

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA



Luis Guilherme Bastos de Castro

Estudo sobre coagulação da água do mar

Trabalho de Graduação
2015

Civil-Aeronáutica

Luis Guilherme Bastos de Castro

Estudo sobre coagulação da água do mar

Orientador

Maj. Eng. Márcio Antônio da Silva Pimentel (ITA)

Curso de Engenharia Civil-Aeronáutica

SÃO JOSÉ DOS CAMPOS

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Divisão de Informação e Documentação

Castro, Luis Guilherme B.

Estudo sobre coagulação da água do mar

Luis Guilherme Bastos de Castro

São José dos Campos, 2015.

121f.

Trabalho de Graduação – Engenharia Civil-Aeronáutica –

Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2015

Orientador: Maj. Eng. Márcio Antônio da Silva Pimentel - PhD

1. Saneamento. 2. Tratamento de água do mar. 3 Dessalinização. 4. Osmose Inversa. 5. Coagulação.
6. Floculação. 7. Monitoramento Contínuo.

I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CASTRO, Luis Guilherme Bastos de. **Estudo sobre coagulação da água do mar**. 2015. 121f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Luis Guilherme Bastos de Castro

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo sobre a coagulação da água do mar

TIPO DO TRABALHO/ANO: Graduação / 2015

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias deste trabalho de graduação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta monografia de graduação pode ser reproduzida sem a autorização do autor.



Luis Guilherme Bastos de Castro

Rua Lêda Porto Freire, 101 – Cidade dos Funcionários

Fortaleza – CE – Brasil. CEP: 60824-020

ESTUDO SOBRE COAGULAÇÃO DA ÁGUA DO MAR

Essa publicação foi aceita como Relatório Final de Trabalho de Graduação



Luis Guilherme Bastos de Castro
Autor



Maj. Eng. Márcio Antônio da Silva Pimentel – PhD (Instituto Tecnológico de Aeronáutica)
Orientador



Prof. PhD Eliseu Lucena Neto
Coordenador do Curso de Engenharia Civil Aeronáutica

São José dos Campos, 26 de NOVEMBRO de 2015

Dedico esse trabalho à minha família,
por todo amor e por ter me ensinado a sonhar
e a correr atrás dos meus sonhos.

À minha namorada, Lívia, por toda a força e
compreensão, além de todo o amor e carinho
enquanto esse trabalho se desenvolvia.

Por fim, ao Prof. Dr. Marcelo De Julio
por todos os sábios conselhos e ensinamentos
que ajudaram esse trabalho a se concretizar.

Agradecimentos

A Deus por ter me concebido o direito de desfrutar desse mundo vivendo todos os bons e maus momentos de minha vida com pessoas incríveis e por estar comigo em todos eles, sempre me dando muita força, paz de espírito e sabedoria.

À minha família, grande responsável pelo homem que hoje sou, por todo amor e carinho, além de toda educação que a mim foram dados. Agora sei que tudo se constrói com muito trabalho e dedicação e que posso sonhar tão alto quanto queira, desde que eu esteja determinado a alcançar esse sonho. Isso não tem valor.

À minha namorada, Lívia, que, mesmo à distância, tem sido peça fundamental para o meu sucesso, dando-me todo apoio e carinho necessários e me fazendo uma pessoa melhor a cada dia.

Aos meus professores do curso, por todos os ensinamentos passados, pela tão aprazível convivência e pelos, às vezes, aparentemente impossíveis desafios impostos durante a graduação.

Aos alunos e ex-alunos da pós-graduação que me prestaram todo o apoio durante a execução dos ensaios. Sua ajuda foi fundamental para a conclusão do trabalho.

Aos meus grandes amigos do ITA que tornaram os últimos cinco anos da minha vida, os melhores. À turma 1 do FUND por me ensinar que ser pempa não é uma condição permanente, que o bullying não tem limites e que, às vezes, a cancerização pode ser à toa. Aos amigos da CIVIL-15 por todos os momentos compartilhados durante aulas, viradões, projetos, visitas, viagens e pela oportunidade de os ter representado. Aos colegas do RUMA por trazerem muito sal e informação em primeira mão. Aos amigos do 213, por comprarem a briga e não largarem do osso, formando juntos no mesmo apartamento.

Por fim, a todas as pessoas que, de alguma forma, deixaram sua marca em minha vida até esse momento. Certamente cada um contribuiu um pouco para que eu alcançasse esse sonho.

“Qual é? Qual foi? Porque que tu tá nessa?”

Francisco Everardo Oliveira Silva

Resumo

Devido à escassez hídrica e considerando que os oceanos detêm a maior quantidade de água do planeta, mas ainda pouco utilizada como fonte para processos de tratamento de água visando sua distribuição à população, mostra-se importante conhecer melhor os processos que envolvem a etapa preliminar do tratamento de águas salinas.

Esse pré-tratamento se assemelha bastante ao sistema convencional de tratamento utilizado no Brasil e no resto do mundo para água doce, no entanto, apenas um seleto grupo de países detém conhecimento nessa área. O estudo se apresenta também como a possibilidade de fazer o Brasil figurar nesse seleto grupo de pesquisadores que geram conhecimento sobre o tema. Atualmente já existem países como Israel que têm 67% da água para consumo doméstico proveniente do processo de dessalinização, utilizando na etapa de pré-tratamento o mesmo processo convencional, com coagulação, floculação, decantação e filtração.

Busca-se, com o auxílio do equipamento de monitoramento contínuo da floculação (EMCF), compreender um pouco melhor os mecanismos que dominam os processos de coagulação e floculação da água do mar, além de verificar o desempenho de dois sais de ferro como coagulantes (sulfato férrico e cloreto férrico) por meio da análise de suas curvas de evolução do índice de floculação (IF) ao longo do tempo.

Os resultados indicam um desempenho melhor do cloreto férrico frente ao sulfato férrico, além de levantarem indícios de que a dosagem ótima para remoção de turbidez deva encontrar-se no intervalo entre 10 mg/L e 15 mg/L. Além disso, confirmou-se o melhor desempenho do cloreto férrico na formação de flocos em água morna (20-35 °C) a um pH de 7,5.

Palavras-chave: Saneamento, Tratamento de água do mar, Dessalinização, Osmose Reversa, Coagulação, Floculação, Monitoramento contínuo.

Abstract

Due to water shortages and considering that the oceans hold the largest amount of water on the planet, but this source is still little used for treatment processes to its distribution to the population, it appears to be important to better understand the processes that involve the saline waters' preliminary stages of treatment.

This pretreatment is quite similar to conventional treatment system used in Brazil and elsewhere in the world for treating fresh water, however, only a select group of countries holds knowledge in this area. The study also presents the possibility of making Brazil included in this select group of researchers who generate knowledge on the topic. Nowadays, there are countries like Israel having 67% of household water from the desalination process using as pre-treatment step, the same conventional process with coagulation, flocculation, sedimentation and filtration used in Brazil.

It intends, with the help of continuous monitoring equipment flocculation (EMCF), to understand better the mechanisms that dominate seawater coagulation and flocculation, and to check the performance of two iron salts as coagulants (ferric sulfate and ferric chloride) by the analysis of the progress over time of the curves of the flocculation index (FI).

The results indicate better performance of the ferric chloride compared to the ferric sulfate, and raise evidence that the optimal dosage for turbidity removal should lie in the range between 10 mg / L and 15 mg / L. Furthermore, it was confirmed a better performance of ferric chloride in the formation of flocs in warm waters (20-35 ° C) at a pH of 7.5.

Keywords: Water-Treatment, Seawater Treatment, Desalination, Reverse Osmosis, Coagulation, Flocculation, Continuous Monitoring.

Lista de Figuras

Figura 1: Crescimento da população mundial de 1970 até 2030. Fonte: (WWAP , 2015)- adaptado.....	18
Figura 2: Comparativo entre anos 2000 e 2050 de demanda por água. Fonte: (WWAP, 2015) - adaptado	19
Figura 3: Média anual de estresse hídrico. Fonte: (MIT TECHNOLOGY REVIEW, 2015) – adaptado.....	21
Figura 4: Históricos do armazenamento em todos os reservatórios do estado de São Paulo e do volume de água produzido pela SABESP, no período de 2012 a 2015. Fonte: Boletim dos Mananciais SABESP 22/05/2015	22
Figura 5: Comparativo de demanda energética entre o transporte e tratamento, segundo 3 diferentes tipos, de um metro cúbico de água potável. Fonte: (MIT TECHNOLOGY REVIEW, 2015) - adaptado.....	22
Figura 6: Tecnologias de dessalinização. Fonte: (EL-DESSOUKY e ETTOUNEY, 2002)	24
Figura 7: Previsão de crescimento para o mercado de componentes para sistemas de osmose inversa. Fonte: (BCC RESEARCH, 2014) – adaptado.	25
Figura 8: Capacidade de produção de plantas médias a muito grandes de dessalinização por OI instaladas nos últimos 35 anos. Fonte: (VILLACORTE, TABATABAI, et al., 2015) – adaptado	25
Figura 9: Esquema de possível envolvimento de (a) biopolímeros coloidais, (b) PET, (c) protobiofilme (PET em suspensão com bastante crescimento microbiano), (d) bactérias planctônicas que aderem de maneira reversível e (e) de maneira irreversível. Após algum tempo (minutos ou horas), quando há grande disponibilidade de nutrientes, (f) uma cobertura contínua de um biofilme maduro pode se desenvolver na membrana. Fonte: (BAR-ZEEV, BELKIN, et al., 2012) – adaptado por (VILLACORTE, TABATABAI, et al., 2015)	27
Figura 10: Típica distribuição média anual de algas baseada na concentração de clorofila-a para o ano de 2009. Fonte: http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/cgi/l3 - adaptado.....	28
Figura 11: Remoção de contaminantes por membranas de osmose inversa. Fonte: (VOUTCHKOV, 2013) - adaptada.....	29
Figura 12: Opções de pré-tratamento e esquemas aplicáveis a uma planta de OI de água do mar. Fonte: (VILLACORTE, TABATABAI, et al., 2015) - adaptada.....	30
Figura 13: Vista aérea da planta de Tampa Bay destacando os canais de entrada e saída. Tampa - FL, USA. Fonte: (WATER REUSE ASSOCIATION, 2011) - adaptada	31
Figura 14: Esquema de captação superficial offshore. Fonte: (WATER REUSE ASSOCIATION, 2011) - adaptada.....	32
Figura 15: Esquema ilustrativo de poço vertical. Fonte: (WATER REUSE ASSOCIATION, 2011) - adaptada	32
Figura 16: Esquema ilustrativo de poço horizontal. Fonte: (WATER REUSE ASSOCIATION, 2011) – adaptada	33
Figura 17: Esquema ilustrativo de execução de um poço inclinado. Fonte: (WATER REUSE ASSOCIATION, 2011) - adaptada.....	33

Figura 18: Esquema de estrutura convencional de entrada offshore. Fonte: (MISSIMER, 2009) – adaptada.....	35
Figura 19: a) Barril em forma de T com arame em forma de cunha realizando a captação offshore. b) Detalhe construtivo e perfil das cunhas que compõe a tela do barril. Fontes: Johnson Screens – adaptadas.....	35
Figura 20: Esquema da DCE. Fonte: (REYNOLDS, 1996) - adaptada	38
Figura 21: Variação da energia potencial de interação entre partículas coloidais. Fonte: CEPIS (1984) apud PAVANELLI (2001) - modificado	40
Figura 22: Esquema do mecanismo de adsorção e formação de pontes (a) e reestabilização das partículas por dosagem excessiva de polímero (b). Fonte: (TRIPATHY e DE, 2006).....	41
Figura 23: Curva típica MFI. Fonte: (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2011).....	47
Figura 24: Exemplo de distribuição de frequência do tamanho das partículas. Fonte: (SALINAS-RODRIGUEZ, AMY, et al., 2015)	56
Figura 25: Diferentes modos de aplicação de coagulante e sua combinação com processos primários e secundários. Fonte: (VILLACORTE, TABATABAI, et al., 2015) – adaptado de (TABATABAI, 2014.)	57
Figura 26: Solubilidade do $Al(OH)_3$ na água do mar como uma função do pH às temperaturas de 10 e 35 °C. Fonte: (EDZWALD e HAARHOFF, 2011).....	58
Figura 27: Frações de espécies de Fe dissolvidas (a) e diagrama de solubilidade para o hidróxido férrico (b) para a água do mar a 10°C (esq.) e 35°C (dir.). Fonte: (EDZWALD e HAARHOFF, 2011)	60
Figura 28: Efeito do quitosano 1mg/L como auxiliar de coagulação ao sulfato ferroso e ao sulfato de alumínio na eficiência de remoção de turbidez da água do mar. Fonte: (TABATABAI, 2014.)	63
Figura 29: Efeito do quitosano (dissolvido em HCl) na eficiência de remoção de turbidez da água do mar e no seu pH final. Fonte: (ALTAHER, 2012).....	64
Figura 30 Comparação entre a eficiência de remoção de turbidez pelo quitosano como coagulante primário dissolvido em HCl e em Ácido acético. Fonte: (ALTAHER, 2012).....	64
Figura 31: Esquema de um decantador de alta taxa com canais centrais para descarga de lodo, distribuição de água floculada e coleta de água decantada. Fonte: (DI BERNARDO, 1993).....	67
Figura 32: Esquema simplificado de uma unidade de flotação por ar dissolvido. Fonte: (TABATABAI, 2014.) - adaptada	69
Figura 33: Esquema de um tanque de flotação mostrando as zonas de contato e de separação. Fonte: (EDZWALD, MALLEY e YU, 1990) - adaptada.....	70
Figura 34: Relação entre o crescimento de bactérias e a remoção de COD em filtro de meio granular com camada de carbono ativado granular com velocidade de filtração de 5 m/h. Fonte: (GAYATHRI NAIDU, 2013)	73
Figura 35: Filtros diretos a gravidade na planta de dessalinização de Gold Coast, Austrália. Fonte: (VOUTCHKOV, 2013).	75
Figura 36: Esquema de bloco cerâmico para lavagem com água.....	77
Figura 37: Esquema de um bloco de plástico para lavagem de filtro com água e ar.	77
Figura 38: Tanque de filtração combinado com unidade de flotação. Fonte: (VOUTCHKOV, 2010)	81

