o cloro total presente na amostra possibilitando encontrar qual a concentração de demanda de cloro necessário para determinada amostra de água. No Anexo C está apresentado os valores obtidos dos ensaios da demanda de cloro para a água do rio recolhida no dia 14/05/2014.

Toda a água destilada utilizada no processo tem de ser isenta de substâncias redutoras e oxidantes, para isso a sua qualidade tem de ser sempre controlada. A solução de cloro utilizada no ensaio foi a recolhida na ETA do Carvoeiro, água clorada produzida a partir da injeção cloro gasoso. A recolha da água clorada foi efetuada num frasco de vidro escuro, revestido com papel de alumínio e bem vedado para proteger da luz solar e assim evitar a diminuição da sua concentração. Antes de cada ensaio é necessário medir

a concentração da solução de cloro, devido a esta não ser constante. A sua padronização foi realizada por titulação com FAS concentrado. Também foi necessário averiguar o título do FAS através da titulação com dicromato de potássio. Nos ensaios da demanda de cloro o FAS foi diluído 10x para que fosse mais fácil a titulação. A adição de cloro foi efetuada antes da fase de mistura rápida com a adição do coagulante, onde as condições dos ensaios foram variadas

Após a realização da pré-oxidação com o cloro os ensaios seguem os mesmos procedimentos anteriores com a adição do coagulante e ajuste do pH com consequente mistura lenta e sedimentação para posteriormente se realizar a análise do sobrenadante. Com os resultados obtidos será possível a comparação para verificar a influência da integração deste procedimento no processo de tratamento.

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO RIO

Na Tabela 4.1 encontram-se os valores dos parâmetros de caracterização por cada data de amostragem realizada.

Tabela 4.1 – Parâmetros analisados nas diferentes campanhas de amostragem de água do rio Vouga.

Amostra	Data (dia/mês/ano)	Alumínio ($\mu\text{gAl/L}$)	Ferro ($\mu\text{gAl/L}$)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	UV (cm^{-1})	Turvação (NTU)	Alcalinidade (mgCaCO_3/L)	Clorofila (mg/m^3)
1	18/09/2013	-	-	6,13	1,56	0,065	7,87	20,67	6,94
2	03/10/2013	-	-	8,02	2,84	0,130	17,66	10,00	4,55
3	14/10/2013	-	-	2,33	0,67	0,050	7,76	14,67	2,14
4	7/10/2013	59	60	3,60	2,20	0,091	10,72	11,33	2,26
5	9/11/2013	25	<40	1,45	0,60	0,047	6,08	9	0,44
6	23/01/2014	44	<40	5,41	0,54	0,098	13,14	4,67	0,22
7	12/02/2014	45	<40	12,53	3,48	0,066	18,82	4	0,53
8	14/05/2014	35	64	7,75	2,3	0,058	8,19	8	4,36

Nos três primeiros ensaios não foi preservada nenhuma amostra de água bruta para determinação da concentração de alumínio e ferro, devido a nestes ensaios não ser determinado o residual.

Foi nas condições representadas que cada ensaio foi realizado, sempre na expectativa de que as condições climáticas proporcionassem as melhores condições para que as amostragens fossem realizadas.

A água recolhida genericamente apresenta uma baixa alcalinidade, o que torna necessário com a adição de um coagulante como os sais de ferro e de alumínio uma adicional fonte de alcalinidade para que o pH não baixe fora dos parâmetros desejados.

A aplicação de um coagulante na fase de tratamento, neste caso só se torna viável na presença de SST notáveis. Estas condições são principalmente atingíveis em condições meteorológicas de precipitação, existindo assim o aumento de partículas na água do rio. Por sua vez a aplicação do processo de pré-oxidação torna-se interessante em condições

meteorológicas na ausência de chuva. Uma maior concentração de matéria orgânica e com a proliferação de algas, assim nestas condições a eficácia deste processo poderá ser mais facilmente verificado. Na Figura 4.1 encontra-se representada a precipitação diária ao longo do período dos ensaios, dados cedidos pelo Grupo de Meteorologia e Climatologia da Universidade de Aveiro.

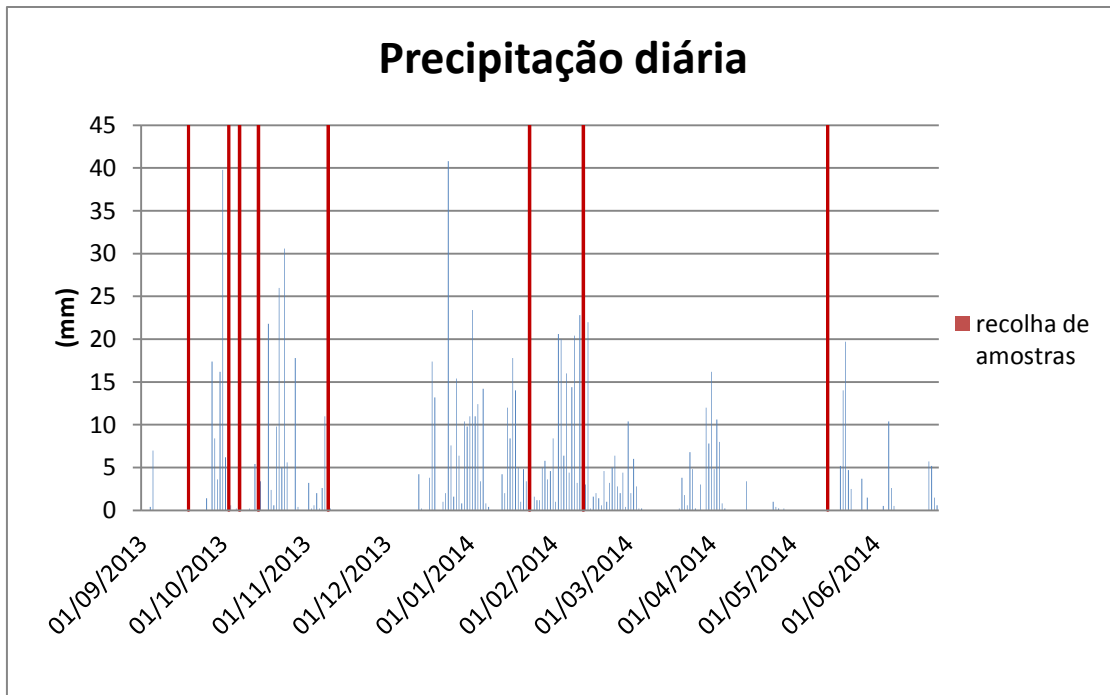


Figura 4.1 – Representação gráfica da precipitação diária entre setembro de 2013 e maio de 2014. Datas das recolhas de amostras representadas no gráfico a vermelho.

A amostra que apresentou um valor mais elevado de SST foi a de 12 de fevereiro com 12,53 mg/L, isto resultante de um longo período de precipitação previamente à recolha. Esta amostra foi utilizada na aplicação de um coagulante adjuvante em ambos os ensaios de coagulação e floculação com o sulfato de alumínio e cloreto de ferro. A amostra onde foi verificado um menor teor de SST foi na data de 11 de novembro após o período de chuvas intensas do mês de outubro. O valor foi apenas de 1,45 mg/L, uma água com baixa percentagem de partículas reduz a taxa de contacto entre elas e limita o processo de agregação.

4.2 ENSAIOS COM OS COAGULANTES

Nos ensaios laboratoriais foram testados os dois coagulantes o sulfato de alumínio e o cloreto de ferro em simultâneo, mas inicialmente foi preciso encontrar a dose ótima e pH ótimo para a coagulação com o cloreto de ferro.

4.2.1 CLORETO DE FERRO

Uma solução de cloreto de ferro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi preparada com uma concentração de $2500\text{mg Fe}^{3+}/\text{L}$. Com este coagulante decorreu o primeiro ensaio de jar-test com o intuito de encontrar uma gama de referência. Foram utilizados jarros com volume de 1L e o pH ajustado com uma solução de hidróxido de cálcio, o ensaio foi realizado com os seguintes critérios representados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Dosagens de cloreto de ferro com pH 7 para encontro da gama referência de coagulante.

Jarro nº	1	2	3	4	5	6
pH	7	7	7	7	7	7
dose mg/L	2,5	5	10	15	20	30

Após a realização deste ensaio foi possível observar uma gama onde seria expectável encontrar uma dose ótima. Essa gama estava compreendida entre a dosagem de 2,5 e 10, apesar das dosagens superiores apresentarem um maior volume de lamas o clarificado das dosagens de 5,10,15,20 e 30 apresentavam visualmente o mesmo nível de transparência.

Após a seleção desta gama de referência, realizou-se um primeiro ensaio de caracterização da coagulação com cloreto de ferro, utilizando jarros contendo 2L de água bruta, a variação das dosagens é apresentada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Dosagens de cloreto de ferro (mg/L) a pH 7 no primeiro ensaio de caracterização de coagulação com o cloreto de ferro.

Jarro nº	1	2	3	4
pH	7	7	7	7
dose mg/L	2	4	6	8

A amostra recolhida para este ensaio encontrava-se numa situação de uma baixo caudal no rio devido à ausência de chuva e com uma tonalidade esverdeada devido a concentração de microalgas, comprovada pelo valor obtido no parâmetro da clorofila *a*. Para as dosagens da Tabela 4.3 foram obtidos os seguintes resultados visíveis na Figura 4.2, resultante da análise do sobrenadante recolhido após a fase de sedimentação.

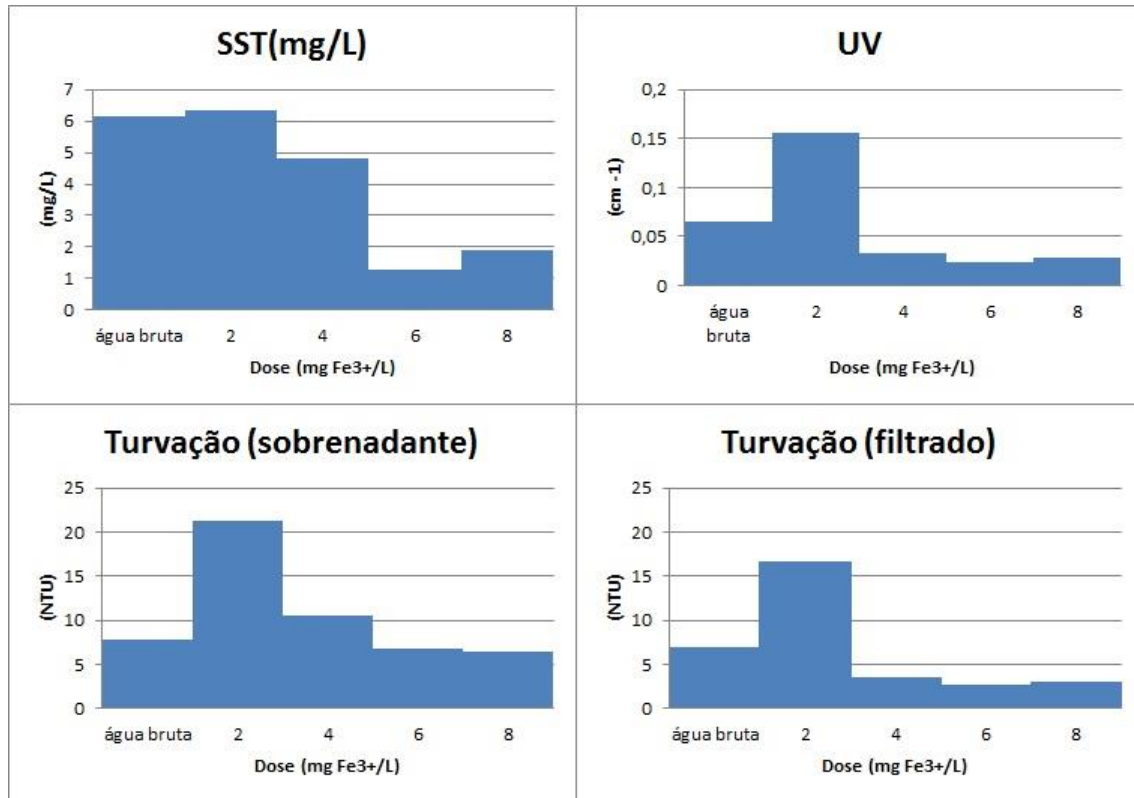


Figura 4.2 – Representação dos gráficos com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes do ensaio de *jar-test* com o cloreto de ferro nas doses de 2, 4, 6, 8 mg Fe³⁺/L a pH 7. Ensaio realizado com amostra recolhida em 18/09/2013.

Nestas condições da amostra da água do rio a dose ótima é de 6 mg Fe/L a um pH de 7, inicialmente utilizado. A esta dose, para os parâmetros de SST e UV apresentam melhores resultados do que as outras dosagens. No que diz respeito à turvação do sobrenadante é ligeiramente ultrapassado pela dosagem de 8 mg Fe/L.

O segundo ensaio de caracterização do cloreto de ferro foi testado em condições diferentes, foi realizado após as primeiras chuvas de outubro de 2013 com as condições da Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Dosagens de cloreto de ferro (mg/L) a pH 7 no segundo ensaio de caracterização de coagulação com o cloreto de ferro

Jarro nº	1	2	3
pH	7	7	7
dose mg/L	6	10	14

Os valores obtidos para os ensaios de determinação de uma dose ótima nestas condições iniciais são visíveis na Figura 4.3.

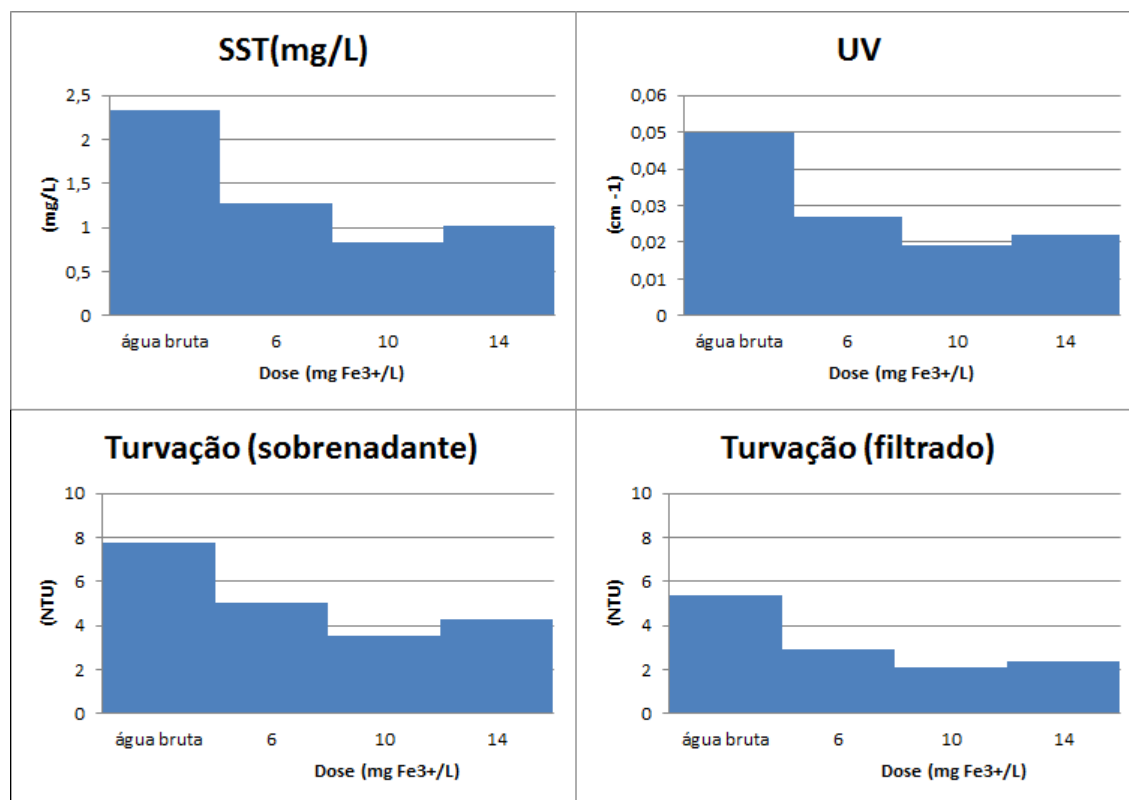


Figura 4.3 - Representação dos gráficos com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes do ensaio de *jar-test* com o cloreto de ferro nas doses de 6, 10 e 14 mg Fe³⁺/L a pH 7. Ensaio realizado com amostra recolhida em 14/10/2013.

A dose ótima nestas condições foi de 10 mg Fe/L, o passo seguinte foi a variação do pH utilizando esta mesma dose. Para a determinação do pH ótimo para o cloreto ferro foi utilizada a mesma amostra que a anterior. As condições utilizadas no ensaio estão demonstradas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Dosagem de cloreto de ferro de 10 mgFe/L com a variação de pH entre 6, 7 e 8 na determinação do pH ótimo.

Dose (mg/L)	10	10	10
pH	6	7	8

Com a variação do pH entre 6 e 8 e mantendo-se a dose de coagulante constante, foi possível obter o pH ótimo para o cloreto de ferro. Na Figura 4.4 é possível a comparação dos resultados obtidos no ensaio.

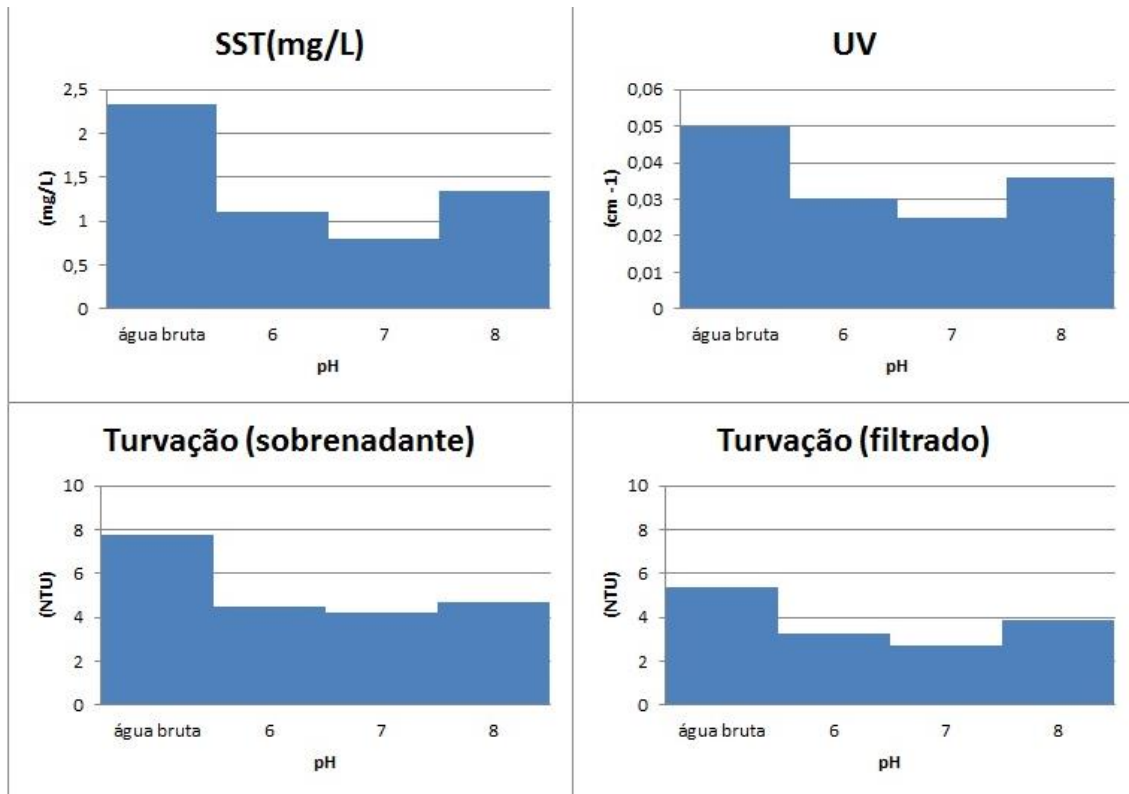


Figura 4.4 - Representação dos gráficos com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes do ensaio de *jar-test* com o cloreto de ferro na dose de 10 mg Fe³⁺/L, variando o pH entre 6, 7 e 8. Ensaio realizado com amostra recolhida em 14/10/2013.

É visível que a pH 7 os resultados obtidos foram melhores em comparação com os a 6 e 8. Devido à dificuldade do acerto do pH a exatamente 7, o valor mais favorável é o pH 6, posto isto o acerto do pH será feito sempre tendencialmente ao valor de 7 ou ligeiramente inferior.

Após a identificação o pH ótimo de 7, a dosagem ótima para condições com a presença de SST mais elevados, após um período de chuva também foi testado. Os resultados obtidos encontram-se visíveis na Figura 4.5.

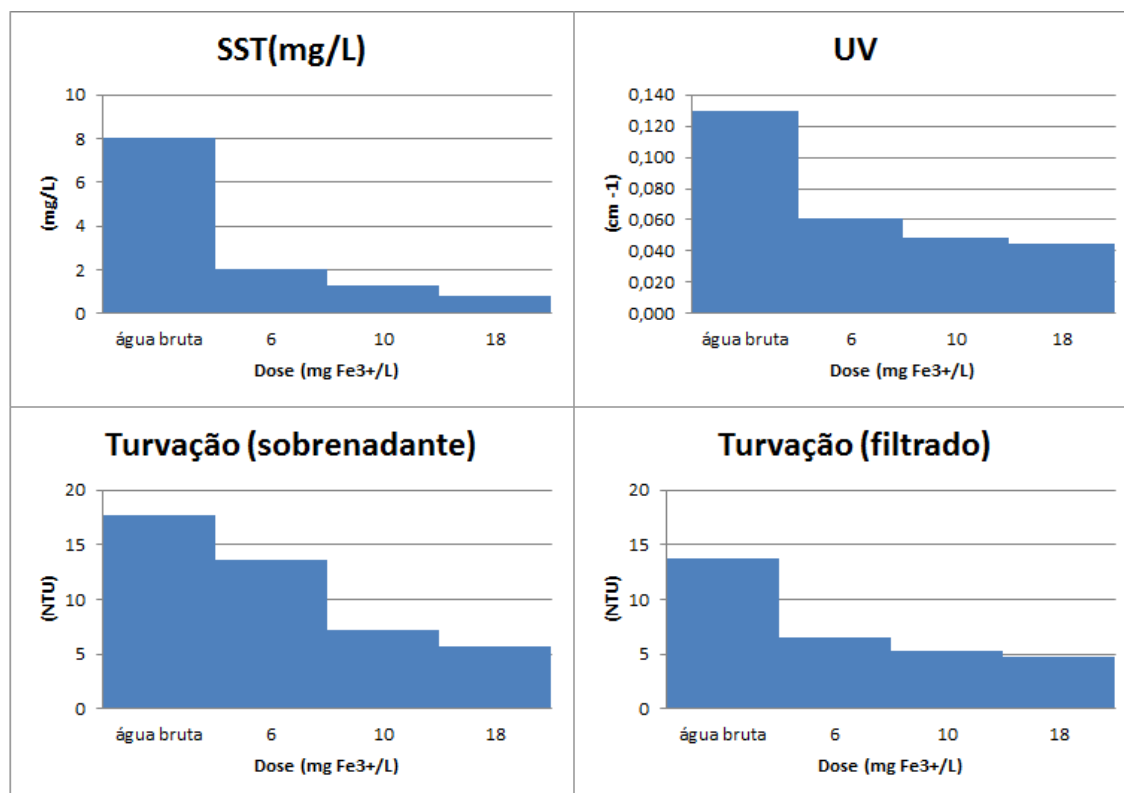


Figura 4.5 – Representação dos gráficos com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes do ensaio de *jar-test* com o cloreto de ferro nas doses de 6, 10 e 18 mg Fe³⁺/L a pH 7. Ensaio realizado com amostra recolhida em 3/10/2013.

Nas condições apresentadas pela amostra após a chuva verificada nesta data e o aumento da presença de partículas, as dosagens de 10 mg Fe/L e de 18 mg Fe/L apresentam uma melhor performance. Na Tabela 4.6 é possível verificar a percentagem de remoção para estas duas dosagens.

Tabela 4.6 – Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio de *jar-test* com o cloreto de ferro.

	Dose	Remoção %		
		SST	UV	Turvação
Fe	18	90,2	65,4	67,3
	10	84,3	62,3	59

A dose de 18 mg Fe/L apresenta uma remoção superior à de 10 mg Fe/L, quando tido em conta a diferença da dosagem aplicada. Nos dois casos não há o cumprimento do valor paramétrico para a turbidez, presente no Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto. O valor máximo recomendado de 0,4 NTU não é atingido em nenhuma das dosagens, isto sem a aplicação de nenhum processo de filtração. Neste caso nem o valor máximo

admissível de 4 NTU do presente Decreto-Lei é atingido. Determinou-se a dose ótima de 10 mg Fe/L neste caso, isto devido à diferença entre o sobrenadante a olho nu não apresentar qualquer diferença, não existir uma diferença significativa entre a remoção e a diferença de coagulante aplicado. Com esta dose será aplicado uma menor quantidade de coagulante e será produzido um menor volume de lamas.

4.2.2 SULFATO DE ALUMÍNIO

Segundo os ensaios realizados anteriormente por *Alves (2012)*, foi obtido a dosagem ótima de 9,8 mg Al/L e um pH ótimo de 7. Devido à dificuldade do acerto do pH a exatamente 7, o valor mais favorável é o pH 8, posto isto o acerto do pH será feito sempre tendencialmente ao valor de 7 ou ligeiramente superior.

4.2.3 COMPARAÇÃO DO SULFATO DE ALUMÍNIO COM O CLORETO DE FERRO

Os ensaios de comparação entre o sulfato de alumínio e o cloreto de ferro foram efetuados tendo em conta os mesmos procedimentos e com a utilização da mesma amostra de água do rio. Assim as condições de teste foram as mais próximas possíveis para que fosse possível efetuar uma comparação.

A água bruta foi analisada para assim ser possível a comparação com os parâmetros obtidos após os ensaios com os coagulantes. A caracterização da água bruta para os três ensaios é apresentada na Tabela 4.7. Os três ensaios ocorreram em condições climáticas e estado do rio diferentes. Assim consegue-se obter resultados para condições distintas reforçando assim a comparação entre os dois coagulantes.

Tabela 4.7 – Caracterização da água bruta utilizados nos três ensaios de comparação entre o cloreto de ferro e o sulfato de alumínio para os parametros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação (NTU)

Parâmetros água bruta				
	Data	SST (mg/L)	UV (cm ⁻¹)	Turvação (NTU)
Ensaio 1	07/10/2013	3,60	0,091	10,72
Ensaio 2	09/11/2013	1,45	0,047	6,08
Ensaio 3	23/01/2014	5.41	0.098	13.14

A primeira comparação realizada no ensaio 1 permite visualizar uma menor eficácia do cloreto de ferro a dosagens inferiores. O ensaio foi realizado após as primeiras chuvas depois de um período de ausência. Os sobrenadantes finais dos ensaios apresentam a olho nu o mesmo grau de clarificação, obstante o ensaio com cloreto de ferro com a dosagem de 6 mg/L. Com esta dosagem o cloreto de ferro apresenta alguma dificuldade

na sedimentação de alguns pequenos flocos. Caso verificado na diferença entre a turvação do sobrenadante e do filtrado na Figura 4.6. Na presente figura são visíveis os resultados obtidos após os ensaios de coagulação para os parâmetros de SST, absorção UV e turvação em comparação com os parâmetros da água bruta.