Figura 39: Esquemas de filtros por pressão. a) perfil de um filtro horizontal; b) Seção transversal de um filtro horizontal por pressão; c) Seção transversal de um filtro vertical por pressão. Fonte: (REYNOLDS, 1996) – adaptado	82
Figura 40: Tanques de filtração da usina de Ashkelon com cobertura plástica para evitar a proliferação de algas nos filtros - Israel. Fonte: (STRATFOR - GLOBAL INTELLIGENCE)	84
Figura 41: Fluxograma destacando as principais etapas experimentais do trabalho.	92
Figura 42: Jartest Ethik utilizado no desenvolvimento da parte experimental.	94
Figura 43: Equipamento de monitoramento contínuo da floculação (EMCF), onde é possível visualizar o micro controlador Arduíno, o corpo do sensor, o tubo Masterflex Tygon 06409-16, a fonte de alimentação e o cabo USB, utilizado para conexão entre o EMCF e o computador.	94
Figura 44: Equipamentos utilizados durante o desenvolvimento dos experimentos. a) Bomba peristáltica; b) Espectrofotômetro; c) Centrífuga; d) pHmetro; e) Ultra purificador de água; f) Turbidímetro; g) Condutivímetro; h) Multímetro digital; i) Capela; j) Barrilete; l) Balança eletrônica; m) Agitador mecânico.	95
Figura 45: Imagem de satélite destacando as praias de Massaguaçu e Cocanha e o ponto que marca o referencial para as coletas. Fonte: Google Earth.....	98
Figura 46: Aparato experimental utilizado durante os ensaios.....	100
Figura 47: Curva típica obtida no estudo com o destaque das regiões de interesse com a dosagem de 10 mg/L de cloreto férrico como produto comercial (bauminas) na água do mar em pH = 8,0 e temperatura de 21,5 °C.	106
Figura 48: Curvas de variação do valor de IF com o tempo para as dosagens de 5, 10,15, 20 e 30 mg/L de Cloreto Férrico (produto comercial) em pH = 8,0.....	107
Figura 49: Curvas de variação do valor de IF com o tempo para as dosagens de 5, 10,15, 20 g/Le 30 mg/L de Cloreto Férrico (produto comercial) em pH = 7,5	107
Figura 50: Curvas de IF para os ensaios conduzidos em pH = 8,0 com a indicação dos valores aproximados dos tempos de obtenção de IF máximo.	108
Figura 52: Curvas de variação do valor de IF com o tempo para as dosagens de 5, 10,15, 20 e 30 mg/L de Sulfato Férrico (produto comercial) em pH = 8,0	110
Figura 53: Curvas de variação do valor de IF com o tempo para as dosagens de 5, 10,15, 20 e 30 mg/L de Sulfato Férrico (produto comercial) em pH = 8,0	111
Figura 54: Curvas de variação do valor de IF com o tempo para as dosagens de 10 e 15 mg/L de Sulfato Férrico (produto comercial) em pH = 8,0.....	111
Figura 55: Curvas de variação do valor de IF com o tempo para as dosagens de 5, 20 e 30 mg/L de Sulfato Férrico (produto comercial) em pH = 8,0.....	112
Figura 56: Jarros utilizados em uma bateria de ensaios com cloreto férrico em pH = 8,0. Destaque para a quantidade crescente de material de fundo com o aumento da dosagem de coagulante.	113
Figura 57: Jarros utilizados em uma bateria de ensaios com sulfato férrico em pH = 7,5. Destaque para a quantidade crescente de material de fundo com o aumento da dosagem de coagulante.	113

Lista de Tabelas

Tabela 1: Constituintes da água do mar e potenciais incrustadores	43
Tabela 2: Alguns parâmetros de qualidade importantes para a água do mar.	55
Tabela 3: Propriedades físicas e químicas da água estudada.....	63
Tabela 4: Parâmetros de projeto de um sistema de floculação em uma planta de dessalinização de água do mar.....	66
Tabela 5: Resumo das diferenças da água do mar em relação à água doce a 20 °C com salinidade $S = 35$ g/kg	71
Tabela 6: Composição da camada suporte - bocais simples.....	78
Tabela 7: Exemplos de grandes plantas de dessalinização com filtros por gravidade.	82
Tabela 8: Plantas de dessalinização grandes com filtros por pressão.....	85
Tabela 9: Comparação de percentuais do volume de captação transformados em rejeitos líquidos entre plantas com filtros de meio granular e plantas com membranas.	89
Tabela 10: Lista de equipamentos, materiais e produtos químicos utilizados nos experimentos.....	92
Tabela 11:Caracterização da água coletada após homogeneização.....	104

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

SABESP: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

MOA: Matéria orgânica algogênica

MOI: Matéria orgânica intracelular

MOE: Matéria orgânica extracelular

PET: Partículas exopoliméricas transparentes

OI: Osmose Inversa

PZ: Potencial Zeta

DBO: Demanda biológica de oxigênio

DQO: Demanda química de oxigênio

DCE: Dupla Camada Elétrica

CC: Camada Compacta

CD: Camada Difusa

pH: Potencial de hidrogênio

ETA: Estação de tratamento de água

ST: Sólidos totais

TSS: Total de sólidos em suspensão

NTU: Nephelometric Turbidity Units

SDI: Silt Density Index

MFI: Modified Density Index

I : Força iônica da água do mar

K_w^{SW} : Produto iônico da água do mar

S : Salinidade da água do mar

K_B^{sw} : Constante de acidez do boro na água do mar

C_T : Total de carbono inorgânico

COT: Carbono orgânico total

COD: Carbono orgânico dissolvido

FAD: Flotação por ar dissolvido

EAU: Emirados Árabes Unidos

RQA: Retrolavagem quimicamente assistida

CIP: Clean-in-place

ITA: Instituto Tecnológico de Aeronáutica

IF: Índice de floculação

EMCF: Equipamento de monitoramento contínuo da floculação

Sumário

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA	1
AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XIV
SUMÁRIO	XVI
1. CONTEXTO MUNDIAL E NACIONAL	18
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	29
2.1. OSMOSE INVERSA.....	29
2.2. CAPTAÇÃO DE ÁGUA.....	31
2.2.1. <i>Captação superficial</i>	33
2.2.2. <i>Captação sub superficial</i>	36
2.3. COAGULAÇÃO QUÍMICA.....	37
2.3.1. <i>Mecanismos de coagulação</i>	39
2.4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR.....	42
2.4.1. <i>Características físicas</i>	43
2.4.2. <i>Características químicas</i>	47
2.4.3. <i>Características biológicas</i>	53
2.5. COAGULAÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA DO MAR.....	56
2.5.1. <i>Principais coagulantes</i>	58
2.5.2. <i>Novos coagulantes utilizados</i>	62
2.6. FLOCULAÇÃO	65
2.7. DECANTAÇÃO.....	66
2.8. FLOTAÇÃO	68
2.9. FILTRAÇÃO	71
2.9.1. <i>Filtração da água do mar</i>	72
2.9.2. <i>Comparação entre filtração por meio granular e filtração por membranas</i>	87
3. MATERIAIS E MÉTODOS	92
3.1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	92
3.2. HOMOGENEIZAÇÃO DA ÁGUA DE ESTUDO	97
3.3. ENSAIOS UTILIZANDO O EMCF.....	99
3.4. SEQUÊNCIA DE PROCEDIMENTOS ADOTADOS.....	101
3.5. AQUISIÇÃO E MANIPULAÇÃO DOS DADOS	102
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DE ESTUDO.....	104
4.2. CURVA TÍPICA GERADA PELO EMCF APÓS A MANIPULAÇÃO DOS DADOS.....	105
4.3. ENSAIOS UTILIZANDO CLORETO FÉRRICO.....	106
4.4. ENSAIOS UTILIZANDO SULFATO FÉRRICO	109
5. CONCLUSÃO	114
5.1. EFEITO DO PH.....	114
5.2. DOSAGEM DO COAGULANTE	115

5.3.	TEMPO PARA A ESTABILIZAÇÃO DO VALOR DE IF.....	115
5.4.	ESCOLHA DO COAGULANTE	116
5.5.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	117
REFERÊNCIAS		118

1. Contexto Mundial e Nacional

“A água é o cerne do desenvolvimento sustentável. A água está diretamente ligada ao crescimento econômico, à redução da pobreza e ao desenvolvimento sustentável” (WWAP , 2015).

A figura 1 mostra o crescimento da população mundial nas últimas décadas. O crescimento acelerado gera uma demanda crescente por água. A figura 2 mostra o crescimento do consumo em 3 esferas intimamente ligadas pelas relações de consumo; a doméstica, a industrial e a de fornecimento de energia.

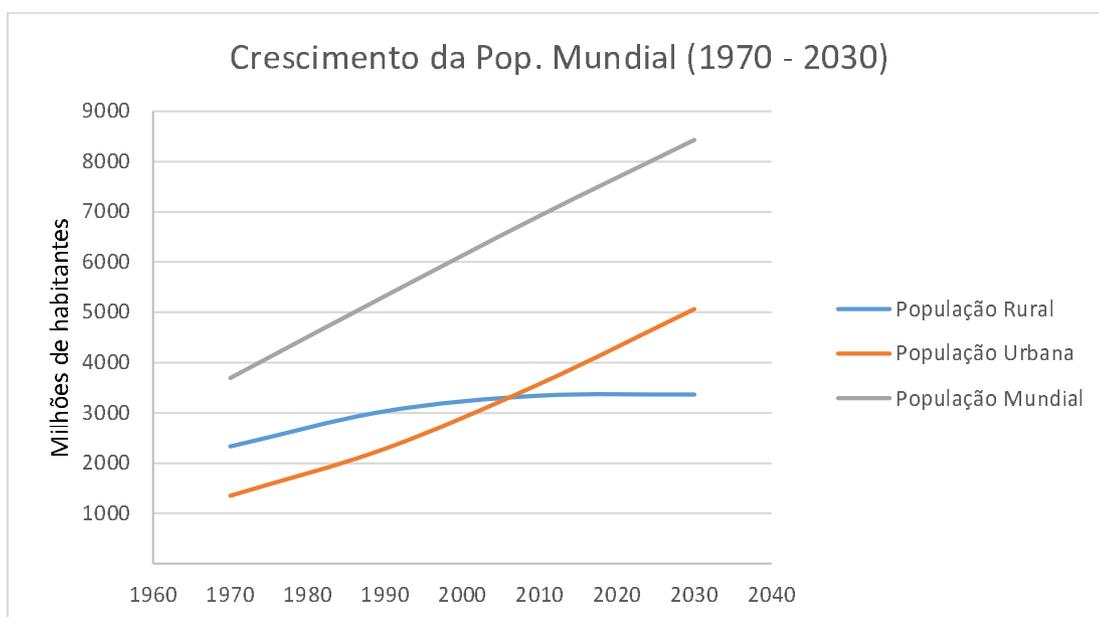


Figura 1: Crescimento da população mundial de 1970 até 2030. Fonte: (WWAP , 2015)- adaptado

Um aumento de demanda tão significativo, em apenas meio século, pode gerar consequências severas para a população mundial. Muitas regiões no planeta já passam por sérios problemas de disponibilidade de água. Estima-se que, em 2050, 5 bilhões de pessoas no mundo viverão em áreas de alto estresse hídrico, enquanto 1 bilhão de pessoas viverá em áreas com escassez de água (SCHLOSSER, 2014). A figura 3 apresenta a média anual de estresse hídrico no mundo, considerando dados de 1981-2010. Calcula-se o estresse hídrico considerando a razão entre volume retirado e volume disponível.

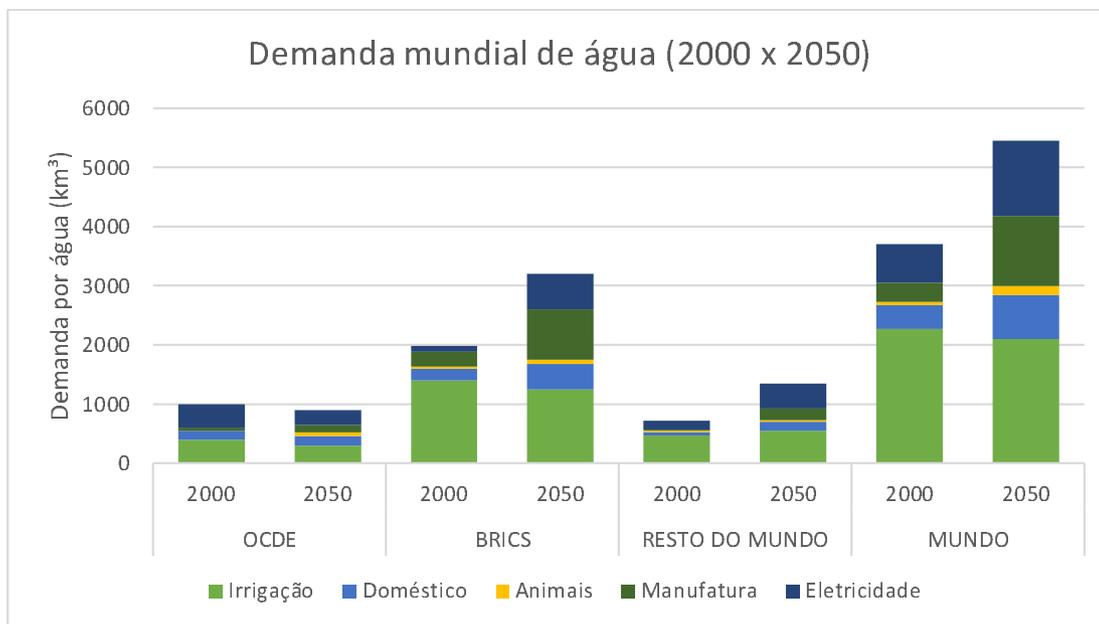


Figura 2¹: Comparativo entre anos 2000 e 2050 de demanda por água. Fonte: (WWAP, 2015) - adaptado

Verifica-se, portanto, que várias regiões densamente povoadas na Ásia, no Oriente Médio, no norte da África, no sudeste da Oceania, na Europa e no oeste dos Estados Unidos já se encontram em condições de alto estresse hídrico. No Brasil, verificam-se situações de estresse hídrico na região nordeste, que historicamente passa por grandes dificuldades quanto à disponibilidade de água, e mais recentemente no estado de São Paulo que passa pela sua maior seca nos últimos 80 anos.

A figura 4 mostra como variaram o nível dos mananciais a disposição da SABESP e a produção média mensal de água da empresa a partir de 2012. Observa-se que os reservatórios atualmente se encontram com menos da metade da capacidade de 2012, sem contar os valores dos volumes morto de Cantareira e de Guarapiranga. No entanto a produção, apesar de significativas quedas no consumo puxadas pelas tímidas ações de conscientização, restritas a pequenas propagandas e reportagens na televisão aberta que não conseguem transmitir à população leiga a dimensão da crise hídrica que o país passa, e por diminuição da pressão nas linhas e racionamentos programados, não acompanhou a queda

¹ OCDE: Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico; BRICS: Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul.

dos níveis dos reservatórios. Além disso, as chuvas nas regiões dos reservatórios têm sido bastante escassas tornando a cada dia, mais crítica a situação do abastecimento de água da região metropolitana da grande São Paulo.

As regiões que possuem grandes dificuldades de abastecimento de água potável utilizando a água de rios ou aquíferos buscam soluções alternativas para obter esse recurso natural tão importante. Segundo UNEP (2015), metade da população mundial vive a no máximo 60 km do mar e três quartos de todas as maiores cidades do mundo estão localizadas na costa. Tanta demanda concentrada nessas regiões costeiras gera situações de estresse hídrico recorrente. Pode-se visualizar na figura 3 uma grande quantidade de cidades que se localizam em regiões costeiras e sofrem estresse hídrico alto, ou muito alto.

Atualmente as plantas de dessalinização em Israel já produzem aproximadamente 67% da água destinada ao consumo doméstico do país. São 500 milhões dos 750 milhões de metros cúbicos de água potável consumidos domesticamente. Evidentemente os custos para a captação, o tratamento e a distribuição de água do mar dessalinizada são mais altos que os de outros sistemas de tratamento de água, principalmente por conta da alta demanda energética que as plantas de dessalinização exigem e da baixa produção efetiva, pois, em média, apenas metade da água captada é efetivamente distribuída na planta mais moderna desse país.

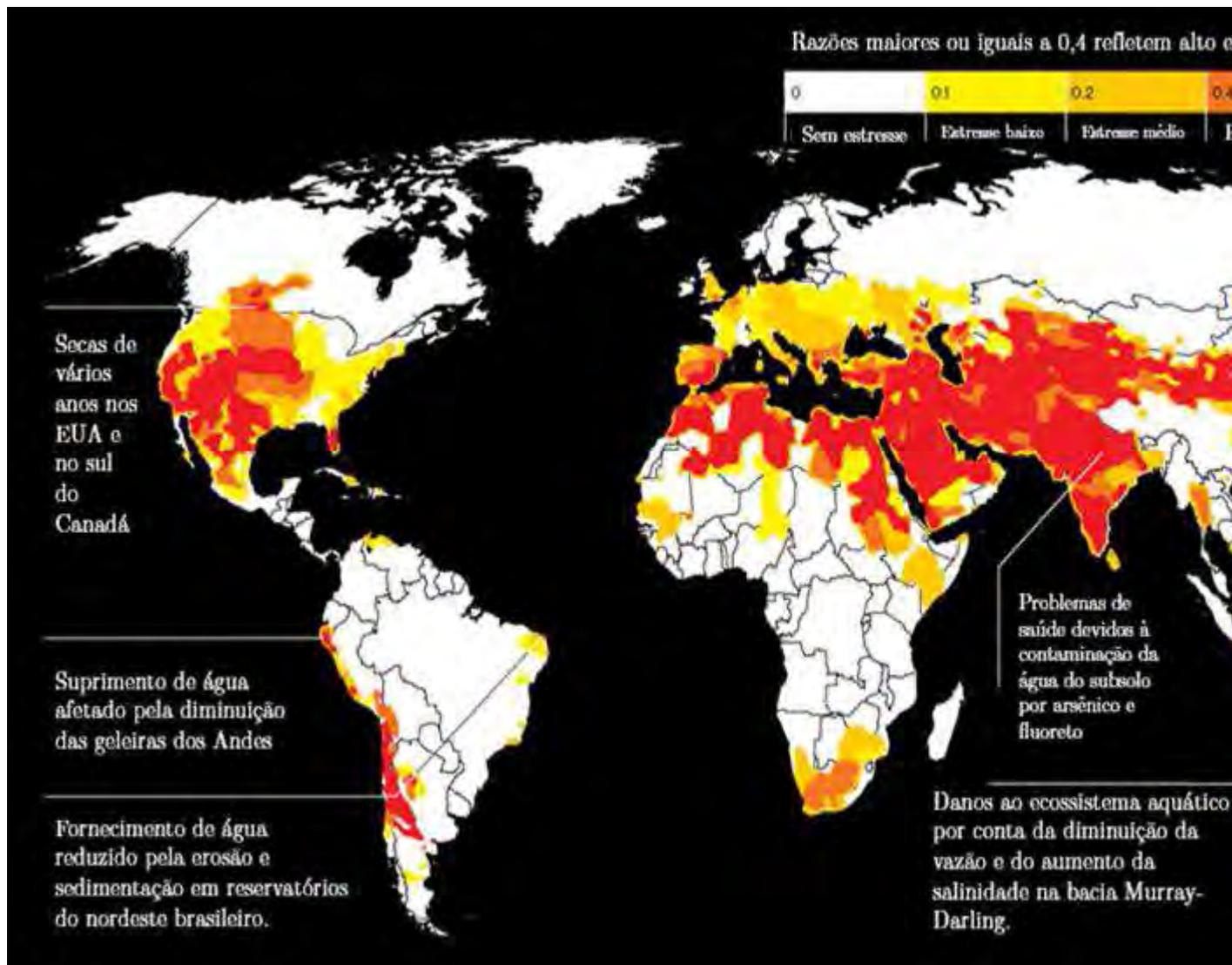


Figura 3: Média anual de estresse hídrico. Fonte: (MIT TECHNOLOGYREVIEW, 2015) – adaptado

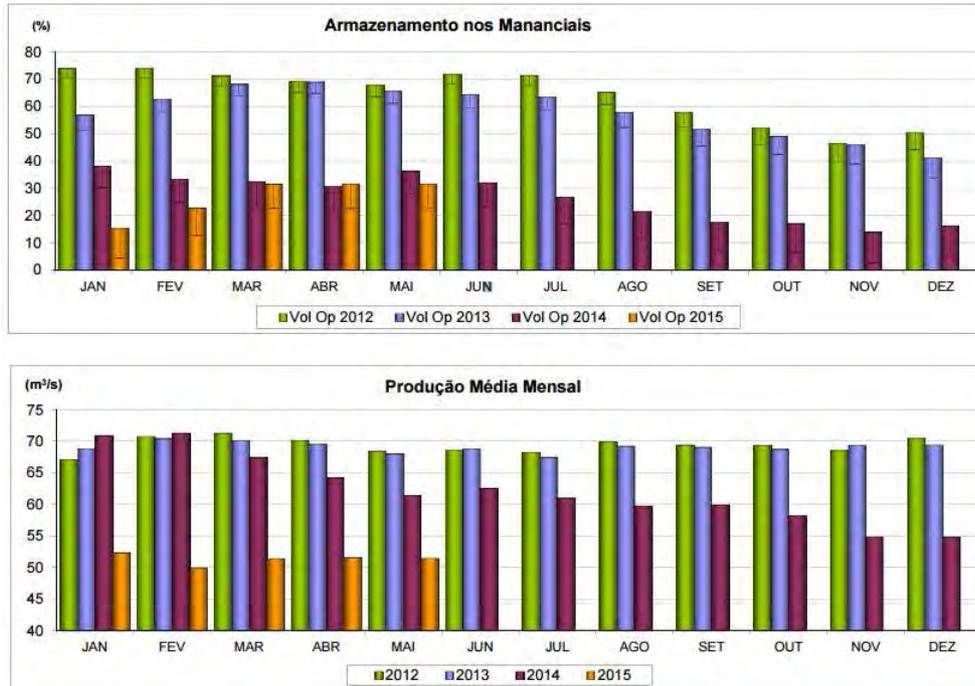


Figura 4²: Históricos do armazenamento em todos os reservatórios do estado de São Paulo e do volume de água produzido pela SABESP, no período de 2012 a 2015. Fonte: Boletim dos Mananciais SABESP 22/05/2015

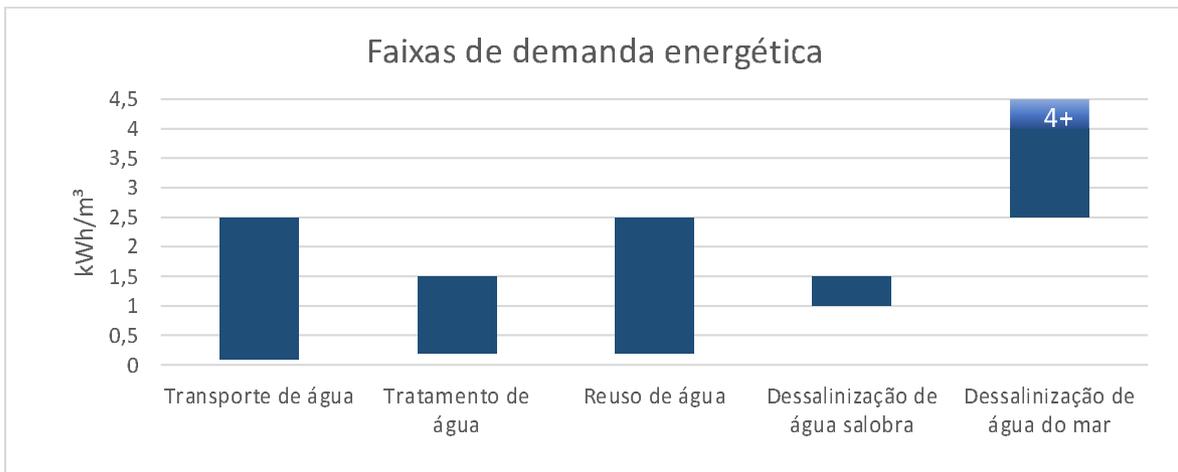


Figura 5: Comparativo de demanda energética entre o transporte e tratamento, segundo 3 diferentes tipos, de um metro cúbico de água potável. Fonte: (MIT TECHNOLOGY REVIEW, 2015) - adaptado.

² Nesse gráfico não é contabilizado o volume morto de nenhum reservatório.

Os intervalos entre cada um dos tipos de tratamento de água apresentados acima se devem a existência de alguns processos diferentes para realiza-los. Existem dois tipos gerais de tecnologias de tratamento de água salgada largamente utilizados: evaporação termal (destilação) e a separação por membranas utilizando osmose inversa. Juntos esses dois métodos são responsáveis por aproximadamente 94% do volume de água dessalinizada no mundo, destilação 34% e osmose inversa 60%. Além deles, há também dois outros métodos bastante conhecidos, mas que são responsáveis juntos por apenas 6% do volume de água dessalinizada no mundo: eletrodialise e trocas iônicas (VOUTCHKOV, 2013). A figura 6 ilustra a quantidade de diferentes processos de dessalinização existentes.

Atualmente o mercado de dessalinização por osmose inversa vem crescendo consideravelmente e apresenta boas perspectivas de crescimento para o futuro principalmente por essa alternativa ser mais econômica que as tecnologias de dessalinização térmica. Segundo BCC RESEARCH (2014), o mercado de componentes para sistemas de osmose inversa pode chegar a movimentar US\$ 8,9 bi. A figura 7 mostra a previsão de crescimento para esse mercado e a figura 8 mostra a capacidade de produção de plantas médias e muito grandes de dessalinização e os seus respectivos anos de instalação.