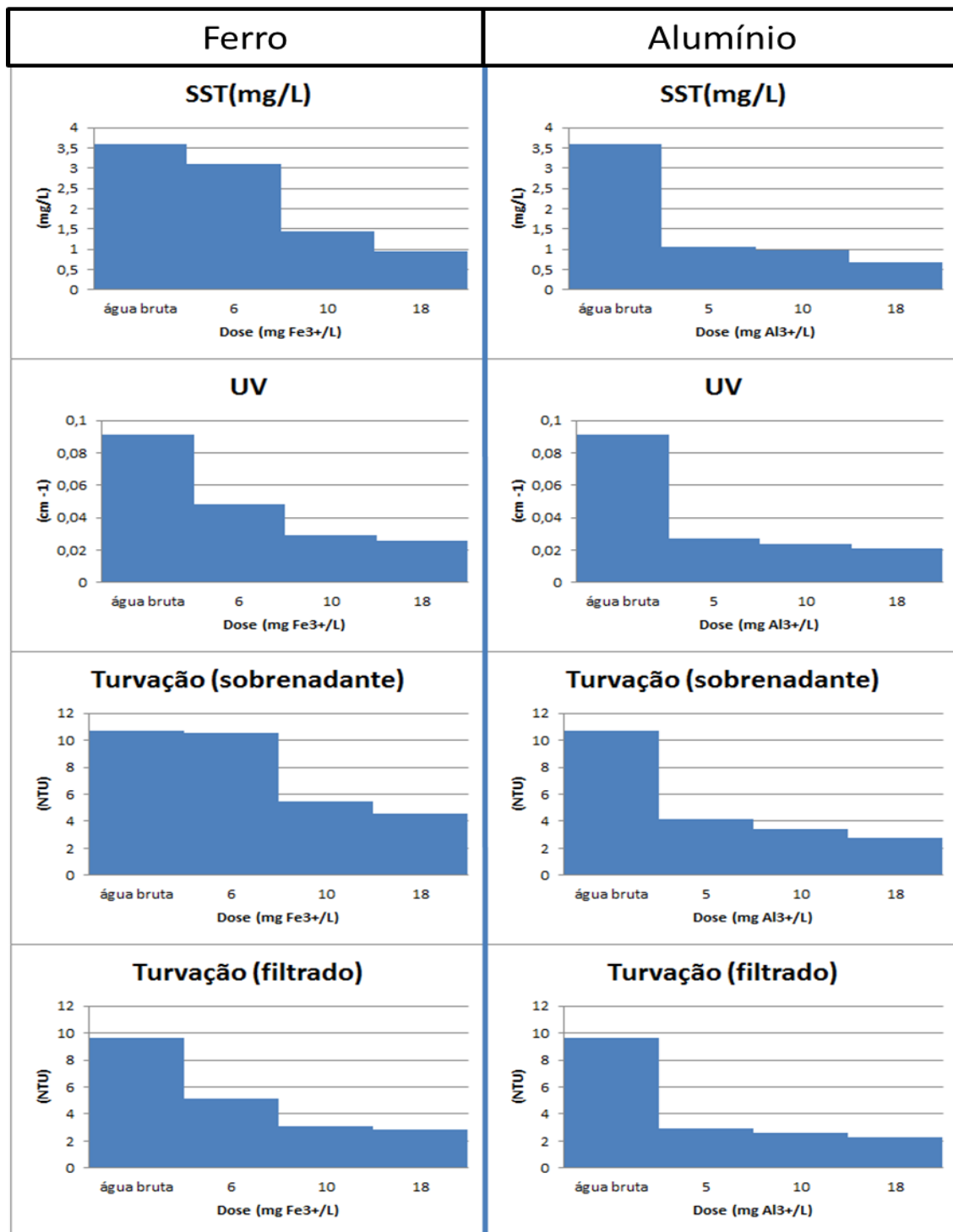


Figura 4.6 - Representação dos gráficos do ensaio 1 com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante e do filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e

dos sobrenadantes do ensaio de *jar-test* com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio a pH 7. Ensaio realizado com amostra recolhida em 7/10/2013.

Na Tabela 4.8 é possível visualizar os valores de remoção das duas melhores doses de cada coagulante. Com a análise dos resultados de remoção e dos gráficos é possível verificar que o sulfato de alumínio apresenta uma melhor remoção do que o cloreto de ferro.

Tabela 4.8 - Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio 1 de *jar-test* com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio.

	Dose	Remoção %		
		SST	UV	Turvação
Fe	10	60,0	68,1	49,2
	18	73,6	71,4	57,0
Al	10	72,8	73,6	68,1
	18	81,1	76,9	74,5

Na Tabela 4.9 é possível verificar o volume de lamas geradas após o processo de sedimentação. O sulfato de alumínio produz um volume de lamas muito superior à do cloreto de ferro principalmente nas doses mais altas.

Tabela 4.9 – Volume de lamas geradas no ensaio 1 pelos coagulantes de cloreto de ferro e sulfato de alumínio.

dose (mg/L)	Volume de lamas (mL)		
	Cloreto de ferro	dose (mg/L)	Sulfato de alumínio
6	20	5	30
10	25	10	55
18	35	18	80

Realizou-se um segundo ensaio de comparação entre os dois coagulantes com diferentes condições de água bruta. A recolha da amostra ocorreu num período de ausência de precipitação ao contrário do primeiro ensaio de comparação. Após a realização dos ensaios de coagulação, os sobrenadantes apresentavam o mesmo grau de clarificação a olho nu. Na Figura 4.7 são visíveis os resultados obtidos após os ensaios de coagulação para os parâmetros de turbidez, absorção UV e SST.

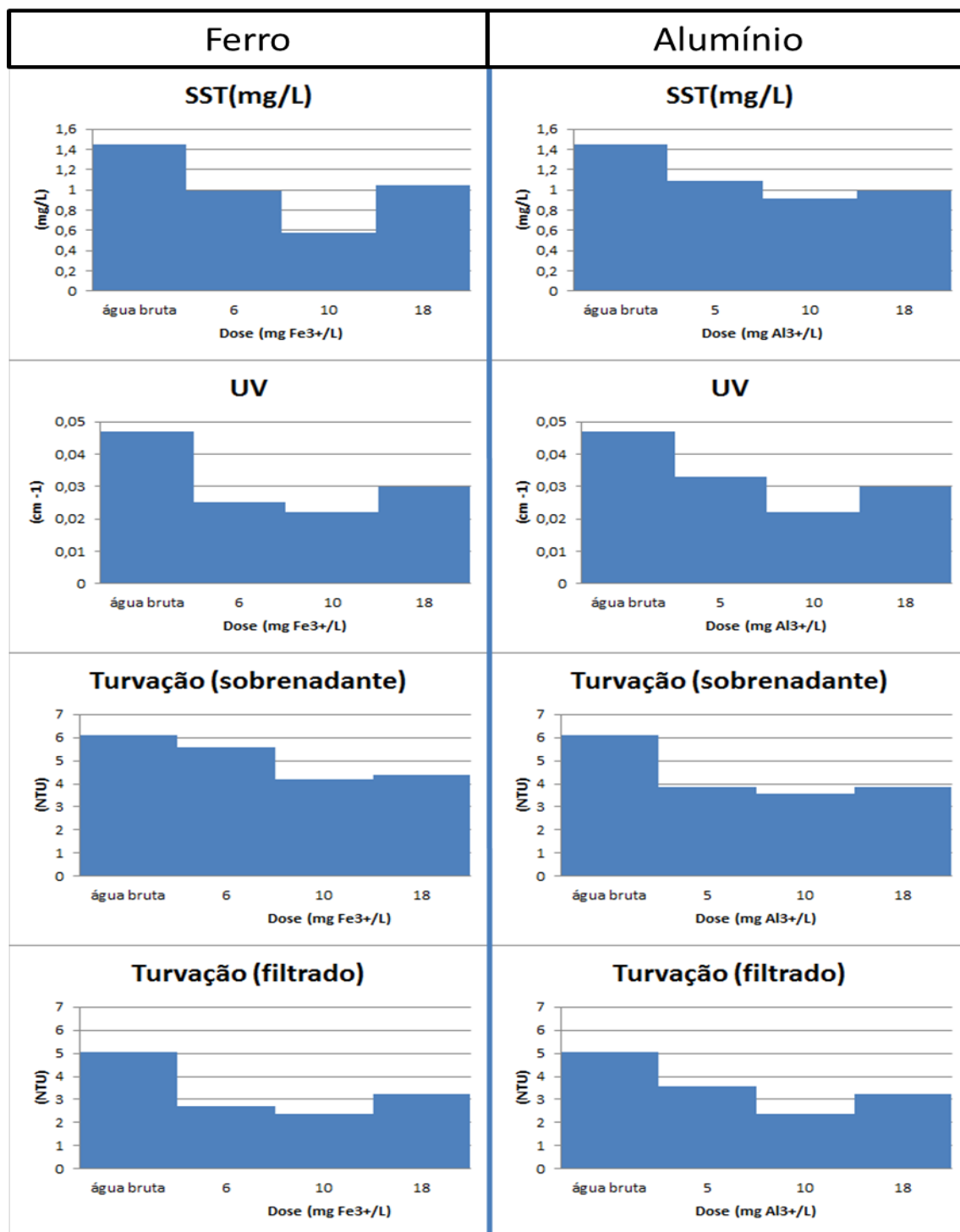


Figura 4.7 – Representação dos gráficos do ensaio 2 com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes do ensaio de *jar-test* com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio a pH 7. Ensaio realizado com amostra recolhida em 9/11/2013.

Na turvação do sobrenadante onde foi aplicado o sulfato de alumínio, ai já se verifica o cumprimento dos 4 NTU ao contrário do cloreto de ferro. Na Tabela 4.10 é possível visualizar os valores de remoção para cada parâmetro das duas melhores doses de cada

coagulante. Com a análise dos resultados de remoção e dos gráficos é possível verificar que ambos os coagulantes apresentam uma baixa percentagem de remoção, isto derivado à já existente baixa presença de partículas da água bruta.

Tabela 4.10 - Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio 2 de jar-test com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio.

	Dose	Remoção %		
		SST	UV	Turvação
Fe	10	60,0	53,2	31,1
	18	27,6	36,2	27,6
Al	10	37,2	53,2	41,4
	18	31,7	36,2	36,3

Em relação ao volume de lamas geradas os valores são apresentados na Tabela 4.11. O volume de lamas é muito semelhante ao primeiro ensaio, onde o sulfato de alumínio apresenta uma maior produção.

Tabela 4.11 - Volume de lamas geradas no ensaio 2 pelos coagulantes de cloreto de ferro e sulfato de alumínio.

Volume de lamas (mL)			
dose (mg/L)	Cloreto de ferro	dose (mg/L)	Sulfato de alumínio
6	20	5	30
10	25	10	50
18	30	18	70

O terceiro ensaio realizou-se para assim comparar mais eficazmente os coagulantes. A recolha surge numa altura de chuva intensa que provocou um aumento na turvação da água, tornando assim viável um novo ensaio. Na Figura 4.8 é visível a comparação dos dois coagulantes.

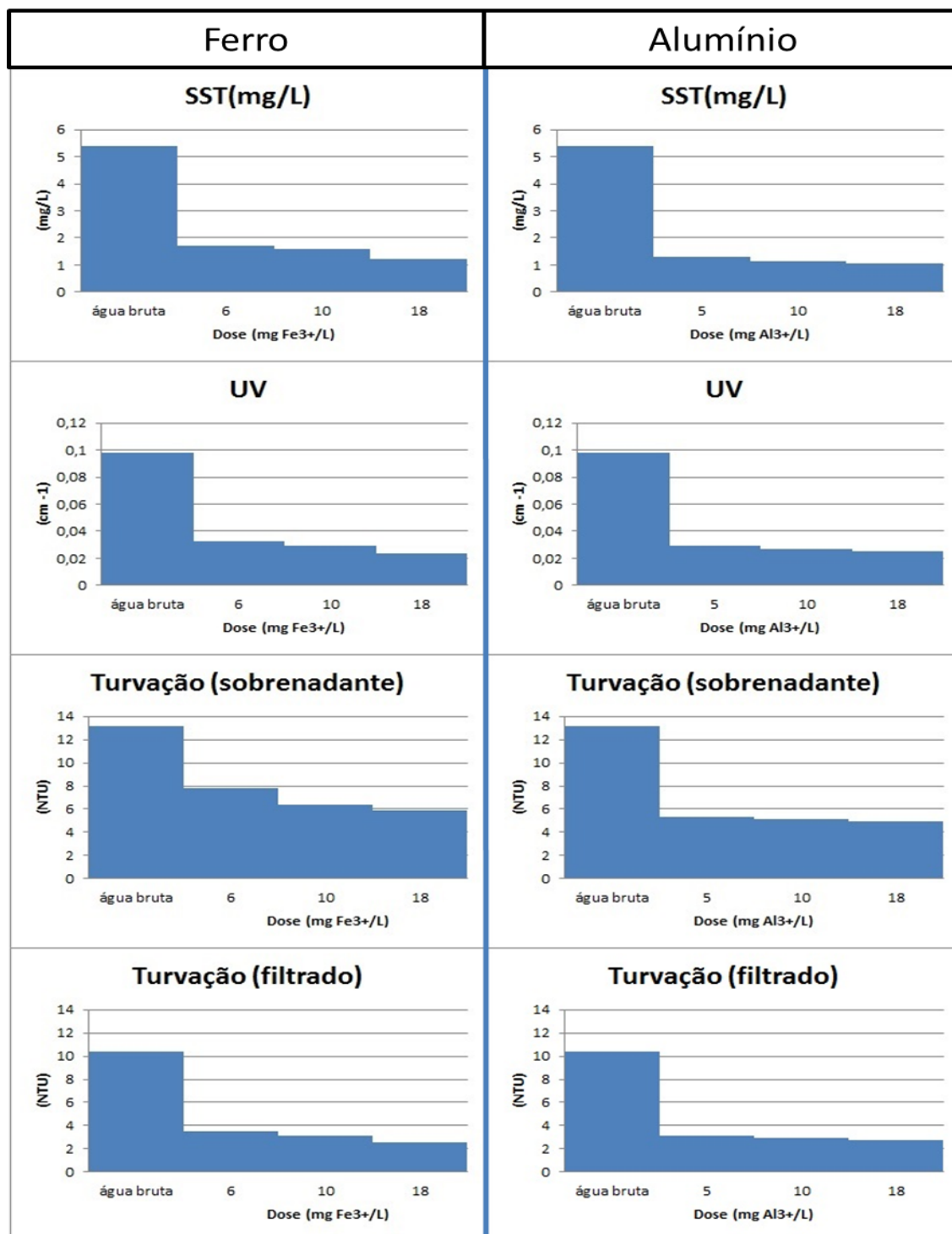


Figura 4.8 - Representação dos gráficos do ensaio 3 com os três parâmetros de SST(mg/L), UV(cm-1) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes dos ensaios de jar-test com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio a pH 7. Ensaio realizado com amostra recolhida em 23/01/2014.