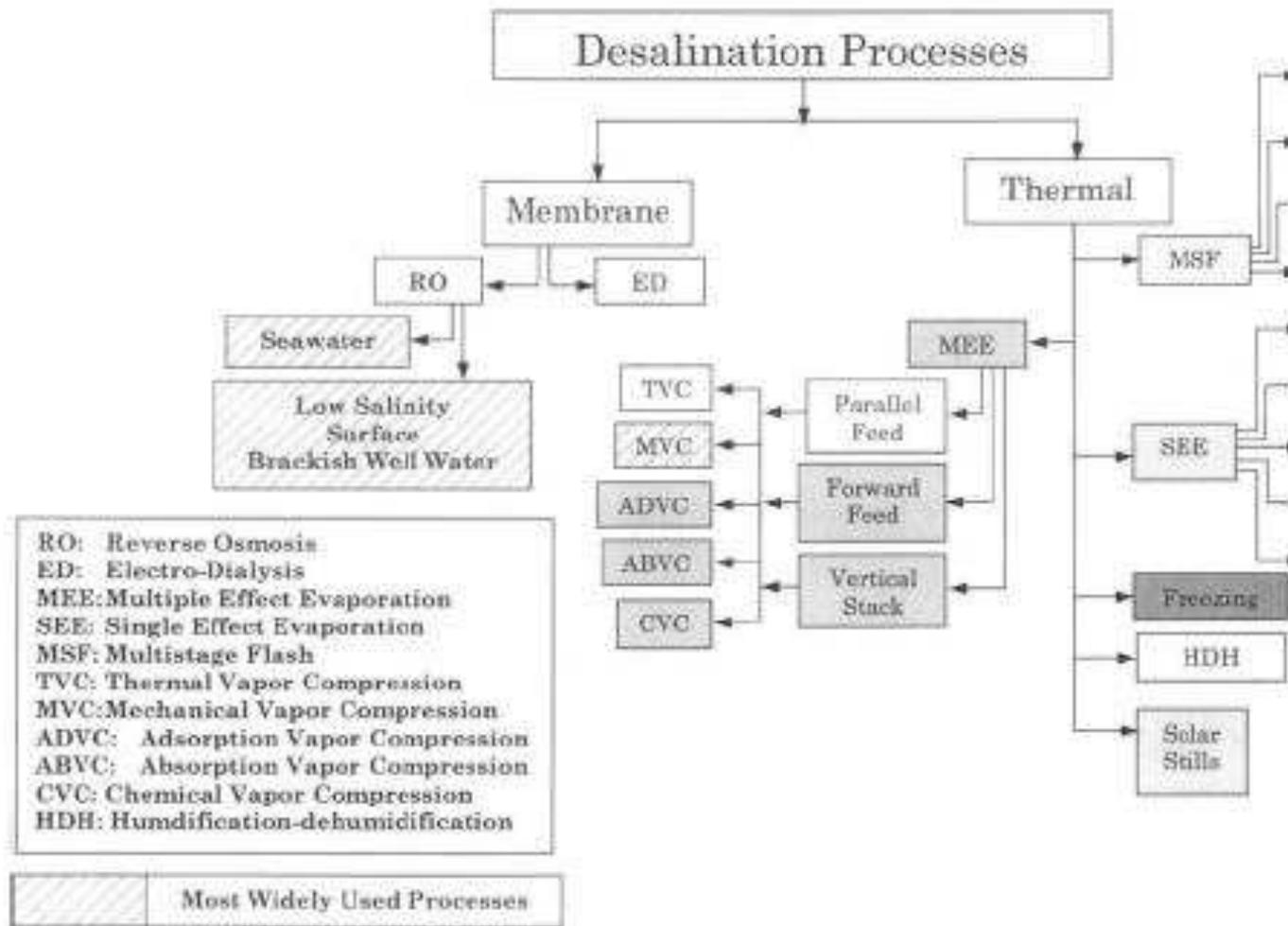


Figura 6: Tecnologias de dessalinização. Fonte: (EL-DESSOUKY e ETTOUNEY, 2002)

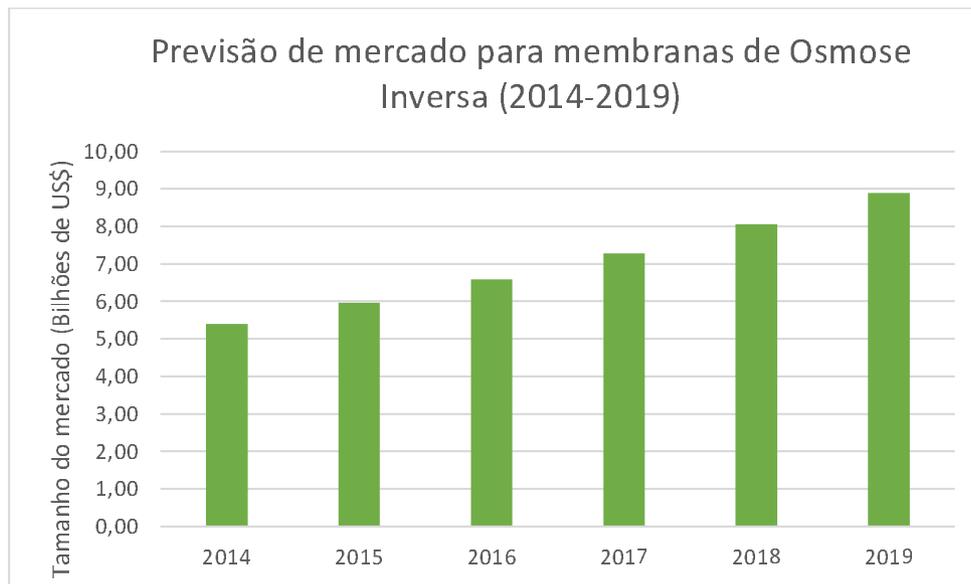


Figura 7: Previsão de crescimento para o mercado de componentes para sistemas de osmose inversa. Fonte: (BCC RESEARCH, 2014) – adaptado.

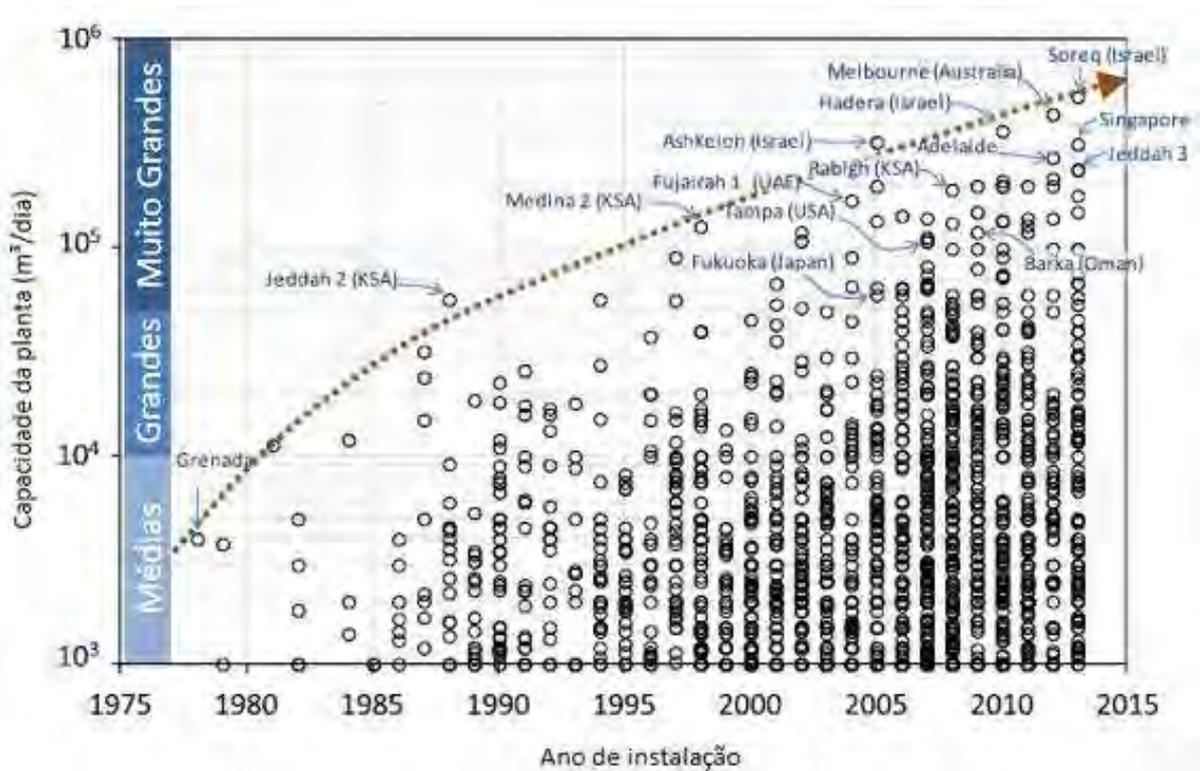


Figura 8: Capacidade de produção de plantas médias a muito grandes de dessalinização por OI instaladas nos últimos 35 anos. Fonte: (VILLACORTE, TABATABAI, et al., 2015) – adaptado

A linha de tendência do gráfico da figura 8 indica que, em pouco tempo, aproximadamente em 2020, haverá plantas de dessalinização com capacidade de produção de 10^6 m³/dia, que dá uma produção de aproximadamente 11,6 m³/s.

O principal desafio que os sistemas de osmose inversa enfrentam é a incrustação nas membranas (TABATABAI, 2014.), que afeta o processo tanto na quantidade, quanto na qualidade da água tratada. A incrustação nas membranas pode causar a necessidade de limpeza frequente, aumentando o tempo ocioso da membrana, diminuição da vida útil da membrana, maior consumo de energia e produção de água de pior qualidade (VILLACORTE, TABATABAI, et al., 2015).

O principal causador desse problema nas plantas de dessalinização de água do mar são os booms de algas, que ocorrem quando o fito plâncton de uma região prolifera de maneira exponencial devido à disponibilidade de nutrientes e luz solar. Esse fenômeno tem caráter sazonal e costuma ocorrer na primavera, quando as condições de iluminação natural e temperatura favorecem o crescimento das células das algas (TABATABAI, 2014.). Os booms de algas produzem matéria orgânica algogênica (MOA) de diferentes formas e concentrações. A MOA compreende matéria orgânica intracelular (MOI) gerada pela autólise das células e constituída por proteínas, ácidos nucleicos, lipídios e pequenas moléculas como matéria orgânica extracelular (MOE), formada pela excreção metabólica e composta mormente por polissacarídeos (FOGG, 1983). Uma fração significativa desses exopolissacarídeos, conhecida como partículas exopoliméricas transparentes (PET), é bastante grudenta, o que a torna uma forte candidata a aderir e a acumular-se sobre a superfície das membranas de OI (VILLACORTE, TABATABAI, et al., 2015). As PETs servem também como uma boa plataforma para a colisão e aderência de bactérias que podem utilizar os nutrientes da água para crescerem e se reproduzirem formando um biofilme denso sobre as membranas de OI. A figura 9 apresenta um esquema da aderência de substâncias sobre as membranas de OI.

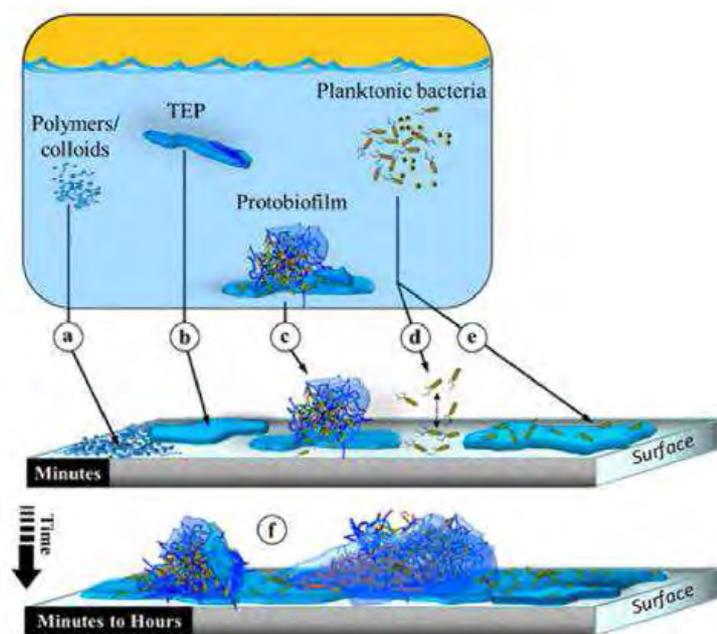


Figura 9: Esquema de possível envolvimento de (a) biopolímeros coloidais, (b) PET, (c) protobiofilme (PET em suspensão com bastante crescimento microbiano), (d) bactérias planctônicas que aderem de maneira reversível e (e) de maneira irreversível. Após algum tempo (minutos ou horas), quando há grande disponibilidade de nutrientes, (f) uma cobertura contínua de um biofilme maduro pode se desenvolver na membrana. Fonte: (BAR-ZEEV, BELKIN, et al., 2012) – adaptado por (VILLACORTE, TABATABAI, et al., 2015)

No caso das regiões costeiras brasileira, esse fenômeno é potencializado pelo lançamento de esgotos domésticos não tratados. No entanto, comparada a outras regiões costeiras no mundo, o litoral brasileiro possui pequena concentração de algas, como se pode verificar na figura 10. Isso constitui uma vantagem natural considerável a utilização do sistema de osmose inversa.