Com a filtração do sobrenadante nos dois casos foi possível se atingir o VMA para a turvação. Na Tabela 4.12 é possível visualizar os valores de remoção para cada parâmetro das duas melhores doses de cada coagulante. Com a análise dos resultados

de remoção e dos gráficos é possível verificar que o sulfato de alumínio continua com valores de remoção ligeiramente superiores ao do cloreto ferro. O cloreto de ferro apenas na sua dosagem mais alta apresenta um valor de remoção de UV ligeiramente superior.

Tabela 4.12 - Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio 3 de jar-test com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio.

	Dose	Remoção %		
		SST	UV	Turvação
Fe	10	71,0	70,4	51,3
	18	77,4	75,5	55,3
Al	10	78,7	72,4	60,9
	18	80,6	74,5	62,5

Em relação ao volume de lamas geradas os valores são apresentados na Tabela 4.13. O volume de lamas é muito semelhante aos restantes ensaios, onde o sulfato de alumínio apresenta uma maior produção.

Tabela 4.13 - Volume de lamas geradas no ensaio 3 pelos coagulantes de cloreto de ferro e sulfato de alumínio.

dose (mg/L)	Volume de lamas (mL)		
	Cloreto de ferro	dose (mg/L)	Sulfato de alumínio
6	20	5	30
10	25	10	55
18	35	18	90

Na figura 4.9 é feita a comparação do primeiro ensaio com o terceiro. No caso do cloreto de ferro apresentou uma menor remoção nas concentrações mais baixas no primeiro ensaio em relação ao terceiro. Nos dois ensaios conseguiu praticamente os mesmos níveis de remoção para as doses de 10 e 18 mg Fe/L. No caso sulfato de alumínio, nos dois ensaios para os parâmetros de SST e UV o mesmo nível de remoção foi atingido praticamente para as três doses. Para o parâmetro da turvação no ensaio 1 conseguiu se obter valores ligeiramente melhores nas três doses.

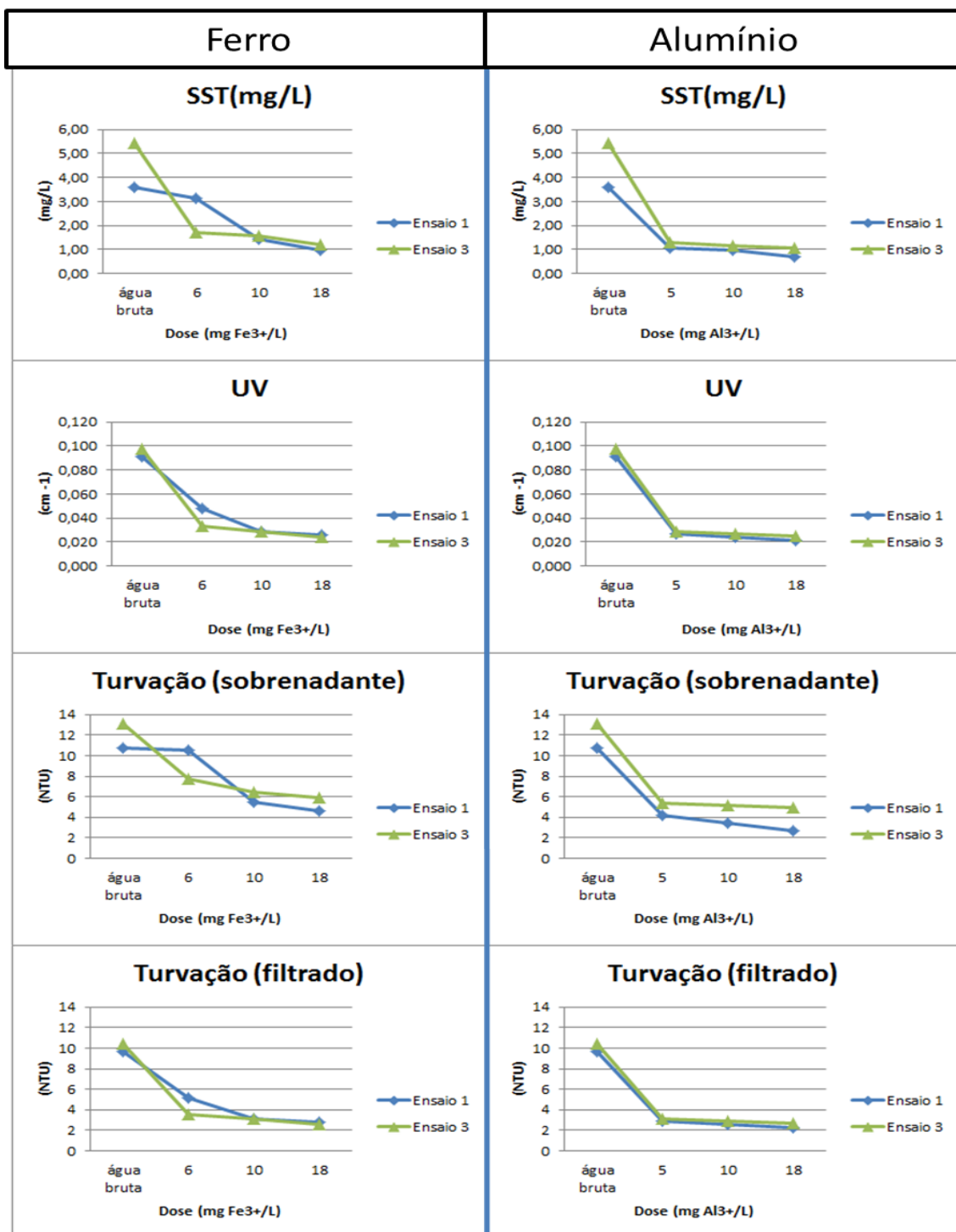


Figura 4.9 - Representação dos gráficos de comparação entre o ensaio 2 e 3 com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm-1) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes dos ensaios de jar-test com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio a pH 7.

Nestes primeiros ensaios de comparação foi visível uma ligeira eficácia na atuação do sulfato e alumínio relativamente à utilização do cloreto de ferro. Ao nível da produção de

lamas o cloreto de ferro tem uma boa vantagem sobre o sulfato de alumínio como verificado anteriormente nas tabelas 4.9, 4.11 e 4.13.

4.2.4 COAGULANTE ADJUVANTE

Para avaliar a influência da combinação de um coagulante adjuvante com um coagulante primário foi utilizado o Magnafloc LT31, o Magnafloc LT32 e o Magnafloc LT38 como coagulantes adjuvantes em combinação com o sulfato de alumínio e o cloreto de ferro. Cada coagulante adjuvante foi diluído mil vezes para assim se adicionar uma dose de 1mg/L em cada jarro. Para o coagulante primário foi utilizada uma dosagem mínima, para o sulfato de alumínio 5mg/L e para o cloreto de ferro 6mg/L. Na Tabela 4.14 é visível a distribuição das dosagens em cada jarro do ensaio realizado. Para possível verificação da eficiência de cada adjuvante foi efetuado um ensaio apenas com as dosagens de sulfato de alumínio e cloreto de ferro sem qualquer adjuvante.

Tabela 4.14 - Dosagens de sulfato de alumínio (mg Al³⁺/L) e cloreto de ferro (mg Fe³⁺/L) em conjunto com cada coagulante adjuvante Magnafloc LT31, LT32 e LT38.

Dose (mg/L)	J1	J2	J3	J4	J5	J6	J7	J8
Fe e Al	6	6	6	5	5	5	6	5
LT31	1	-	-	1	-	-	-	-
LT32	-	1	-	-	1	-	-	-
LT38	-	-	1	-	-	1	-	-

Para o cloreto de ferro a dosagem utilizada foi de 6mg/L aplicada nos jarros 1, 2, 3 e 7 (J1, J2, J3 e J7). No caso do sulfato de alumínio foi utilizada a dose de 5mg/L nos jarros 4, 5, 6 e 8 (J4, J5, J6 e J8). Nos jarros 7 e 8 (J7 e J8) apenas foi aplicado o coagulante primário de ferro e alumínio respetivamente. Após a realização dos ensaios jar-test obtiveram-se os seguintes valores representados nos gráficos da Figura 4.10. Nestes gráficos não estão representados valores para os jarros 3 e 6 (J3 e J6) devido ao Magnafloc LT38, em junção com ambos os coagulantes primários de alumínio e ferro, não proporcionar uma sedimentação completas dos flocos formados. Este adjuvante foi eliminado após visualmente se verificar que não tinha qualquer benefício na sua adição como coagulante adjuvante.

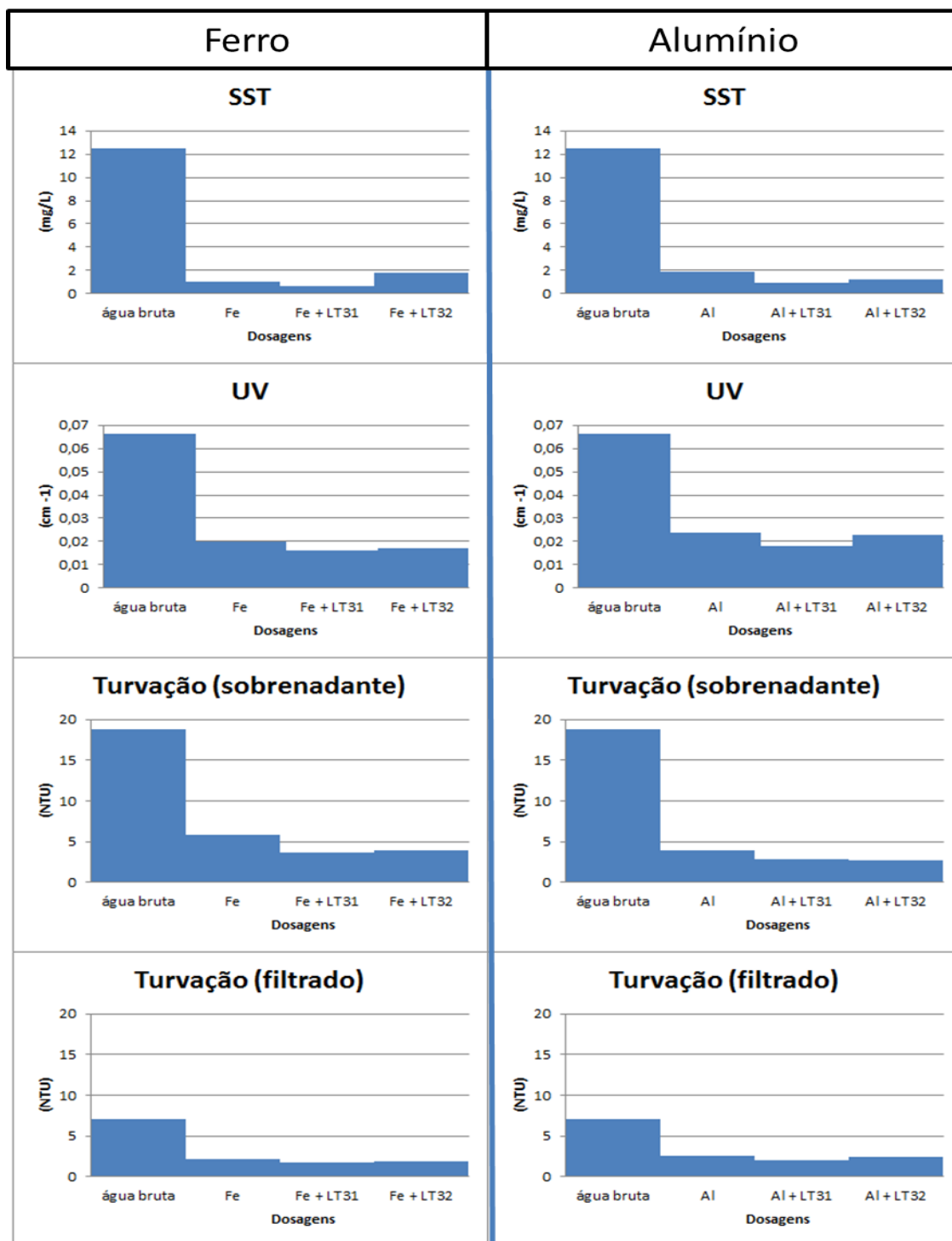


Figura 4.10 - Representação dos gráficos com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turbidez do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes dos ensaios de *jar-test* com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio a pH 7, em conjugação com os coagulantes adjuvantes LT31 e LT32. Ensaio realizado com amostra recolhida em 12/02/2014.

Nos casos onde foi aplicado o coagulante adjuvante a diferença entre a turbidez do sobrenadante e do filtrado é baixa o que revela a alta remoção com a sua aplicação. Na

Tabela 4.15 é possível visualizar a percentagem de remoção para os três parâmetros analisados com a aplicação do coagulante primário de cloreto de ferro e em combinação com os coagulantes secundários. Na tabela é possível verificar que o cloreto de ferro combinado com o Magnafloc LT31 apresenta os melhores valores após os ensaios *jar-test*.

Tabela 4.15 - Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV(cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio de *jar-test* com o cloreto de ferro e combinação dos coagulante adjuvantes LT31 e LT32.