Embora, por um lado, os booms de algas possam ser benéficos para a cadeia alimentar do ambiente aquático, visto que há uma maior disponibilidade de alimento para as espécies da região (FALKOWSKI, BARBER e SMETACEK), por outro lado, alguns desses eventos são prejudiciais para o meio ambiente e para humanos devido as suas altas concentrações de biomassa e pela liberação de toxinas. Os efeitos adversos incluem mudança de coloração da água do mar (e.g marés vermelhas), consumo excessivo do oxigênio dissolvido na água, diminuição da intensidade de luz solar penetrante e lançamento de toxinas que são capazes de causar a morte de organismos aquáticos e mamíferos (SELLNER, DOUCETTE e

KIRKPATRICK). No Brasil, na cidade de Caruaru-PE, em 1996, ocorreu um incidente de intoxicação humana que levou a óbito 60 pacientes de uma clínica que utilizou água intoxicada na hemodiálise dos pacientes. (AMBIENTE BRASIL, 2015)

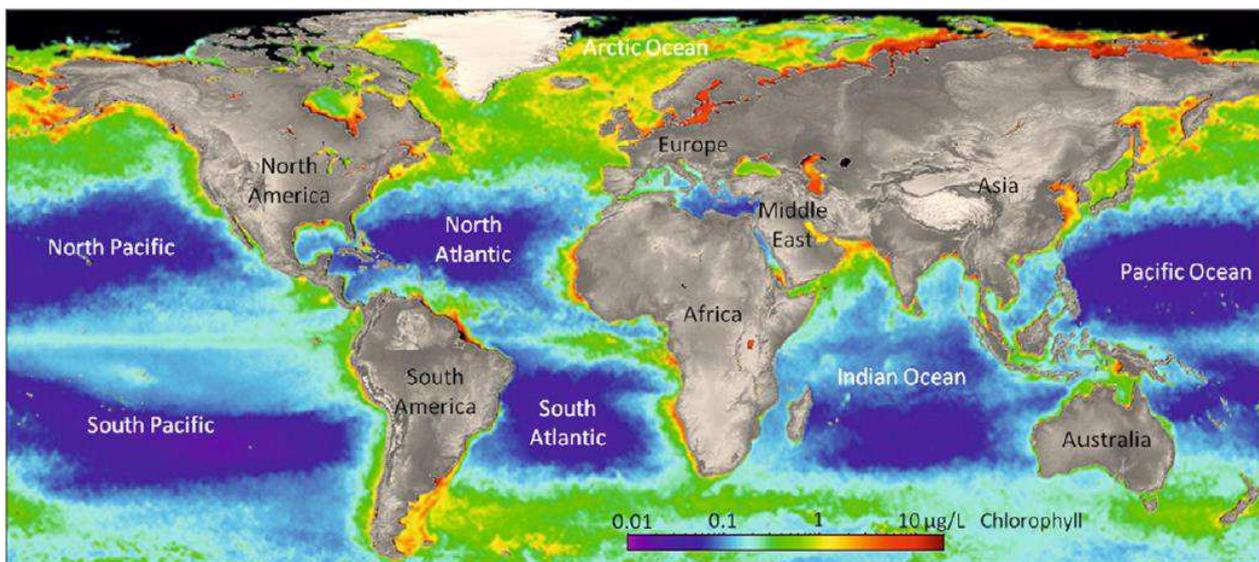


Figura 10: Típica distribuição média anual de algas baseada na concentração de clorofila-a para o ano de 2009. Fonte: <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/cgi/l3> - adaptado

Portanto, as etapas envolvidas no pré-tratamento convencional da água são de grande importância para ajudar a mitigar problemas nas membranas durante a etapa da osmose inversa e a atividade nas membranas de osmose inversa podem evitar a contaminação de pessoas pelas toxinas produzidas por alguns grupos específicos de algas (e.g hepatotoxinas, neurotoxinas, citotoxinas e dermatotoxinas, todas produzidas por cianobactérias), visto que alguns estudos mostram que membranas de OI podem remover mais de 99% das toxinas derivadas de algas (LAYCOCK, ANDERSON, et al., 2012).

Nesse texto, por pré-tratamento convencional entende-se: coagulação, floculação, decantação e filtração da água em filtro granular de dupla camada (areia e antracito) a gravidade. A maioria das plantas de tratamento de água do mar, especialmente no Oriente Médio, possuem um sistema de pré-tratamento convencional.

Sabendo disso, e de que a coagulação é uma etapa fundamental para a remoção impurezas em geral. Este trabalho tem por objetivo estudar a etapa de coagulação para a água do mar.

2. Revisão de Literatura

2.1. Osmose Inversa

Também conhecido como osmose reversa, é o processo no qual água contendo sais minerais, sólidos suspensos, matéria orgânica solúvel e insolúvel, microrganismos aquáticos e gases dissolvidos é forçada sobre altas pressões através de uma membrana semipermeável (VOUTCHKOV, 2013). Uma membrana é dita semipermeável quando seletivamente permite passar água a taxas muito mais altas que qualquer outro constituinte contido na água de entrada.

A maioria dos elementos presentes na água que entra no processo de osmose inversa são retidos nas membranas, enquanto a água purificada passa através da membrana. A figura 11 ilustra os tamanhos e tipos de sólidos removidos pelas membranas de osmose inversa quando comparadas às utilizadas na microfiltração.

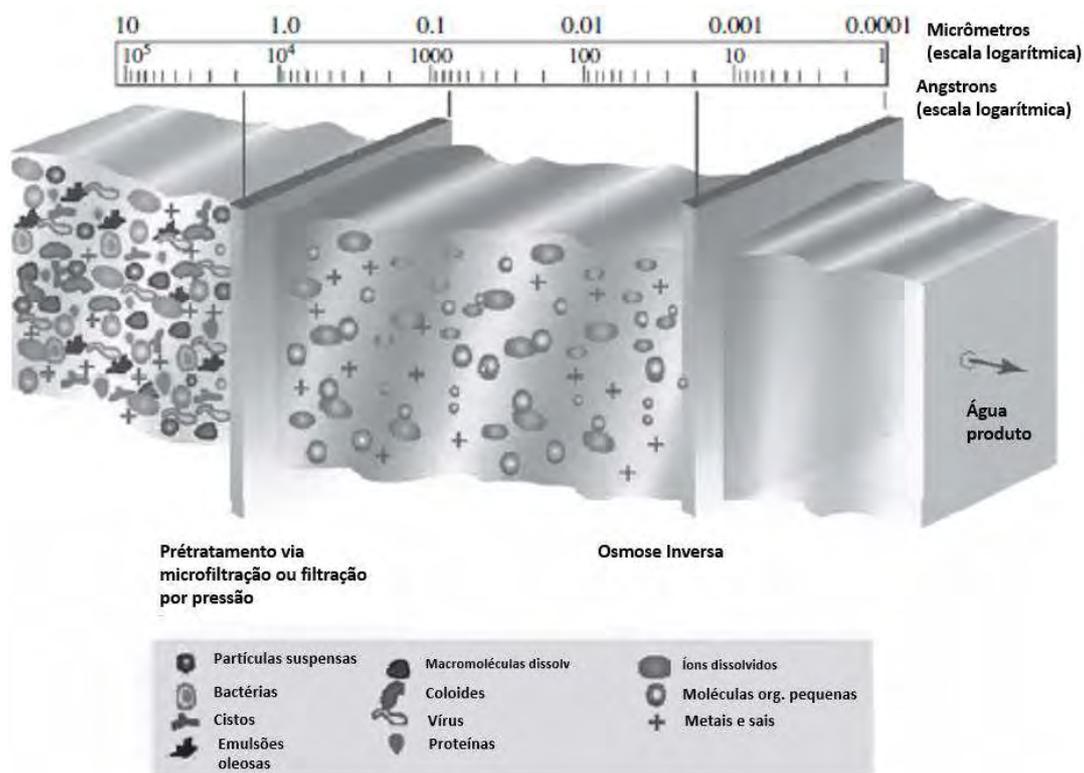


Figura 11: Remoção de contaminantes por membranas de osmose inversa. Fonte: (VOUTCHKOV, 2013) - adaptada

Membranas utilizadas na osmose inversa são capazes de reter sólidos particulados e dissolvidos, no entanto elas são projetadas para filtrar compostos solúveis (íons minerais). Esses tipos de membranas não são capazes de armazenar e remover de sua superfície grandes quantidades de sólidos suspensos. Caso opte-se por diretamente aplicar a osmose inversa a uma água do mar que não tenha passado por um pré-tratamento, pode-se esperar uma rápida colmatação da membrana, desta forma impedindo a viabilidade do tratamento de água por meio dessa tecnologia.

Portanto, uma etapa de pré-tratamento, como a mostrada na figura 11, se mostra fundamental para a viabilidade técnica e econômica do processo de dessalinização de água.

A figura 12 mostra os possíveis esquemas das mais tradicionais etapas de pré-tratamento existentes atualmente para o condicionamento da água do mar passar pelas membranas de OI.

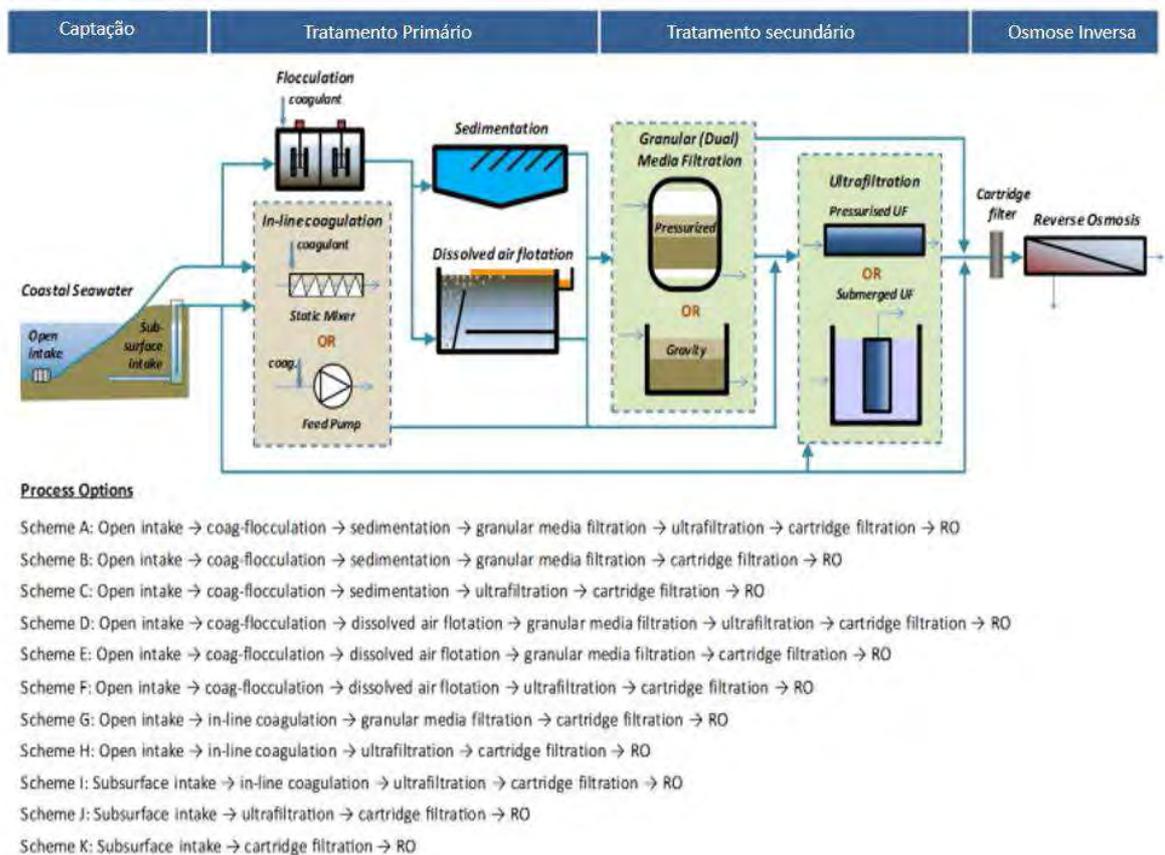


Figura 12: Opções de pré-tratamento e esquemas aplicáveis a uma planta de OI de água do mar. Fonte: (VILLACORTE, TABATABAI, et al., 2015) - adaptada

2.2. Captação de água

As estruturas de captação são componentes chaves de toda planta de dessalinização, independente do processo utilizado para remoção de sal da água. O tipo e a posição desses dispositivos têm impactos consideráveis sobre a qualidade da água admitida e tratada, sobre o custo de produção da água e sobre a dimensão impactos ambientais causados pela planta (VOUTCHKOV, 2013), portanto o projeto desses dispositivos é fundamental para garantia da efetividade e performance do pré-tratamento da água (HENTHORNE e BOYSEN, 2015).

O principal objetivo desses dispositivos é coletar a água do mar/oceano com qualidade adequada, sobre um fluxo consistente ao longo de toda a vida útil da usina de dessalinização. Eles podem ser divididos em duas categorias: captação superficial (mar aberto) e captação sub superficial (águas subterrâneas) (VOUTCHKOV, 2013).

Os dispositivos de coleta superficial coletam água diretamente de um corpo d'água na superfície (oceanos e rios ou lagos com água salobra) por meio de uma estrutura de captação em terra (figura 13), ou no mar – offshore – (figura 14) e de uma tubulação que conecta essa estrutura à planta de dessalinização. A coleta sub superficial é realizada por poços verticais (figura 15), horizontais (figura 16), ou inclinados (figura 17) e galerias de infiltração que retiram água salina de algum aquífero com água salobra – dessalinização de água salobra – ou de um aquífero costeiro próximo, ou offshore – dessalinização da água do mar.



Figura 13: Vista aérea da planta de Tampa Bay destacando os canais de entrada e saída. Tampa - FL, USA. Fonte: (WATER REUSE ASSOCIATION, 2011) - adaptada

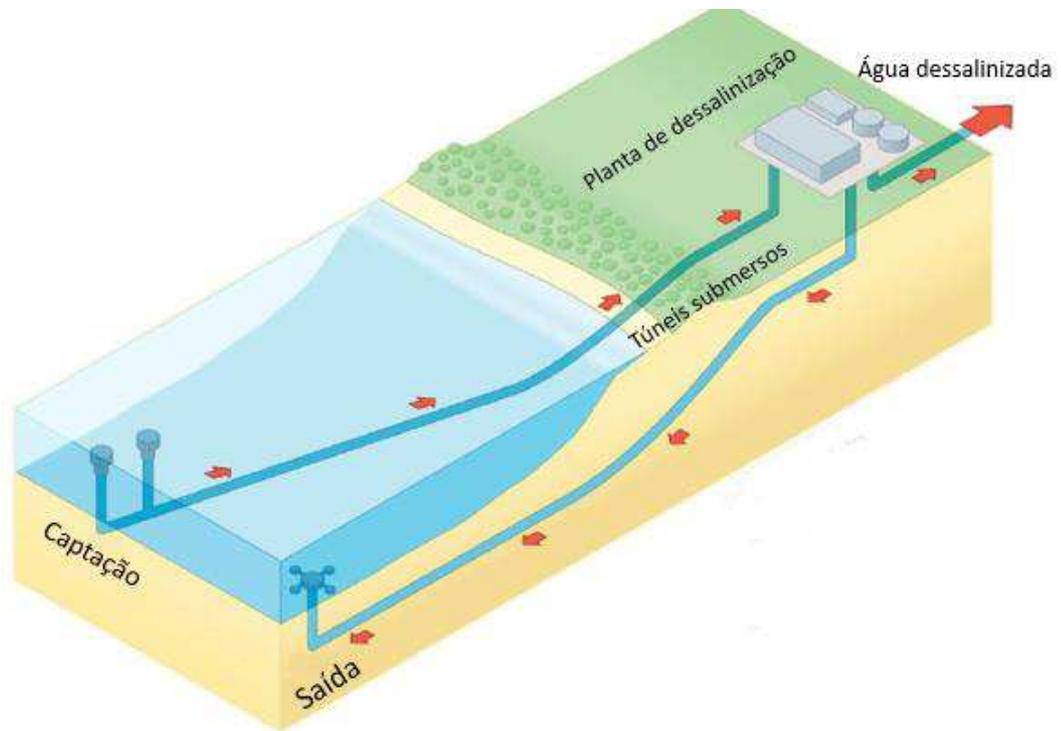


Figura 14: Esquema de captação superficial offshore. Fonte: (WATER REUSE ASSOCIATION, 2011) - adaptada

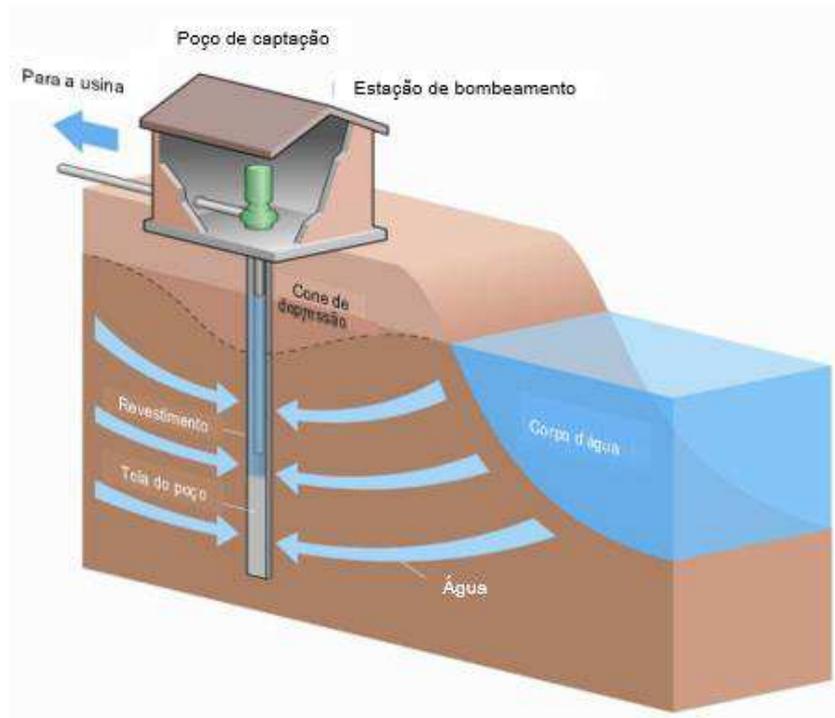


Figura 15: Esquema ilustrativo de poço vertical. Fonte: (WATER REUSE ASSOCIATION, 2011) - adaptada

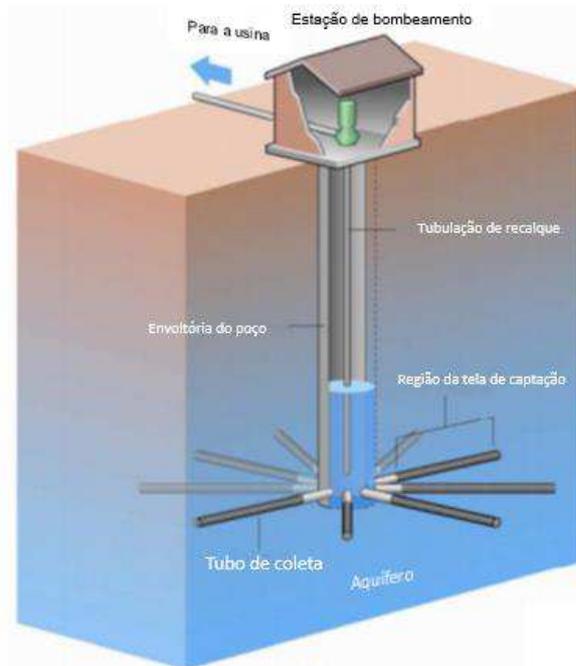


Figura 16: Esquema ilustrativo de poço horizontal. Fonte: (WATER REUSE ASSOCIATION, 2011) – adaptada

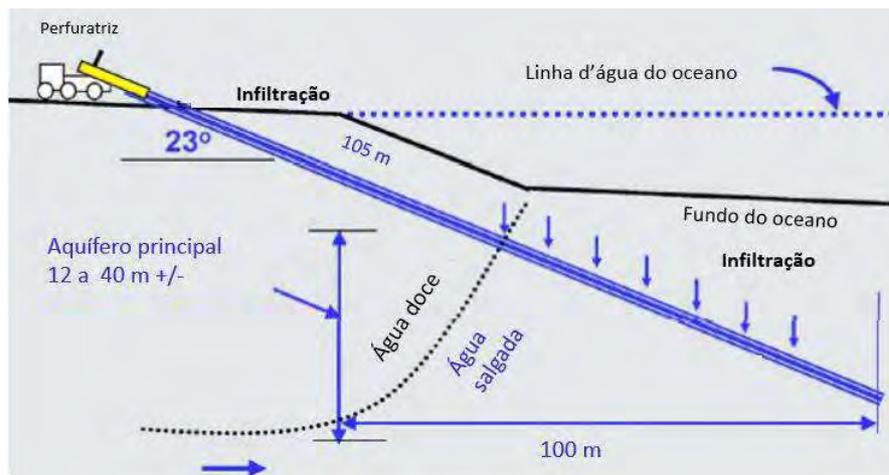


Figura 17: Esquema ilustrativo de execução de um poço inclinado. Fonte: (WATER REUSE ASSOCIATION, 2011) - adaptada

2.2.1. Captação superficial

Baseando-se na posição da estrutura de captação, classificam-se como em terra e offshore as estruturas de captação superficial da água. As estruturas em terra são construídas nas margens do corpo d'água enquanto as offshore encontram-se submersas e distantes entre algumas dezenas de metros e alguns quilômetros da costa.

2.2.1.1. Captação superficial em terra

Nesses sistemas, a água é desviada do oceano por meio de um grande canal de concreto (figura 13) que a conduz a um sistema de peneiras formado por uma primeira etapa mais grosseira e uma segunda etapa mais fina para, em seguida, ser bombeada para o pré-tratamento (HENTHORNE e BOYSEN, 2015).

Uma vantagem chave desse tipo de captação é o seu custo mais barato quando comparado ao de captação em alto mar, especialmente em grandes plantas de dessalinização. No entanto, esse tipo de captação normalmente admite água de pior qualidade, pois é projetado para coletar água de toda a profundidade da coluna de água e sua localização encontra-se próximo a zona de quebra das ondas, onde há um contínuo levantamento de areia e de partículas que ficam dispersas na água, aumentando significativamente sua turbidez. Além disso, em profundidades de 8 a 10 m, típicas dos canais de coleta, a água apresenta quantidades de algas, de matéria orgânica e sólidos suspensos consideravelmente superiores às aquelas provenientes de maiores profundidades (VOUTCHKOV, 2013).

A qualidade da água admitida é, portanto, o motivo para esse tipo de estrutura ser pouco utilizado em plantas equipadas com membranas, visto que os custos necessários para a adequação da água durante o pré-tratamento se tornam um limitante. No entanto, esta é a principal escolha no projeto de plantas de dessalinização térmica, visto que as quantidades de sólidos em suspensão, matéria orgânica e algas são de importância secundária e tem pequena influência sobre o processo de dessalinização térmica (VOUTCHKOV, 2008).

2.2.1.2. Captação superficial em alto mar – offshore

Esse tipo de captação é comumente escolhido em projetos de plantas de médias e grandes capacidades. Outra justificativa para a escolha dessa alternativa é o desejo de se obter uma água de melhor qualidade e menos susceptível a transtornos operacionais causados por eventos como tempestades e booms de algas. Um sistema de captação offshore também é capaz de mitigar fenômenos de arrasto e choques de organismos da fauna marinha. (MISSIMER, JONES e MALIVA, 2015)

A captação é realizada por estruturas submersas que podem ser semelhantes a destacada na figura 18 ou na figura 19 as quais se localizam consideravelmente distantes da zona de quebra das ondas, sendo assim menos susceptíveis a variação das marés. As

estruturas convencionais de captação necessitam de algum tipo de sistema de peneiras, seja na sua entrada e/ou antes do bombeamento da água para o pré-tratamento, já os cilindros com tela em forma de cunha, dispensam essas estruturas, uma vez que sua abertura é tipicamente de 3 mm (VOUTCHKOV, 2013). Em algumas regiões, essas estruturas podem estar a apenas 200 m da costa, já no caso de plantas de grande capacidade, essa distância pode se tornar maior do que 1000 m da costa (MISSIMER, JONES e MALIVA, 2015). Dependendo da qualidade da água do mar da região de captação essas estruturas podem estar submersas 8 m e pouco mais de 20 m da superfície, dessa forma, considerando a distância da costa e a profundidade dessas estruturas, a água admitida costuma não sofrer influência de aquíferos de água doce, possuindo assim a mesma quantidade de sólidos dissolvidos que a água do oceano (VOUTCHKOV, 2013).

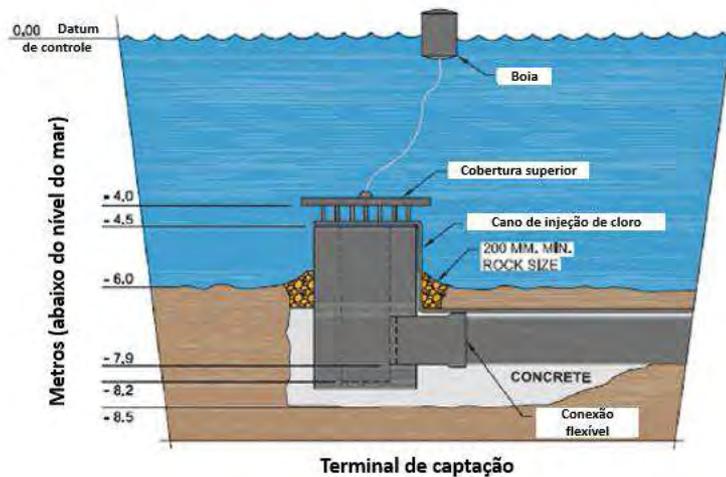


Figura 18: Esquema de estrutura convencional de entrada offshore. Fonte: (MISSIMER, 2009) – adaptada



Figura 19: a) Barril em forma de T com arame em forma de cunha realizando a captação offshore. b) Detalhe construtivo e perfil das cunhas que compõe a tela do barril. Fontes: Johnson Screens – adaptadas.

A escolha entre a estrutura convencional apresentada na figura 18 e o barril com tela em forma de cunha, figura 19, é orientada pelas condições do local escolhido para a coleta e pelos custos associados a cada alternativa, com preferência pelo barril com tela no caso de plantas com capacidade de até 20000 m³/h, dados os seus menores custos de construção, operação e manutenção, a reduzida quantidade de organismos aquáticos que passam pela peneira e sua rápida e simples instalação (VOUTCHKOV, 2013).

2.2.2. Captação sub superficial

Esse tipo de estrutura para admissão de água é a principal utilizada em plantas de dessalinização de água salobra de todos os tamanhos. A água bruta de mais de 80% das plantas de dessalinização de água salobra nos Estados Unidos é coletada por meio de poços (VOUTCHKOV, 2013).

No entanto, o uso de poços para captação de água de aquíferos de água do mar também tem sido estudado e implementado, visto que se tem verificado uma considerável redução na quantidade de algas, bactérias e de carbono orgânico total, pois imagina-se que essa água é lenta e naturalmente filtrada pelas camadas de areia, sedimentos e rochas presentes na plataforma genética da região costeira (MISSIMER, 2009). Esse tipo de captação tem virtualmente eliminado biopolímeros e polissacarídeos, os quais são componentes chaves de incrustações biológicas e orgânicas causadas nas membranas de OI (HENTHORNE e BOYSEN, 2015). Dessa forma, a água do mar bruta coletada por poços, de maneira geral, possui melhor qualidade que a captada em mar aberto em termos de sólidos, silte, quantidade de algas e de microrganismos aquáticos e, quando esses poços estão em aquíferos que sofrem influência de significativa de água doce, a salinidade da água também é menor (VOUTCHKOV, 2013).