		Remoção %		
		SST	UV	Turvação
	Fe	91,6	69,7	68,8
Fe	Fe + LT31	94,5	75,8	80,6
	Fe + LT32	86,0	72,7	79,4

Na Tabela 4.16 é possível visualizar a percentagem de remoção para os três parâmetros analisados com a aplicação do coagulante primário de sulfato de alumínio e em combinação com os coagulantes secundários. Assim é possível verificar que o sulfato de alumínio combinado com o Magnafloc LT31 apresenta os melhores valores após os ensaios *jar-test* de modo igual ao cloreto de ferro.

Tabela 4.16 - Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio de *jar-test* com o sulfato de alumínio e combinação dos coagulantes adjuvantes LT31 e LT32

		Remoção %		
		SST	UV	Turvação
	Al	85,1	63,6	79,4
Al	Al + LT31	92,4	72,7	85,0
	Al + LT32	90,5	65,2	85,5

Com o volume de lamas produzidas também é possível verificar que com a combinação de Magnafloc LT31 como adjuvante, tanto com o sulfato de alumínio como com o cloreto de ferro existe uma redução do volume de lamas produzidas. O volume de lamas produzidas é apresentado na Tabela 4.17. A olho nu a compactação e sedimentação dos flocos é visivelmente melhor com a aplicação deste coagulante secundário.

Tabela 4.17 - Volume de lamas geradas no ensaio *jar-test* com os coagulantes de cloreto de ferro e sulfato de alumínio e a combinação destes com os coagulantes adjuvantes LT31 e LT32.

Volume de lamas (mL)			
Dose	Cloreto de ferro	Dose	Sulfato de alumínio
Fe	20	Al	35
Fe + LT31	15	Al + LT31	25
Fe + LT32	20	Al + LT32	30

Nos ensaios *jar-test* foi possível verificar uma melhoria com a aplicação de um coagulante secundário, utilizado com adjuvante no processo de coagulação e floculação. Além dos resultados demonstrarem uma melhoria, também a olho nu foi visível uma melhor formação de flocos e uma melhor sedimentação e compactação destes com a utilização do Magnafloc LT31. Assim com a sua adição foi possível uma aplicação de uma dose mínima de coagulante.

4.2.5 PRÉ – OXIDAÇÃO

Na incorporação deste processo seguiu-se os mesmos procedimentos anteriores, apenas com a aplicação de uma pré-oxidação previamente à fase de mistura rápida. A solução de cloro utilizada foi obtida na ETA do Carvoeiro produzida pela injeção de cloro gasoso. Após conhecer a sua concentração e a demanda da água do rio pôde-se avançar com os ensaios, utilizando dois tempos de contacto de 10 e 30min, aplicando um dose de cloro de 3 mg/L e produzindo para os respetivos tempos de contacto um residual aproximado de 1,59 e 1,5 mg/L.

Na Tabela 4.18 é apresentado o esquema do ensaio realizado da incorporação do processo de pré-oxidação. Os jarros 1, 2, 3, 4, 5 e 6 (J1, J2, J3, J4, J5 e J6) serviram de controlo para verificar qual a diferença entre a aplicação do processo oxidativo. Nos jarros 7 e 9 (J7 e J9) foi aplicado uma dose mínima de sulfato de alumínio em conjunto com uma dose de cloro a diferentes tempos de contacto. O mesmo se pode verificar no caso dos jarros 8 e 10 (J8 e J10), mas com a utilização do cloreto de ferro. Nos jarros 11 e 12 (J11 e J12) procedeu-se ainda à adição do Magnafloc LT31.

Tabela 4.18 - Dosagens de sulfato de alumínio (mg Al³⁺/L), cloreto de ferro (mg Fe³⁺/L) e Magnafloc LT31 em conjunto com o cloro ao respetivo tempo de contacto.

Dose (mg/L)	J1	J2	J3	J4	J5	J6	J7	J8	J9	J10	J11	J12
Fe	-	10	-	6	-	6	-	6	-	6	-	6
Al	10	-	5	-	5	-	5	-	5	-	5	-
LT31	-	-	-	-	1	1	-	-	-	-	1	1
Cloro	-	-	-	-	-	-	3	3	3	3	3	3
Tempo de contacto	-	-	-	-	-	-	10	10	30	30	30	30

No decorrer dos ensaios verificou-se que o Magnafloc LT31 ao contrário do anteriormente verificado deteriorou o processo de coagulação no caso do ferro (J6 e J12) não houve qualquer formação de flocos. No sulfato de alumínio (J5 e J11) houve uma pequena formação de flocos e impossibilitou a filtração devido à rápida colmatação dos filtros, para determinação dos parâmetros de caracterização. Daí não foi possível obter qualquer resultado destes ensaios (J5, J6, J11 e J12).

Na Figura 4.11 são visíveis os resultados obtidos do ensaio realizado dos sobrenadantes em comparação com a água bruta.

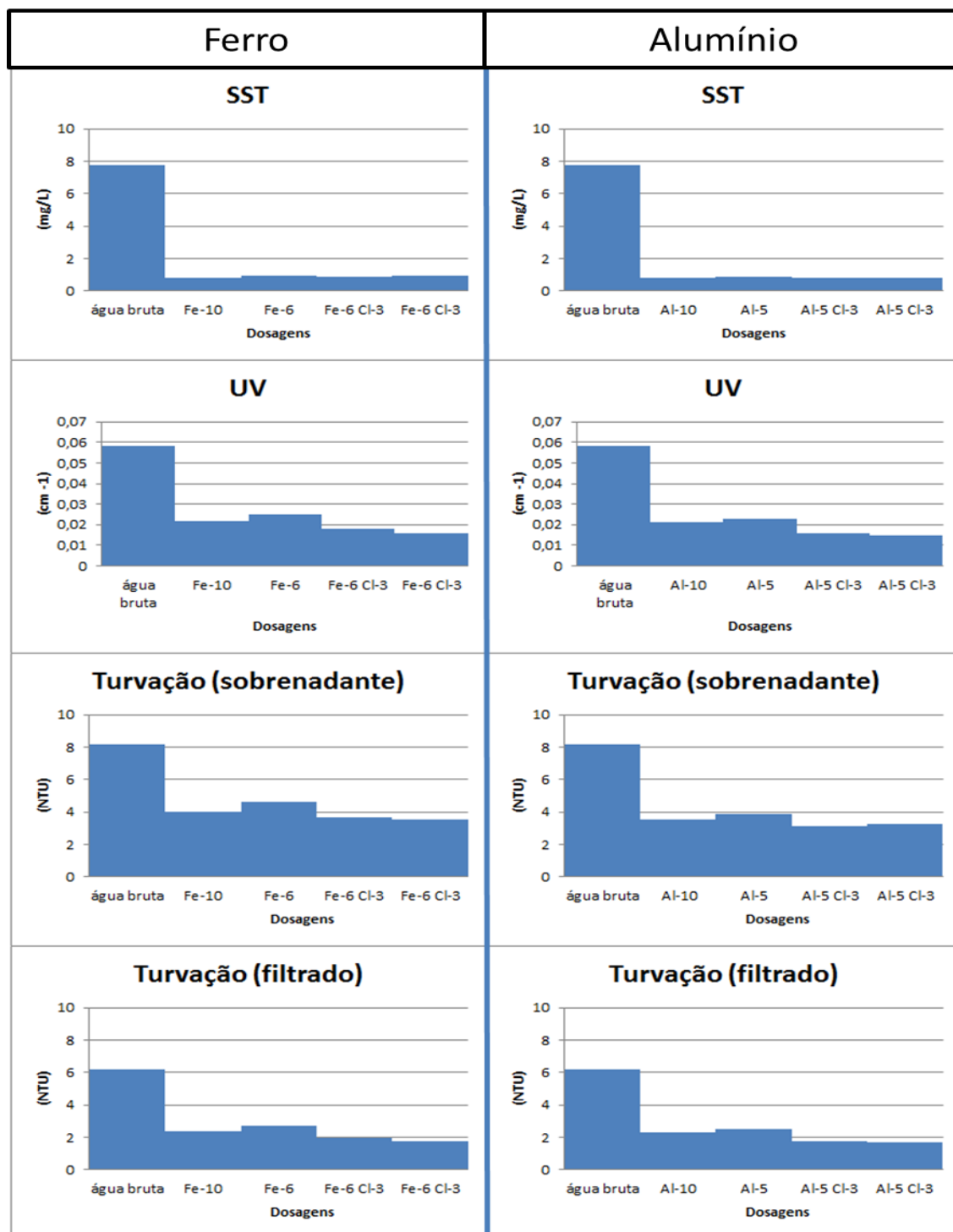


Figura 4.11 - Representação dos gráficos com os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante e filtrado (NTU) para a amostra de água bruta e dos sobrenadantes dos ensaios de *jar-test* com o cloreto de ferro e sulfato de alumínio a pH 7, em conjugação com o processo de pré-oxidação com cloro. Ensaio realizado com amostra recolhida em 14/05/2014.

No caso do cloreto de ferro só com a aplicação da pré-oxidação, para o parâmetro da turvação do sobrenadante se atingiu valores inferiores ao VMA. Pela visualização dos

gráficos é possível concluir que não há qualquer benefício no que toca ao parâmetro dos SST com a incorporação do processo de pré-oxidação. Na Tabela 4.19 estão representados os valores da remoção obtidos no ensaio para os três parâmetros de controlo com a utilização do cloreto de ferro.

Tabela 4.19 - Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio de *jar-test* com o cloreto de ferro e combinação do processo de pré-oxidação com cloro para os tempos de contacto (TC) de 10 e 30 min.

	TC	Remoção %		
		SST	UV	Turvação
Fe	-	87,7	56,9	43,7
Fe	Fe + Cl 10	89,0	69,0	55,3
	Fe + Cl 30	87,5	72,4	56,5

Para comparação dos valores de remoção foi analisado o jarro 4 (J4 apenas com adição do coagulante) relativamente aos jarros 8 e 10 (J8 e J10 com adição de cloro) para os tempos de contacto 10 e 30 min respetivamente. Neste caso é visível uma melhoria ao nível da remoção UV e turvação com a incorporação da adição de cloro. Na comparação relativa aos tempos de contacto existe uma ligeira melhoria para o tempo de contacto de 30min.

Com a aplicação de sulfato de alumínio na comparação dos valores de remoção, foi analisado o jarro 3 (J3 apenas com adição do coagulante) relativamente aos jarros 7 e 9 (J7 e J9 com adição de cloro) para os tempos de contacto 10 e 30 min respetivamente. Os valores são apresentados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Valores de remoção para os três parâmetros de SST (mg/L), UV (cm⁻¹) e Turvação do sobrenadante (NTU) em relação à água bruta para o ensaio de *jar-test* com o sulfato de alumínio e combinação do processo de pré-oxidação com cloro para os tempos de contacto (TC) de 10 e 30 min.

	TC	Remoção %		
		SST	UV	Turvação
Al	-	88,4	60,3	52,7
Al	Al + Cl 10	89,9	72,4	61,7
	Al + Cl 30	89,5	74,1	60,4

Nos dois casos é visível uma melhoria ao nível da remoção UV e turvação com a incorporação da adição de cloro. Na comparação relativa aos tempos de contacto existe uma melhoria para o tempo de contacto de 30min na remoção UV. No que diz respeito à

turvação não há nenhum benefício verificado com o aumento do tempo de contacto. Com a aplicação deste processo foi visível uma possível redução da dose ótima de 10mg/L para a dose mínima em ambos os casos.

Na Tabela 4.21 é visível o volume de lamas obtidas após os ensaios *jar-test*. O processo de pré-oxidação não obteve qualquer intervenção no que diz respeito ao volume de lamas geradas. Todos os ensaios obtiveram sensivelmente o mesmo volume de lamas.

Tabela 4.21 - Volume de lamas geradas no ensaio *jar-test* com os coagulantes de cloreto de ferro e sulfato de alumínio e a combinação destes com o processo de pré-oxidação com cloro.

Volume de lamas (mL)			
Dose	Cloreto de ferro	Dose	Sulfato de alumínio
Fe	20	Al	30
Fe + LT31	20	Al + LT31	30
Fe + LT32	20	Al + LT32	30

4.2.6 CONCENTRAÇÃO DOS RESIDUAIS DE FERRO E ALUMÍNIO

Com a adição dos coagulantes à base de alumínio e ferro no processo de coagulação, nem toda a sua fração é removida nas lamas finais. Como é visível nos gráficos que se seguem a água bruta já contém uma ligeira concentração de alumínio e ferro, contudo em nenhum caso ultrapassa o valor máximo admissível de 200µg/L nem o valor máximo recomendado de 50µg/L.

Em relação à concentração de residual de ferro obtido nos ensaios não houve nenhum caso em que o residual ultrapassa-se o valor paramétrico definido no Decreto-Lei. Os valores obtidos para todos os ensaios foram abaixo dos 40µg/L, valor mínimo de deteção do método de medição utilizado.

No caso da concentração de residual de alumínio os valores obtidos dos três primeiros ensaios de comparação entre o sulfato de alumínio e o cloreto de ferro são apresentados na Figura 4.12.

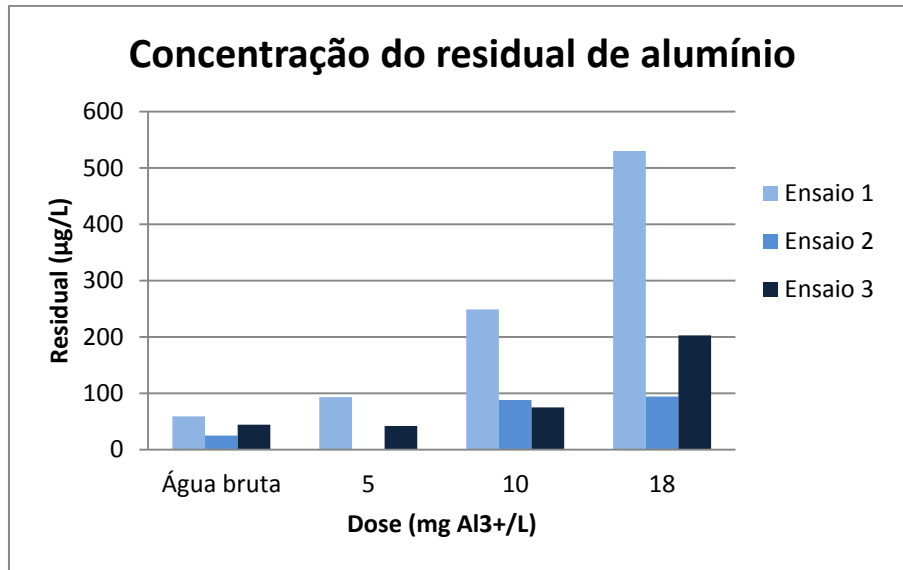


Figura 4.12 – Representação gráfica da concentração de alumínio (µg/L) das amostras de água bruta e dos sobrenadantes dos ensaios com o sulfato de alumínio para os três primeiros ensaios.

Nestes ensaios é visível que no primeiro, para as doses de 10 e 18 mg Al³⁺/L, foi ultrapassado o valor estipulado legalmente. O segundo e terceiro ensaio apresentam valores dentro do legalmente permitido, apenas o último ensaio para a dose de 18 mg Al³⁺/L estar em cima do limite legal. Valores que não tinham sido atingidos no estudo realizado anteriormente por *Alves (2012)*.

Na Figura 4.13 é representada a concentração residual de alumínio remanescente no ensaio com aplicação do sulfato de alumínio à dose de 5mg/L em conjugação com os coagulantes adjuvantes.

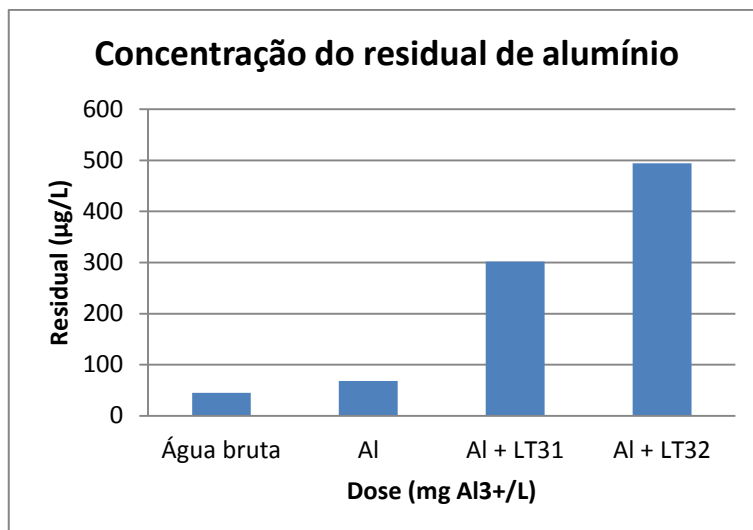


Figura 4.13 - Representação gráfica da concentração residual de alumínio ($\mu\text{g/L}$) das amostras de água bruta e dos sobrenadantes dos ensaios com o sulfato de alumínio à dose de 5mg/L e a sua conjunção com os coagulantes adjuvantes.

Apesar de no ensaio se verificar uma melhor remoção em todos os parâmetros analisados, uma transparência a olho nu do clarificado, flocos bem definidos, uma melhor sedimentação dos flocos e menor volume de lamas produzidas, o residual de alumínio obtido ultrapassa o valor legal permitido. Apesar de neste ensaio ter sido possível uma redução da dose de sulfato de alumínio, a concentração residual de alumínio foi superior ao admitido.

No ensaio onde foi aplicado a pré-oxidação foi visível uma melhoria principalmente na remoção da absorvância UV. Em relação à concentração residual de alumínio os valores obtidos estão presentes na Figura 4.14.

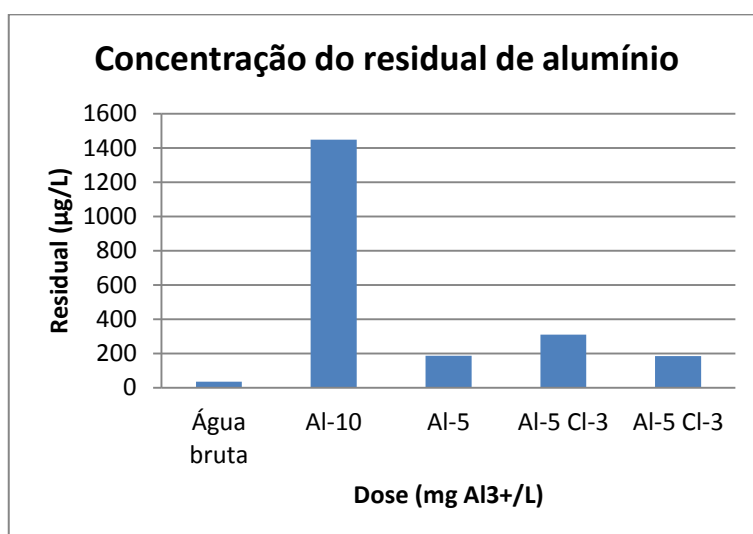


Figura 4.14 - Representação gráfica da concentração residual de alumínio ($\mu\text{g/L}$) das amostras de água bruta e dos sobrenadantes dos ensaios com o sulfato de alumínio e com

a incorporação no processo de uma pré-oxidação com as doses de 10, 5, 3 e 3 mg/L respetivamente.

Sem a aplicação da pré-oxidação o valor do residual de alumínio para a dose de 10 mg Al^{3+}/L é bastante elevado, por sua vez a dose de 5 mg Al^{3+}/L produziu um residual no limite do valor legal autorizado. A aplicação da pré-oxidação com a dose de 3mg/L de cloro e um tempo de contacto de 10min do oxidante, o valor legal foi ultrapassado. Com um tempo de contacto de 30 min o valor do residual foi semelhante ao residual obtido sem a pré-oxidação.

5 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES SOBRE OS RESULTADOS OBTIDOS

Os ensaios laboratoriais e piloto incluindo coagulação-floculação e filtração realizados por Alves (2012), levaram à conclusão que o sulfato de alumínio seria o adequado para o tratamento da água do rio Vouga na Captação do Carvoeiro. No final do estudo verificou-se um excesso de alumínio na água após o tratamento.

No intuito de encontrar uma solução para o problema verificado com o residual do alumínio, foram realizados ensaios laboratoriais para verificar a influência das condições de operação na qualidade de água tratada.

Inicialmente foi comparado o sulfato de alumínio e o cloreto de ferro para ver quais as diferenças entre si no tratamento de água do rio Vouga. Nestes ensaios de comparação foi possível concluir que os dois resultam em eficiências de remoção algo semelhantes. O sulfato de alumínio apresenta uma ligeira vantagem sobre o cloreto de ferro ao nível da remoção de turvação. Em baixas dosagens o sulfato de alumínio tem uma maior eficácia que o cloreto de ferro, devido ao cloreto de ferro apresentar a formação de pequenos flocos com dificuldade de sedimentação. No que toca à produção de lamas o cloreto de ferro leva vantagem sobre o sulfato de alumínio, produzindo um menor volume.

Com a aplicação de um coagulante adjuvante, o Magnafloc LT31, foi possível obter uma visível melhoria na formação de flocos, uma maior remoção e uma maior compactação das lamas produzidas. Ainda foi possível uma redução na dose de ambos os coagulantes.

Por fim com a aplicação do processo de pré-oxidação conseguiu-se obter uma melhoria na remoção, principalmente ao nível da turvação e absorvância UV. Para os diferentes tempos de contacto não houve diferenças significativas. Com a aplicação deste processo também foi possível a redução da dose ótima. Após a pré-oxidação a adição de Magnafloc LT31 não resultou em qualquer formação de flocos, isto possivelmente à deterioração do próprio coagulante orgânico.

Nos ensaios laboratoriais foi verificada a importância do processo de filtração para atingir os valores requeridos para a água tratada. Importância verificada na diferença entre a turvação do sobrenadante e do filtrado.

Nos períodos onde se verifica a baixa precipitação e uma redução das partículas presentes na água do rio, o processo convencional de tratamento que incorpora os processos de coagulação-floculação, flotação e filtração não será necessário para o tratamento visto que a água não necessita de um tratamento para remoção de partículas suspensas.

Ao nível do residual de ferro obtido no final dos ensaios com o cloreto de ferro foi sempre inferior a 40 µg/L, mesmo quando a concentração na água bruta era superior, demonstrando que o residual de ferro neste processo não será um problema como verificado no alumínio.

Em relação aos ensaios realizados com o alumínio houve problemas com os residuais de alumínio. Com a aplicação de sulfato de alumínio nos ensaios de comparação com o cloreto de ferro, os valores de residual de alumínio em alguns casos ultrapassavam os valores limite e sempre os valores recomendados. Com a aplicação de um coagulante adjuvante e com a aplicação do processo de pré-oxidação atingiu-se uma melhoria no processo. Consequente levou à diminuição na dose de sulfato de alumínio aplicada, os resultados alcançados para os residuais nem sempre foram os desejados. Com a aplicação do coagulante adjuvante apesar da melhoria bastante positiva verificada no processo, o residual de alumínio aumentou. Já com a aplicação do processo de pré-oxidação o valor de residual não sofreu grande alteração.

Tendo em conta as duas doses equivalentes conclui-se que o sulfato de alumínio funciona numa gama de doses maior que o cloreto de ferro, principalmente a doses mais baixas. No caso da água bruta é necessário uma maior dose de cloreto ferro para ser atingida a mesma eficiência que sulfato de alumínio. O cloreto de ferro tem as vantagens sobre o alumínio de produzir um menor volume de lamas e o residual de ferro não apresentar um problema como o do alumínio

No caso da escolha do coagulante recair sobre o alumínio terão de ser conduzidos outros estudos e outros processos para que seja possível reduzir o residual do alumínio no final do processo de tratamento.

5.2 LIMITAÇÕES DO TRABALHO

As principais limitações encontradas neste estudo prenderam-se com a distância à ETA do Carvoeiro, aumentando o tempo necessário para a realização dos ensaios desejados. Foi por isso necessário armazenar a água procurando evitar a degradação da amostra

recolhida. Outro fator limitante foi referente às condições do rio que nem sempre se apresentavam com as características favoráveis para os ensaios pretendidos, isto é durante este ano a água do rio manteve baixa concentração de sólidos e algas.

O conhecimento dos valores dos residuais de alumínio e de ferro apenas no final de todos os ensaios levou a limitação da prática de outros ensaios de possível correção destes valores.

5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo-se verificado uma melhoria com a utilização do coagulante orgânico e do processo de pré-oxidação nos ensaios laboratoriais seria interessante visualizar os resultados obtidos à escala piloto com a utilização do processo de filtração direta e da filtração convencional após sedimentação ou flotação. Só assim será possível verificar se a concentração residual de alumínio, após filtração, vai permitir a utilização deste coagulante, uma vez que os resultados laboratoriais exibem alguns problemas com a concentração de alumínio.

Verificar qual a influência da nova barragem do Ribeiradio na água de captação superficial, uma vez que a barragem pode levar a diminuição do efeito das enxurradas (menor presença de material particulado) e no verão pode levar a um aumento mais acentuado da presença de algas.

Referências bibliográficas

- WHO - Health through safe drinking water and basic sanitation. [Em linha]. Water sanitation and health. [Consult. 21 de abril 2013] Disponível em WWW:<URL: http://www.who.int/water_sanitation_health/mdg1/en/>
- [2] Letterman, R. D. Ed. – Water Quality and treatment: A Handbook of Community Water Supplies. 5ª ed. American Water Works Association, 1999.
- [3] Alves, Isabel S. F. - Remoção de sólidos da água do rio Vouga para abastecimento público. Universidade de Aveiro, 2012.
- [4] Gray, N. F. - Drinking Water Quality: Problems and Solutions, 2ª ed. Cambridge: University Press, 2008.
- [5] Srinivasan, P. T., Viraraghavan, T. and Subramanian, K. S. - Aluminium in drinking water : An overview. Water SA. vol. 25, n.º 3 (1999), p. 47–56.
- [6] Consórcio ECHIRON, ATKINS, CENOR, AGRI.PRO AMBIENTE - Plano de Gestão das Bacias Hidrográficas dos rios Vouga, Mondego e Lis Integrados na Região Hidrográfica 4, Parte 2 - Caracterização Geral e Diagnóstico. 1.3 - Geológica e Geomorfológica. Administração da Região Hidrográfica do Centro, IP: Ministérios da Agricultura, Mar, Ambiente e Ordenamento do Território, 2012.
- [7] AMCV – Sistema. [Em linha]. Associação de Municípios do Carveiro - Vouga. [Consult. 11 de maio de 2013] Disponível em WWW:<URL: <http://www.amcv.pt/www.amcv.pt/sistema.htm>>
- [8] Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto. Diário da República, 1ª Série - Nº 176/1988. Imprensa Nacional Casa da Moeda, Lisboa.
- [9] Consórcio ECHIRON, ATKINS, CENOR, AGRI.PRO AMBIENTE - Plano de Gestão das Bacias Hidrográficas dos rios Vouga, Mondego e Lis Integrados na Região Hidrográfica 4, Parte 2 - Caracterização Geral e Diagnóstico. 1.10 - Caracterização das Zonas Protegidas. Administração da Região Hidrográfica do Centro, IP: Ministérios da Agricultura, Mar, Ambiente e Ordenamento do Território, 2012.
- [10] Rosa, M. J., Viera, P. e Menaia, J. - O tratamento de água para consumo humano face à qualidade da água de origem. Instituto Regulador de Águas e Resíduos e Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 2009.