Um exemplo de sucesso no emprego da captação por meio de poços em larga escala é a planta de Fukuoka, no Japão. A capacidade da planta é de 103000 m³/dia e a água sofre apenas tratamento de ultra filtração antes das membranas de OI (MISSIMER, 2009).

Quanto aos custos, a implantação de poços para plantas de dessalinização da água do mar é ligeiramente maior do que o de galerias para a captação em mar aberto, no entanto, pode-se esperar uma considerável economia nos custos operacionais de uma planta que trata água de menor qualidade (MISSIMER, 2009).

2.3. Coagulação Química

O processo de coagulação química é aquele que inclui todas as reações e mecanismos envolvidos na desestabilização química das partículas das impurezas e na formação de partículas maiores através da junção daquelas com tamanhos de 0,01 μm até 1 μm . A substância química utilizada para desestabilizar as partículas coloidais presentes na água e posteriormente formar os flocos é conhecida como coagulante (METCALF & EDDY , 2003).

A etapa crucial para o sucesso do pré-tratamento convencional, composto por coagulação, floculação, decantação e filtração rápida direta a gravidade, em uma planta de dessalinização é a coagulação química. O processo é realizado na unidade de mistura rápida da estação de tratamento, mas pode ocorrer também dentro da própria tubulação, e, como sugere o próprio nome, ocorre rapidamente, com a duração variando entre décimos de segundos e pouco mais de um minuto e meio. Evidentemente esse tempo não é suficiente para que os agregados de impurezas adquiram massa e tamanho suficientes para serem removidos nas etapas posteriores, assim é necessário ainda que a água passe por um processo mais lento de agitação para que haja a formação dos flocos. Essa agitação deve ocorrer de forma lenta para evitar a quebra dos flocos já formados, pois, uma vez quebrados, os flocos têm dificuldade de retornar ao seu tamanho inicial. Esse processo de agitação mais lenta chama-se floculação.

A eficiência da coagulação química está diretamente ligada às características da água e das impurezas nela presentes. Para caracterizar a água a ser tratada recorre-se a uma série de parâmetros chaves, são eles: pH, temperatura, cor aparente e verdadeira, alcalinidade, quantidade de oxigênio dissolvido, turbidez, potencial zeta (PZ), tamanho e distribuição das partículas em suspensão e em estado coloidal, condutividade elétrica, DBO, DQO, contagem de coliformes, quantidade de algas, dentre outros. (DI BERNARDO e DANTAS, 2005)

As partículas coloidais de impurezas têm a característica de manterem-se dispersas na solução, pois, de maneira geral, possuem cargas elétricas negativas em sua superfície que, por meio de repulsão eletrostática as mantém separadas. A origem dessas cargas negativas em suas superfícies ocorre segundo os seguintes mecanismos: dissociação ou ionização de grupos de superfície, imperfeições de estruturas da superfície sólida, substituições isomórficas e adsorção preferencial de íons da solução (KIM e LAWLER, 2005).

O processo de desestabilização das impurezas citado acima ocorre, pois, o coagulante, após entrar em contato com a água, gera espécies hidrolisadas de carga positiva que, quando entram em contato com as impurezas, negativamente carregadas, desestabilizam-nas, tornando assim possível a formação de agregados de impurezas maiores e, portanto, mais facilmente removíveis nas etapas seguintes do pré-tratamento. Esse processo de desestabilização pelo contrabalanceamento das cargas de sinal positivo presentes na água, após a adição do coagulante é o responsável pela formação da Dupla Camada Elétrica (DCE) cujo modelo é apresentado na figura 20. (DI BERNARDO e DANTAS, 2005)

8

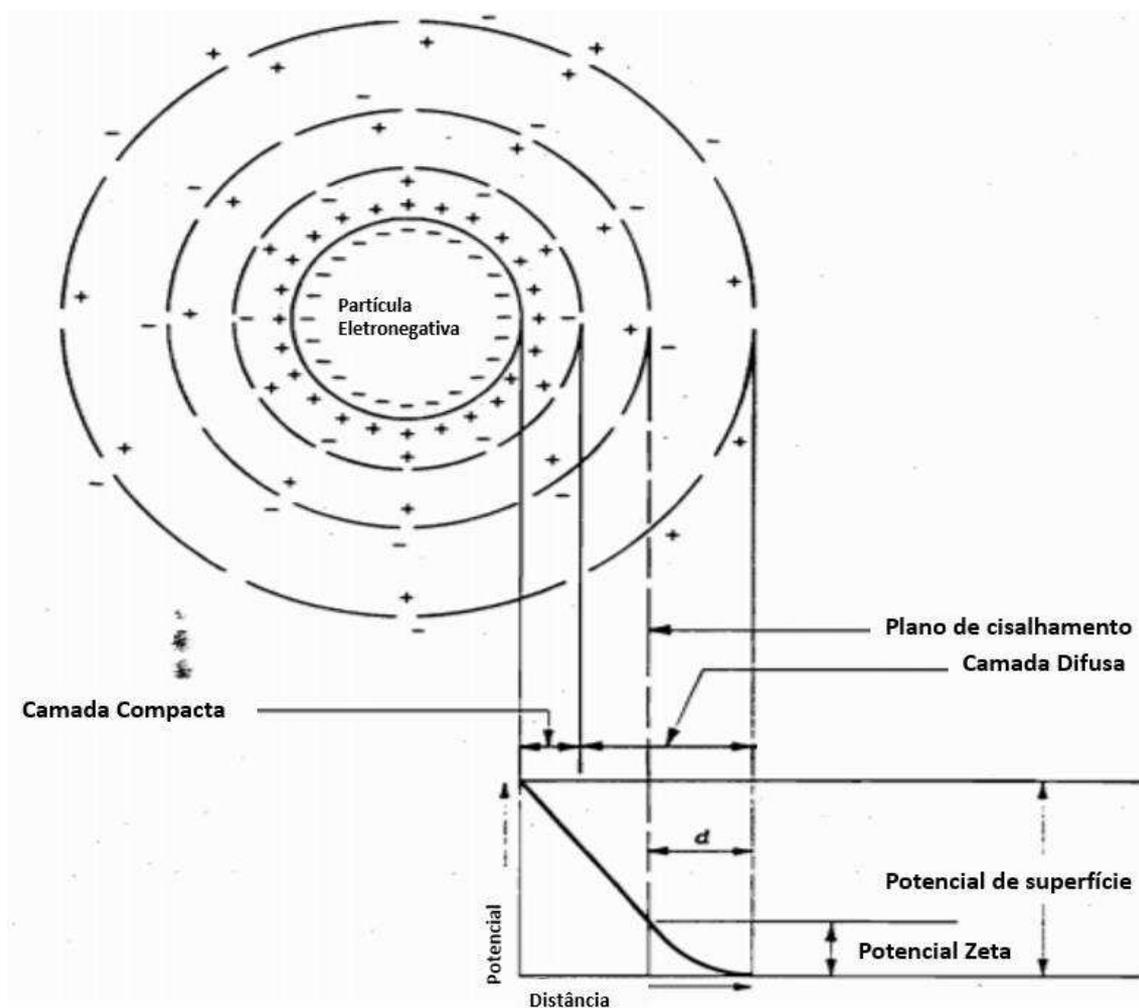


Figura 20: Esquema da DCE. Fonte: (REYNOLDS, 1996) - adaptada

A DCE possui duas regiões bem definidas, são elas: a Camada Compacta (CC) e a Camada Difusa (CD), como se pode verificar na figura 20. A região com grande acúmulo de

íons positivos na interface sólido-líquido forma a CC. O grande acúmulo de íons positivos na CC é responsável pela atração de íons negativos e estes são responsáveis pela atração de outros íons positivos mais externos, formando assim a CD, que contém a CC e tem esse nome, pois os íons encontram-se cada vez mais dispersos à medida que se distanciam do centro da partícula coloidal aumenta (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2011).

Verifica-se uma queda do potencial elétrico com a distância, sendo esta medida a partir da superfície do coloide. A esse potencial elétrico calculado a partir da superfície do coloide, atribui-se o nome de Potencial de Nernst. Denomina-se camada de Stern aquela interior à CD, com elevada concentração de íons positivos fora da interface sólido-líquido. O potencial elétrico da camada de Stern afeta consideravelmente a estabilidade de uma suspensão coloidal (TRIPATHY e DE, 2006). Embora não se possa medir diretamente o seu valor, o potencial de Stern pode ser aproximado ao PZ, que pode ser entendido como a diferença de potencial entre a fronteira da CC e da CD – veja a figura 20. Considera-se o PZ um bom indicador da magnitude repulsiva entre as partículas coloidais.

Quando duas partículas coloidais se aproximam, duas forças de campo passam a agir sobre as mesmas, são elas: as forças de repulsão eletrostática e as forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido). A coagulação acontece quando a barreira energética formada por essa interação de forças é vencida, de modo que, a uma certa distância entre partículas coloidais, as forças de atração superam as de repulsão. Nesse momento a agregação se torna irreversível (CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE, 2004). A figura 21 apresenta a maior distância em que as forças de atração se sobrepõe, em situação limite, às de repulsão.

Pode-se perceber então o papel fundamental do coagulante na junção das partículas coloidais, dado que o mesmo é o responsável direto pela neutralização das cargas superficiais negativas, dessa forma reduzindo a barreira energética de agregação.

2.3.1. Mecanismos de coagulação

Pode-se descrever o processo de coagulação da água por meio de quatro mecanismos, os quais podem atuar tanto independentemente, quanto de maneira conjunta. São eles: compressão da camada difusa; adsorção e formação de pontes; adsorção e neutralização de cargas; e varredura (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

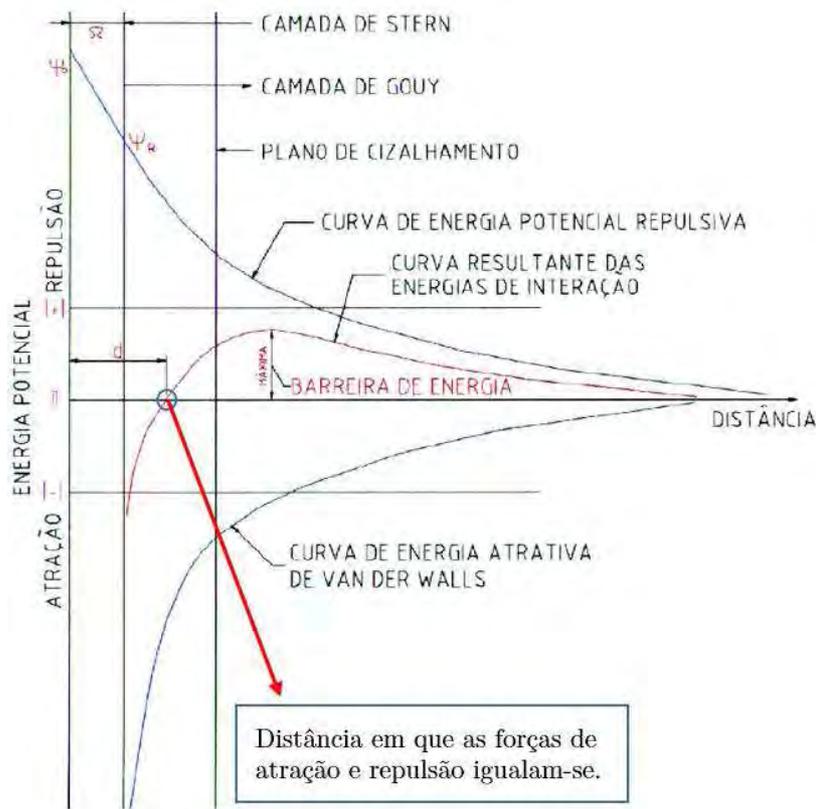


Figura 21: Variação da energia potencial de interação entre partículas coloidais. Fonte: CEPIS (1984) apud PAVANELLI (2001) - modificado

2.3.1.1 Compressão da camada difusa

Esse mecanismo pauta-se na desestabilização das partículas coloidais pela adição de íons de carga contrária. Esses íons de carga contrária são responsáveis pelo aumento da densidade de cargas na camada difusa, tornando-a assim mais compacta para manter-se eletricamente neutra. A redução do potencial elétrico (ψ) é consequência direta desse efeito de compactação e permite que as forças de Van der Waals predominem sobre as de repulsão eletrostática. Um exemplo desse mecanismo ocorre quando água doce, pequena força iônica, mistura-se com água do mar (elevada força iônica, por conta dos sais) promovendo a formação de depósitos de lodo nos deltas dos rios (KRAUSKOPF e ERNST, 2002).

2.3.1.2 Adsorção e formação de pontes

Caracteriza-se pela presença de polímeros de grandes cadeias moleculares (massa molar $> 10^6$) e grandes densidades de cargas os quais possuem sítios ionizáveis ao longo de

sua cadeia, capazes de agirem como eficientes coagulantes, sendo que esses polímeros podem ser catiônicos, aniônicos e anfotéricos (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Esses polímeros, em pequenas dosagens, são adsorvidos às partículas, de modo que sua estrutura molecular permite que duas ou mais partículas adsorvam a mesma cadeia do polímero. Dessa propriedade surgiu a ideia de formação de pontes (TRIPATHY e DE, 2006). A figura 22 (a) ilustra bem esse processo.