- [11] Consórcio AMBIO, CHIRON, AGRI.PRO, DRENA, vHLC/FBO. Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Vouga, Anexo Cartográfico. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, Instituto da Água, Direção Regional do Ambiente do Centro, 2002.
- [12] Consórcio ECHIRON, ATKINS, CENOR, AGRI.PRO AMBIENTE - “Plano de Gestão das Bacias Hidrográficas dos rios Vouga , Mondego e Lis Integrados na Região Hidrográfica 4, Parte 2 - Caracterização Geral e Diagnóstico. 1.2 - Climatológica,” Administração da Região Hidrográfica do Centro, IP: Ministérios da Agricultura, Mar, Ambiente e Ordenamento do Território, 2012.
- [13] ADVOUGA – Sistema Regional do Carvoeiro. [Em linha]. Águas do Vouga, S.A. [Consult. 11 de maio de 2013] Disponível em
WWW:<URL:<http://www.aguasdovouga.com/index.php?tipo=clientes>>
- [14] ADVOUGA - A Empresa. [Em linha]. Águas do Vouga, S.A. [Consult. 11 de maio 2013] Disponível em
WWW:<URL:<http://www.aguasdovouga.com/index.php?tipo=empresa>>
- [15] Camacho, A. e Oliveira, F. - O sistema de gestão da qualidade da águas do Vouga. [Em linha]. [Consult. 11 de maio 2013] Disponível em
WWW:<URL:<http://www.aquaporservicos.pt/uploads/attachments/296/osistemadeg estaodaqualidadedaaguasdovouga.pdf>>
- [16] Fuge, R., Pearce, N. J. and Perkins, W. T. - Unusual sources of aluminium and heavy metals in potable waters. Environ. Geochem. Health. Vol. 14, n.º 1 (1992), p. 15–8.
- [17] Flaten, T. P. - Aluminium as a risk factor in Alzheimer’s disease, with emphasis on drinking water. Brain Research Bulletin. Vol. 55, n.º 2 (2001), p. 187–196.
- [18] Bratby, J. - Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment. 2ªed. IWA Publishing, 2006.
- [19] Gorchev, H. G. and Ozolins, G. - WHO guidelines for drinking-water quality. WHO Chronicle. Vol. 38, n.º 3 (1984), p. 104–8.
- [20] Snoeyink, V. L., Schock, M. R., Sarin, P., Wang, L., Chen, A. S. and Harmon, S. M. - Aluminium-containing scales in water distribution systems: Prevalence and composition. Journal of Water Supply: Research and Technology. Vol. 53, n.º 7 (2003), p. 455–474.

- [21] SIELIECHI, J., KAYEM, G. and SANDU, I. - Effect of Water Treatment Residuals (Aluminum and Iron Ions) on Human Health and Drinking Water Distribution Systems. *International Journal of Conservation Science*. Vol. 1, n.º 3 (2010), p. 175–182.
- [22] Health Canada - Environmental and Workplace Health. [Em linha]. Guidance on Controlling Corrosion in Drinking Water. [Consult. 20 de maio 2013] Disponível em WWW:<URL:<http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/corrosion/index-eng.php>>
- [23] EPA - Permeation and Leaching. [Em linha]. Estados Unidos da America: United States Environmental Protection Agency, 2002. [Consult.18 de maio 2013] Disponível em WWW:<URL:<http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/tcr/upload/permeationandleaching.pdf>>
- [24] Pontius, F. Ed. - *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. 2ªed, American Water Works Association, 1990.
- [25] EPA - Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual. [Em linha]. Estados Unidos da America: United States Environmental Protection Agency, 1999. [Consult. 18 de maio 2013] Disponível em WWW:<URL:<http://www.epa.gov/safewater/mdbp/coaguide.pdf>>
- [26] Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto. *Diário da República*, 1ª Série - Nº164/2007. Imprensa Nacional Casa da Moeda, Lisboa.
- [27] Udeh, P. J. - *A Guide to Healthy Drinking Water: All You Need to Know about the Water You Drink*. 1ªed, iUniverse, 2004.
- [28] ATSDR - Public Health Statement for Aluminum. [Em linha]. Agency for toxic substances and disease Registry, Public Health Service, September 2008. [Consult. 29 de abril de 2013] Disponível em WWW:<URL:<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp22-c1-b.pdf>>
- [29] ATSDR - Toxicological profile for Aluminum. [Em linha]. Agency for toxic substances and disease Registry, Public Health Service, September, 2008. [Consult. 29 de abril de 2013] Disponível em WWW:<URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp22.pdf>>

- [30] Gourier-Fréry, C. and Fréry, N. – Aluminium. EMC - Toxicologie Pathologie. Vol. 1, n.º 3 (2004), p. 79–95.
- [31] WHO - Aluminium in drinking-water. [Em linha]. Guidelines for Drinking-water Quality, 2010. [Consult. 2 de maio de 2013] Disponível em WWW:<URL:http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/aluminium.pdf>
- [32] Exley, C. - Human exposure to aluminium. Environmental Science Processes and Impacts. Vol. 15, n.º 10 (2013), p. 1807–1816.
- [33] WHO - Guidelines for Drinking-water Quality: Recommendations. Vol. 1, 3ªed World Health Organization, 2004.
- [34] Verstraeten, S. V., Aimo, L. and Oteiza, P. I. - Aluminium and lead: molecular mechanisms of brain toxicity. Arch. Toxicol. Vol. 82, n.º 11 (2008), p. 789–802.
- [35] Krewski, D., Yokel, R. A., Nieboer, E., Borchelt, D., Cohen, J., Kacew, S., Lindsay, J., Mahfouz, A. M. and Rondeau, V. - Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide. J. Toxicol. Environ. Heal. Parte B, Vol. 10, n.º 1 (2007), pp. 1–269.
- [36] Committee on Toxicity of chemicals in foods - Subgroup Report on the Lowermoor Water Pollution Incident. Consumer Products and the Environment, 2005.
- [37] Gauthier, E., Fortier, I., Courchesne, F., Pepin, P., Mortimer, J. and Gauvreau, D. - Aluminum forms in drinking water and risk of Alzheimer's disease. *Environ. Res.* Vol. 84, n.º 3 (2000), p. 234–46.
- [38] Jornal de Notícias - Problema da água em Évora poderá estar no tratamento.[Em linha] Disponível em WWW:<URL:http://www.jn.pt/paginainicial/pais/concelho.aspx?Distrito=Évora&Concelho=Évora&Option=Interior&content_id=1463281>
- [39] Público - Évora e alumínio têm um passado com 17 anos. [Em linha] Disponível em WWW:<URL:http://www.publico.pt/ciencia/noticia/evora-e-aluminio-tem-um-passado-com-17-anos-1416576>
- [40] Notícias ao Minuto - Alumínio torna imprópria água em Abrantes. [Em linha] Disponível em WWW:<URL:http://www.noticiasao minuto.com/pais/72794/alumínio-torna-imprópria-água-em-abrantes#.UgLnaJLFWxU>

- [41] Visão - Níveis elevados de alumínio levam autarquia de Abrantes a cortar abastecimento público de água. [Em linha] Disponível em WWW:<URL:<http://visao.sapo.pt/niveis-elevados-de-aluminio-levam-autarquia-de-abrantes-a-cortar-abastecimento-publico-de-agua=f664986>>
- [42] Oliveira, Fausto M. M. - Sistema Regional do Carvoeiro: O Arranque. 1996. [Em linha] Disponível em WWW:<URL: <http://www.aprh.pt/congressoagua98/files/com/058.pdf>>
- [43] Koohestanian, A., Hosseini, M. and Abbasian, Z. - The Separation Method for Removing of Colloidal Particles from Raw Water. Vol. 4, n.º 2 (2008), p. 266–273.
- [44] METCALF & EDDY, INC - Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4ªed. McGraw-Hill Education, 2004.
- [45] Piveli, R. P. and Kato, M. T. - Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. ABES, 2006.
- [46] AWWA - Operational Control of Coagulation and Filtration Processes. 3ªed. American Water Works Association, 2011.
- [47] Di Bernardo, L. and A. Dantas, D. B. - Métodos e técnicas de tratamento de água. 2ªed. Rima, 2005.
- [48] Hendricks, D. W. - Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical. CRC Press, 2006.
- [49] Parsons, S. and Jefferson, B. - Introduction to Potable Water Treatment Processes. Wiley, 2006.
- [50] Trindade, T. E Manuel, R. - Protocolo Experimental Ensaio de Tratabilidade em Águas Residuais: Tratamento Físico-Químicos: Coagulação/Floculação, 2006.[Consult. 5 de maio 2013] Disponível em WWW:<URL: <http://pt.scribd.com/doc/208135504/li6c-floculacao-2008>>
- [51] Jiang, J. and Graham, N. J. D. - Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - A review. Vol. 24, n.º 3 (1998), p. 237–244.
- [52] Mendes, B. and Oliveira, J. F. S. - Qualidade da água para consumo humano. Lidel, 2004.
- [53] Bratby, J. - Coagulation and flocculation: with an emphasis on water and wastewater treatment. Croydon: Uplands Press, 1980.

- [54] Ikeda, T., Hirata, M. and Kimura, T. - Hydrolysis of Al³⁺ from constrained molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* Vol. 124, n.º 7 (2006), p. 74503.
- [55] Wang, L. K., Hung, Y.-T. and N. K. Shamas, N. K. - *Physicochemical Treatment Processes*. Totowa, NJ: Humana Press, 2005.
- [56] Pernitsky, D. - Coagulation 101. [Em linha]. Alberta Water and WasteWater Operators Association, 2003. [Consult. 5 de maio 2013] Disponível em WWW:<URL:<https://awwoa.ab.ca/home/pdfs/Coagulation%20101.pdf>>
- [57] WHO - Iron in Drinking-water. [Em linha]. Guidelines for drinking-water quality, 1996. [Consult. 2 de setembro de 2013] Disponível em WWW:<URL:http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/iron.pdf>
- [58] Amirtharajah, A., Dennett, K. E. and Studstill, A. - Ferric Chloride Coagulation for Removal of Dissolved Organic Matter and Trihalomethane Precursors. *Water Science & Technology*. Vol. 27, n.º11 (2011), p. 113-121.
- [59] AWWA - *Water Treatment - Principles and practices of water supply operations series*. 4ªed, American Water Works Association, 2010.
- [60] Nozaic, D. J. and Freese, S. D. - Polyelectrolytes or inorganics for coagulation?. *Water Institute of Southern Africa* , 2004, p. 1503–1506.
- [61] Qureshi, N. and Malmberg, R. H. - Reducing Aluminum Residuals in Finished Water. *Research and Technology*. (1985), p. 101-108.
- [62] McEwen, J. B. Ed. - *Treatment Process Selection for Particle Removal*. AWWA Research Foundation, Internacional Water Supply Association, 1998.
- [63] Yokel, A. R. and Golub, M. S. Eds. - *Research Issues In Aluminium Toxicity: Proceedings of the Workshop on Research Issues in Aluminum Toxicity*. Vancouver: CRC Press, 1997.
- [64] Souza, P., Wensley, A., Blanckenberg, A., and De Villiers, H. - Practical engineering considerations regarding the improved management of aluminium residuals in drinking water. *Water Inst. SA*, 2008.
- [65] EPA - *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*. [Em linha] Environmental Protection Agency, 1999. [Consultado: 13 novembro 2013] Disponível em

- WWW:<URL:http://www.epa.gov/ogwdw/mdbp/alternative_disinfectants_guidance.pdf>
- [66] ENSIBRA S.A. - Relatório Final de Tratabilidade: Estudos de Concepção e de Tratabilidade da Água. Sabesp, rev.02, mar. 2009.
- [67] Calabrese, E. J. - Health Effects of Drinking Water Contaminants. 1ªed, CRC Press, 1989.
- [68] Filho, Frederico A. L. e Júnior, Euvaldo R. A. - Tratabilidade da água do reservatório do guarapiranga: efeitos da ozonização sobre algumas variáveis de qualidade das águas. Eng. sanit. Ambiente. Vol. 2, n.º 2 (2007), p. 212-221.
- [69] Faust, S. D. and Aly, O. M. - Chemistry of Water Treatment. 2ªed, CRC Press, 1998.
- [70] EPA - Water treatment Manuals Filtration. [Em linha] Environmental Protection Agency, 1995. [Consult. 10 de outubro 2013] Disponível em WWW:<URL:http://www.epa.ie/pubs/advice/drinkingwater/watertreatmentmanuals-filtration.html#.U70tU_IdWxU>
- [71] Eaton, A. D., Clesceri, L. S. and Greenberg, A. E. Eds. - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19ªed. American Public Health Association, 1995.

Anexo A – Procedimentos de análise e controlo

Para análise da água bruta e posterior controlo da eficiência do processo de coagulação - floculação irá ser feita a análise aos seguintes parâmetros SST, SSV, turvação, absorção UV, alcalinidade, clorofila a, demanda de cloro e as concentrações dos residuais de Al e Fe.

Sólidos Suspensos

O procedimento experimental para a determinação dos sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV).

Procedimento:

- Preparação dos filtros secos colocados numa capsula de porcelana devidamente identificada;
- Pesagem do capsula e filtro;
- Preparar unidade de filtração, colocar filtro com face rugosa virada para cima, molhando o filtro com água bidestilada;
- Homogeneizar a amostra e transferir o volume adequado para realizar o processo de filtração;
- Aplicar pressão para filtrar amostra, aplicar sempre menor pressão possível;
- Lavar copo de filtração com água bidestilada a fim de arrastar todos os sólidos que possivelmente tenham ficado retidos nas paredes da unidade;
- Aplicar novamente pressão para proceder a filtração;
- Retirar filtro e colocar na respetiva capsula;
- Secar na estufa a 103 – 105 °C;
- Deixar arrefecer num exsiccador até temperatura ambiente e pesar;
- Levar à mufla a 550°C durante 15min;
- Retirar a capsula e deixar arrefecer num exsiccador e pesar;

$$SST (mg/L) = \frac{(massa \text{ após estufa}) - (massa \text{ cad} + \text{ filtro})}{volume \text{ da amostra}}$$

$$SSV (mg/L) = \frac{(massa \text{ após estufa}) - (massa \text{ aós mufla})}{volume \text{ da amostra}}$$

Turvação

Para medição da turvação presente na água bruta será aplicado às amostras o método de absorção ultravioleta (UV). Isto devido a já se ter constatado que o turbidímetro não tem sensibilidade suficiente para analisar a turbidez das amostras de água tratada.

Formar reta de calibração:

- Preparar suspensão padrão de formazina correspondente a 4000 NTU segundo o *Standard Methods*;
- Diluição em nove soluções com turbidez conhecida de 0 a 8 NTU;
- Realizar leitura da absorvância com comprimento de onda de 253,7nm;
- Formar reta de calibração com dados;

Padrão Formazina:

- Solução I - Dissolver 1g de sulfato de hidrazina, $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, em água destilada e diluir num balão volumétrico de 100 ml;
- Solução II - Dissolver 10g hexametenotetramina, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, em água destilada e diluir num balão volumétrico de 100 ml;
- Misturar 5 ml da solução I e 5 ml da solução II. Preservar por 24 h a $25 \pm 3^\circ \text{C}$. Transferir suspensão para frasco com vidro âmbar para proteção da luz UV;

Realizar leitura das amostras e por interpolação obter os valores correspondentes de turbidez.

Clorofila a

Para a determinação da clorofila a será utilizada o processo descrito no *Standard Methods* (SM 10200H) que contempla duas fases, a extração do pigmento numa primeira fase e a determinação por espectrofotometria.

Extração do pigmento:

- Transferir cerca de 1 L de amostra para uma proveta;
- Filtrar com filtro de fibra de vidro com porosidade de 0,45 μm um volume considerado suficiente e tomar nota do volume filtrado;
- Retirar filtro e macerar adicionando cerca de 8 ml de solução aquosa de acetona a 90%;

- Transferir a amostra para tubos de centrifugação e acertar volume a 10 ml com a solução aquosa de acetona a 90%;
- Preservar durante duas horas a 4°C e no escuro;
- Centrifugar durante 20min a 500rpm;
- Transferir clarificado para células de 1 cm;
- Realizar leitura das absorvâncias aos diferentes comprimentos de onda de 750, 664, 647, 630 nm;
- Corrigir absorvâncias lidas a 664, 647, 630;

$$Abs_{\text{corrigida}} = Abs_{\text{lida}} - Abs_{750\text{nm}}$$

A concentração da clorofila *a* obtém-se pela seguinte equação:

$$Ca = 11,85 (Abs_{664}) - 1,54 (Abs_{647}) - 0,08 (Abs_{630})$$

A quantidade de pigmentos por unidade de volume é dada pela equação:

$$Ca \left(\frac{mg}{m^3} \right) = \frac{Ca \times Volume \text{ do extracto } (L)}{Volume \text{ da amostra } (m^3)}$$

Solução aquosa de acetona a 90%:

- Juntar 90% de acetona com 10% de uma solução saturada de carbonato de magnésio;
- Solução saturada de carbonato de magnésio com 1g de $MgCO_3$ para 100 ml de água destilada;

Alcalinidade

Para medição da alcalinidade das amostras de água bruta, será utilizado o método de titulação potenciométrica de baixa alcalinidade. Este realizado segundo o *Standard Methods* (SM 2320 B 4D) adequado para águas que apresentem uma alcalinidade inferior a 20 mg $CaCO_3/L$.

Procedimento:

- Titular 100 a 200 ml de água bruta;
- Utilizar uma microbureta de 10 mL e uma solução padrão ácida de 0,02N, que será de ácido sulfúrico (H_2SO_4);
- Parar titulação a pH entre 4,3 a 4,7, anotar volume utilizado e pH exato;

- Continuar titulação lentamente até obter uma redução exata de pH de 0,3, anotar novamente o volume utilizado;

A alcalinidade total é obtida pela seguinte equação:

$$\text{Alcalinidade total} = \frac{(2B - C) \times N \times 50000}{V_{\text{amostra}}}$$

B = Volume (ml) de titulante até ao primeiro registo de pH

C = Volume (ml) de titulante usado para diminuir o pH 0,3

N = Normalidade do titulante

Solução padrão ácida é padronizada previamente com uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) com 0,05N.

Procedimento para (Na_2CO_3) 0,05N:

- Secar 3 a 5 g de (Na_2CO_3) a 250°C por 4h;
- Deixar arrefecer em exsiccador;
- Pesar $2,5 \pm 0,2$ g e diluir em 1L de água destilada;

Procedimento para (H_2SO_4) 0,02N

- Prepara solução de (H_2SO_4) 0,1N com 2,8mL de ácido e diluir com água destilada a 1L;
- Diluir 200ml de (H_2SO_4) 0,1N a 1000mL com água destilada;

Procedimento para padronização do H_2SO_4 0,02N:

- Adicionar 40mL de Na_2CO_3 0,05N com 60mL de água destilada;
- Titular com H_2SO_4 0,02N até atingir o pH de 5;
- Retirar os eletrodos e enxaguar;
- Ferver durante 3 a 5min em baixo de um vidro de relógio;
- Deixar arrefecer a temperatura ambiente;
- Enxaguar o vidro de relógio;
- Realizar novamente titulação até atingir pH 5;

Através da seguinte fórmula calcula-se a normalidade:

$$N = \frac{A \times B}{53,00 \times C}$$

A – massa (g) de Na_2CO_3 utilizada na preparação da solução;

B – volume (mL) da solução de Na_2CO_3 usada na titulação;

C – volume (mL) de ácido gasto.

Absorção UV

Como já foi verificado anteriormente a dificuldade de caracterizar o valor de CQO devido aos valores medidos serem muito baixos, em alternativa é utilizado o método de absorção UV que é um bom parâmetro alternativo para deteção de compostos orgânicos.

Procedimento:

- Medição do pH da amostra a analisar que deve situar-se entre 4 e 10. Se necessário realizar correção com NaOH ou HCl;
- As amostras a analisar são recolhidas após a realização da filtração dos sobrenadantes dos ensaios *jar-test* pois qualquer presença de sólidos poderá interferir na absorvância medida;
- Colocar a amostra numa célula de quartzo e realizar medição da absorvância com comprimento de onda de 253,7nm com o espectrofotómetro;
- Quando realizada a correção do pH terá de ser efetuada uma correção do valor obtido com a seguinte equação;

$$UV_{\lambda}^{pH} = \frac{\bar{A}}{b} \times D$$

UV_{λ}^{pH} - absorvância UV em cm^{-1}

b – comprimento ótico da célula em cm

\bar{A} – absorvância medida

D – fator de diluição resultante do ajuste de pH e/ou diluição com água destilada

Alumínio e ferro

Ensaio realizado no laboratório da empresa Águas do Vouga, S.A com o método de espectrometria de absorção atómica e eletrotérmica do *Standard Methods SM 3113B*.

Amostras armazenadas em frascos de 100ml com três gotas de ácido nítrico a 4°C.

Demanda de cloro

Para realização do ensaio *jar-test* com pré-oxidação com cloro é necessário conhecer a demanda de cloro da água a utilizar no ensaio.

Soluções a preparar:

- Solução padrão de cloro

A solução é preparada a partir da diluição de água clorada recolhida na ETA do SRC utilizada atualmente no processo de tratamento.

- Solução tampão de fosfato

Dissolver 24g de hidrogenofosfato de sódio anidro (Na_2HPO_4) e 46g de hidrogenofosfato bibásico de potássio (KH_2PO_4) em aproximadamente 800mL de água. Dissolver à parte, 0,8g de EDTA sal dissódico di-hidratado do ácido etileno-diamina tetracético em 100mL de água; aguardar a dissolução das soluções, e transferi-las para um balão volumétrico de 1L e adicionar 0,02g de cloreto de mercúrio, completar o volume do balão com água.

- Solução indicadora de DPD-sulfato

Dissolver 1,5g de DPD-sulfato pentahidratado ou 1,1g de DPD-sulfato anidro em aproximadamente 800mL de água, adicionar 8mL de ácido sulfúrico 1+3 e 0,2g de EDTA sal dissódico; transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume do balão com água. Estocar em frasco âmbar.

- Solução padrão de Sulfato Ferroso Amoniacal – FAS

Dissolver 1,106g de FAS em aproximadamente 800mL de água, adicionar 1mL de ácido sulfúrico 1+3; transferir para um balão volumétrico de 1L e completar o volume do balão com água destilada.

Procedimentos iniciais:

- Verificação da qualidade da água destilada.

Em dois Erlenmeyers de 250 ml colocar no primeiro 100ml de água de ensaio e cerca de 1g de iodeto de potássio, mistura-se e após 1min junta-se 5ml da solução tampão e 5ml de DPD. No segundo colocar 100ml de água de ensaio e duas gotas de solução de hipoclorito de sódio, após 2 min adicionar 5ml de solução tampão e 5 ml de DPD.

No primeiro não deve aparecer qualquer coloração, enquanto no segundo deve aparecer uma ligeira coloração rosa.

- Verificação do título do FAS

Colocam-se 100ml de FAS num Erlenmeyer e junta-se 10 ml de ácido sulfúrico 1+5, 5ml de ácido ortofosfórico e 2 ml de indicador difenilamina sulfonato de bário 0,1%. Titular com solução de dicromato de potássio até a cor violeta persistir durante 30 seg. O título do FAS é equivalente a 100 µg Cl como Cl₂/1ml requer 20ml de dicromato para a titulação.

- indicador difenilamina sulfonato de bário 0,1%: dissolver 0.1g em 100ml de água destilada;
- Solução de dicromato de potássio: dissolver 0,691g em 1000ml de água destilada;

- Verificação da concentração da solução de cloro

A padronização da água clorada recolhida na ETA do Carvoeiro, foi determinada por titulação com FAS, antes de todos os ensaios para assim se obter a sua concentração exata.

Procedimentos de demanda de cloro:

- Medir pH e temperatura da amostra;
- Medir 5 porções iguais da amostra de onde seja possível retirar 100ml para cada tempo de contacto para análise;
- Preparar um branco com água destilada guiar durante todo o procedimento;
- Adicionar concentrações crescentes da solução de cloro;
- Agitar ao adicionar as concentração de cloro;
- Tapar amostra e preservar em local com ausência de luz durante tempo de contacto desejado;
- Realizar as várias amostras intervaladas para que seja possível realizar a determinação de cloro residual após cada tempo de contacto.
- Retirar amostras após tempos de contacto de 10 e 30 minutos.
- Realizar titulação para determinação do cloro residual
- Colocar 5mL da solução tampão e 5ml da solução indicadora e agitar.
- Adicionar 100mL de amostra e agitar.
- Titular rapidamente com solução titulante até a cor vermelha desaparecer.
- Adicionar cerca de 1g de iodeto de potássio e continuar a titular até cor vermelha desaparecer novamente.

Para 100mL de amostra, 1mL de titulante = 1 mg Cl como Cl_2/L .

Anexo B – Procedimentos Jar-Test

Nestes ensaios foram testados dois tipos de coagulantes o sulfato de alumínio e o cloreto de ferro. Ainda foi ensaiado a aplicação de um coagulante adjuvante e da incorporação de uma pré-oxidação com cloro. Previamente ao ensaio realiza-se a medição de temperatura e de pH da água bruta.

Reagentes utilizados:

- Cloreto de ferro: foi preparada uma solução com concentração de 2500 mg/L Fe^{3+} pela dissolução do cloreto de ferro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- Sulfato de alumínio: foi preparada uma solução com concentração de 5000 mg/L Al^{3+} a partir da diluição do sulfato de alumínio líquido da empresa Quimitécnia com 8,3% (m/v) de Al_2O_3 ;
- Suspensão de hidróxido de cálcio: solução preparada com concentração de 5 g/L;
- Coagulantes adjuvantes: O magnafloc LT31, LT32 e LT38 foram diluídos mil vezes para posterior dosagem de 1mg/L;
- Cloro: solução preparada pela diluição de água clorada da ETA do SRC.

Procedimento

- Preparar 6 copos de 2L e em cada um deles introduzir 2L da amostra recolhida;
- A cada copo adicionar a respectiva dose e coagulante previamente definidos;
- Iniciar a mistura rápida com agitador magnético e instalar elétrodo de pH;
- Adicionar gotas da suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ até obter pH desejado;
- Terminar mistura rápida após 2min;
- Transferir para o agitador jar-test e manter a agitação lenta a 30rpm durante 20min;
- Parar agitação e retirar agitadores, deixar repousar para que ocorra sedimentação;
- Registrar a evolução do tamanho dos flocos e a clarificação do sobrenadante ao longo do tempo até aos 30min;
- Determinar visualmente qual dosagem apresenta melhor tempo de floculação e melhor sedimentação.
- Recolher o sobrenadante de cada copo e recolha de lamas para determinar o volume produzido;
- Recolher amostra de cada sobrenadante para determinação da turvação;

- Filtrar o sobrenadante recolhido de cada copo para determinação dos SST;
- Recolher amostras do filtrado obtido de cada copo para determinação do residual de alumínio e ferro e ainda da absorção UV;

Para o ensaio *jar-test* envolvendo a aplicação de um coagulante adjuvante seguiu-se o mesmo procedimento apenas com a diferença de ser feita a adição deste em conjunto com o coagulante principal na etapa da mistura rápida.

No ensaio *jar-test* com aplicação do processo de pré-oxidação seguiu-se o mesmo procedimento apenas com a incorporação do cloro e respetivo tempo de contacto antecedendo a adição do coagulante.

Anexo C – Demanda de cloro

A solução de cloro aplicada nos ensaios e recolhida na ETA do Carvoeiro, produzida pela injeção de cloro gasoso foi padronizada por titulação antes de todos os ensaios para assim obter uma concentração real da solução.

Foi realizado o ensaio da demanda de cloro para a água recolhida no dia 14/05/2014 com a solução de cloro recolhida no mesmo dia. Após a realização do ensaio os valores obtidos estão representados na tabela.

Concentração inicial (mg/L)	10min			30min		
	Residual (mg/L)	pH	T (°C)	Residual (mg/L)	pH	T (°C)
0,5	0	6,48	17,5	0	6,47	17,5
1	0,16	6,5	17,3	0,13	6,47	17,6
1,5	0,46	6,49	17,4	0,37	6,49	17,6
2	0,69	6,48	17,4	0,68	6,51	17,5
3	1,59	6,51	17,6	1,5	6,51	17,4

No gráfico seguinte é visível a comparação entre os dois tempos de contacto.