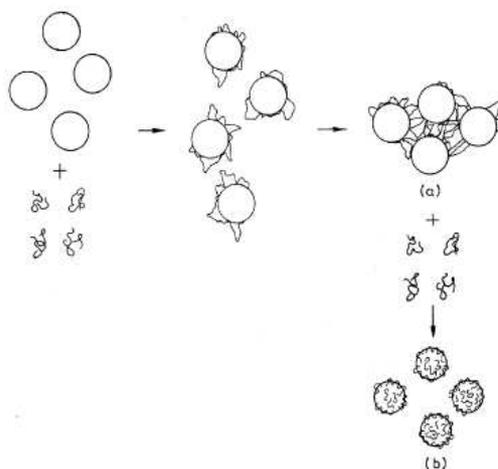


Figura 22: Esquema do mecanismo de adsorção e formação de pontes (a) e reestabilização das partículas por dosagem excessiva de polímero (b). Fonte: (TRIPATHY e DE, 2006)

Existe também a possibilidade de reestabilização das partículas coloidais em determinada dosagem de polímero (dependente do pH de coagulação). Caso essa dosagem seja ultrapassada, o agrupamento das partículas diminui devido esse fenômeno que é denominado estabilização esférica, figura 22 (b) (TRIPATHY e DE, 2006). Verifica-se também que os flocos produzidos por esse mecanismo são, de maneira geral, mais fortes que aqueles produzidos unicamente pela adição de sais de ferro, ou alumínio como coagulantes (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

2.3.1.3 Adsorção e Neutralização de Cargas

A grande diferença desse método para o método da compressão da camada difusa se dá pela característica de adsorção dos coagulantes na superfície das partículas coloidais. Isso assegura a possibilidade de se desestabilizar as partículas por meio de dosagens consideravelmente menores de coagulante. É importante ressaltar que esse mecanismo é puramente estequiométrico, portanto, a dosagem requerida do coagulante aumenta de acordo

com o aumento da concentração das partículas coloidais. No entanto, o princípio de ação continua sendo o mesmo. Busca-se neutralizar as cargas superficiais negativas para que as forças de atração se sobreponham às de repulsão (REYNOLDS, 1996).

Por se alcançar a desestabilização das partículas coloidais com dosagens bem menores de coagulantes do que aquelas requeridas para alcançar a compressão da dupla camada, o cuidado ao se optar por esse mecanismo de coagulação deve ser consideravelmente maior, visto que as faixas de dosagem do coagulante são consideravelmente mais estreitas e a superdosagem dos mesmos causa a reestabilização dos coloides, fazendo com que os mesmos possuam cargas positivas e passem a repelir-se, ao contrário do que se deseja (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

2.3.1.4 Varredura

Mecanismo que emprega maiores dosagens de coagulantes em relação ao mecanismo de adsorção e neutralização de cargas para condições específicas de pH e concentrações de alguns íons na água a ser tratada como o objetivo de formar precipitados dos tipos $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, ou de outros, os quais serão responsáveis por envolver as partículas. Esse mecanismo não busca a neutralização de cargas superficiais, assim a ótima coagulação pode ocorrer fora do ponto de mínimo PZ (REYNOLDS, 1996).

É o mecanismo indicado nas estações de tratamento de água (ETA's) convencionais, visto que trabalha com faixas mais amplas de dosagem de coagulantes e valores de pH, além de apresentar maior velocidade de sedimentação, visto que os flocos formados são maiores que os formados por adsorção e neutralização de cargas (DI BERNARDO, 1993).

2.4. Caracterização da água do mar

A água do mar é uma mistura de vários sais, substâncias orgânicas, algas, bactérias e micropartículas presentes na água. O sucesso da etapa de coagulação química depende diretamente da qualidade da caracterização da água a ser tratada. Portanto, é importante conhecer um pouco das características físicas, químicas e biológicas da água do mar para determinar qual a melhor solução de pré-tratamento a ser adotada, principalmente para evitar o fenômeno das incrustações sobre as membranas de OI (VOUTCHKOV, 2008). A tabela 1 mostra substâncias constituintes da água do mar e potenciais responsáveis por incrustações.

Tabela 1: Constituintes da água do mar e potenciais incrustadores

Inorgânicos	Orgânicos	Biológicos
Sílica		
Quartzo	Lipídios	Algas
Carbonatos/sulfatos	Proteínas	Plâncton
Silte	Polissacarídeos	Organismos unicelulares

Fonte: (GAID, 2011)

2.4.1. Características físicas

Massa específica

A massa específica da água na superfície dos oceanos normalmente varia entre 1,020 kg/m³ e 1,029 kg/m³. Isso se deve principalmente à presença de sais. (GAID, 2011)

Sólidos Totais (ST)

Parâmetro obtido pela evaporação total de uma amostra de água e posterior secagem do resíduo finalizado com a medição da massa do resíduo seco que resta (METCALF & EDDY, 2003).

Total de sólidos em suspensão (TSS)

O total de sólidos em suspensão é definido para uma amostra de afluente como a fração de sólidos totais retidos em um filtro de determinado tamanho de poros, que normalmente varia de 0,45 µm a 2,0 µm, medida após a amostra ser seca a uma temperatura de 105 °C. O tipo de filtro mais utilizado para se medir o total de sólidos em suspensão é o de fibra de vidro Whatman, o qual possui o tamanho nominal de poros de 1,58 µm (METCALF & EDDY, 2003).

Constitui-se um parâmetro de monitoramento muito importante para determinar o nível de tratamento que a água receberá. Geralmente a água do mar possui uma quantidade menor de sólidos em suspensão que as águas doces (GAID, 2011). No entanto, é importante

levar em conta que a água do mar possui alguns sólidos dissolvidos que podem cristalizar, transformando-se em partículas sólidas, quando a água é aquecida entre 103 °C e 105 °C (VOUTCHKOV, 2013). Esses sólidos gerados podem, portanto, levar a uma errônea quantificação dos sólidos em suspensão. Um procedimento indicado para evitar a contabilização dessas partículas é lavar (borrifar) com água deionizada os sólidos retidos no filtro antes do processo de secagem (VOUTCHKOV, 2013).

A razão entre TSS e a turbidez é um bom indicador de uma mudança no tamanho das partículas contidas na água bruta. Por exemplo, sob condições normais, a razão entre TSS e turbidez

Temperatura

Parâmetro de extrema importância, juntamente com o pH, para a etapa de coagulação. A importância da temperatura da água se deve ao seu efeito sobre as reações químicas as quais será submetida, sobre os seres vivos presentes na água e sobre a sua adequabilidade a vários usos domésticos e industriais (METCALF & EDDY , 2003). Uma usina de dessalinização deve considerar, além da temperatura média da água na região, a amplitude térmica da mesma ao longo do ano com o intuito de se adaptar às mudanças da região e manter o seu nível de eficiência. (GAID, 2011). A temperatura da água que é descartada também é um parâmetro de bastante importância para uma planta de dessalinização, visto que a água de rejeito com alta temperatura pode causar a morte de organismos nas imediações da região de descarte, diminuir a disponibilidade de oxigênio dissolvido, aumentando assim a eutrofização da região de descarte.

Turbidez

Turbidez é uma medida das propriedades de transmissão de luz da água e é outro importante teste usado para indicar a qualidade da água com respeito a material residual e coloidal em suspensão. A medição de turbidez baseia-se na comparação da intensidade da luz dispersa em relação a uma suspensão de referência sobre as mesmas condições (CLESCERL, GREENBERG e EATON, 1999). As suspensões de Formazin são utilizadas como padrão de referência primária. Os resultados de medições de turbidez são lidos de um

turbidímetro e são escritos em NTU (Nephelometric Turbidity Units) (METCALF & EDDY, 2003).

A turbidez da água dos oceanos e da água salobra superficial pode variar entre 0,1 e algumas centenas de NTU, embora sob condições de clima seco, encontra-se entre 0,5 e 2,0 NTU (VOUTCHKOV, 2013). Um estudo realizado em 2006 em Ubatuba, apresentou média de turbidez da água do mar de 0,67 NTU, alcançando picos de 1,15 NTU (GALVÃO, FURLAN, et al., 2006). Normalmente águas com turbidez menor que 0,5 NTU costumam causar poucos problemas de incrustações (VOUTCHKOV, 2013).

Embora a turbidez seja uma boa medida do conteúdo geral de partículas na água bruta, sozinha ela não é um parâmetro adequado para caracterizar o potencial de incrustações da água. A turbidez não fornece informações importantes sobre o tipo e o tamanho das partículas na água bruta, além de não medir o conteúdo orgânico e inorgânico dissolvido (VOUTCHKOV, 2010)

Índice de Incrustação

A incrustação é o maior problema quando se usa o tratamento por membranas. Muitos parâmetros foram propostos para medir o potencial de incrustações em uma membrana. No entanto, os atualmente mais aceitos são o Silt Density Index (SDI) e o Modified Fouling Index (MFI). Embora eles não reflitam, de fato, o real potencial de incrustações, dado que partículas menores que 0,45 μm que causam incrustações não são levadas em conta, além de haver uma série de estudos que evidenciam suas limitações, eles são os únicos procedimentos padronizados (KHRANI, 2007), (JUNGA, 2009).

O SDI fornece uma indicação da taxa de diminuição do fluxo através de um filtro com tamanho de poros e diâmetro padronizados (0,45 μm e 45 mm respectivamente) sobre pressão constante (207 kPag) durante um determinado período de tempo (VOUTCHKOV, 2010). O problema do SDI é ele mede apenas o potencial de incrustações de partículas maiores que 0,45 μm , ou seja, o potencial sobre uma membrana de microfiltração, no entanto, os mecanismos de incrustações sobre membranas de micro e ultra filtração são distintos dos de membranas semipermeáveis de OI (VOUTCHKOV, 2013), assim, considera-se que o SDI não apresenta uma correlação confiável com a concentração material particulado ou coloidal (ALHADIDI, BLANKERT, et al., 2013). O cálculo do SDI é dado pela equação 1, onde t_i é

o tempo em que passam os primeiros 500 mL da amostra pelo filtro, t_f é o tempo de coleta dos últimos 500 mL da amostra e t é o tempo total do teste (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2011).

$$SDI = \frac{100[1 - (t_i/t_f)]}{t} \quad (1)$$

Fonte: (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2011)

O MFI é determinado utilizando o mesmo equipamento e procedimento que o SDI, exceto pelo fato de que o volume é registrado a cada 30 s sobre um período de filtração de 15 minutos (SCHIPPERS e VERDOUW, 1980). O desenvolvimento do MFI está de acordo com a lei de Darcy no que diz respeito a espessura da camada de impurezas formada na superfície da membrana e sua proporcionalidade com o volume de filtrado. A resistência total é a soma das resistências da camada de impurezas e do filtro. O MFI é calculado a partir das equações 2,3 e 4 e é definido graficamente como a inclinação da curva que relaciona o fluxo inverso com o volume acumulado (veja figura 23) (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2011).

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu} \frac{A}{R_f + R_i} \quad (2)$$

$$t = \frac{\mu V R_f}{\Delta P A} + \frac{\mu V^2 l}{2 \Delta P A^2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{Q} = a + MFI \times V \quad (4)$$

Fonte das equações 2,3 e 4: (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2011)

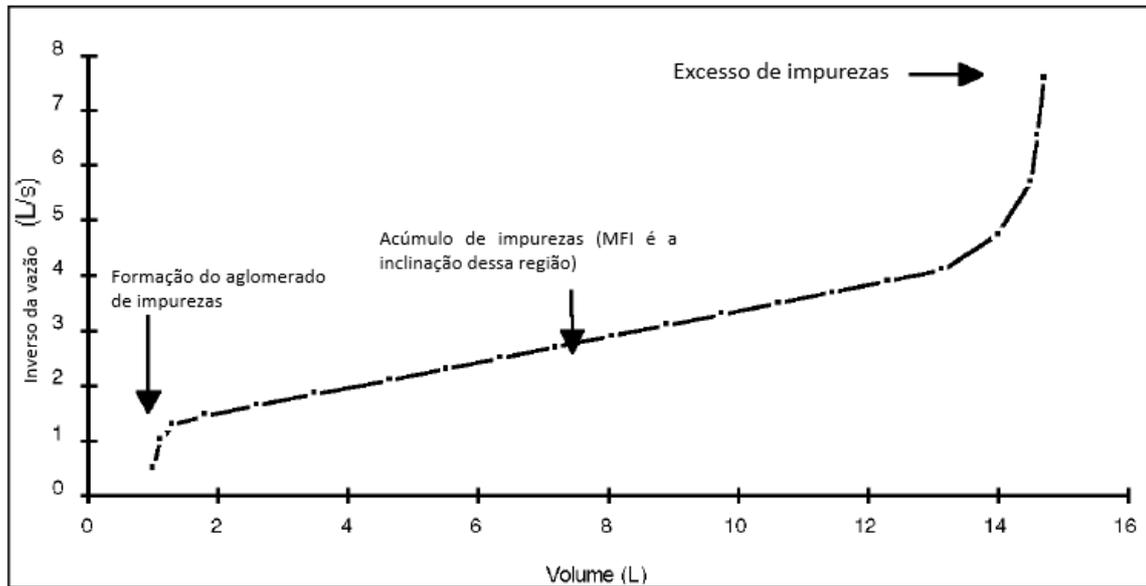


Figura 23: Curva típica MFI. Fonte: (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2011)

Onde

R_f : Resistência do filtro (L^{-1});

R_i : Resistência do acumulado de impurezas (L^{-1});

I : Medida do potencial de incrustação (L^2t)

Q : Fluxo médio (m^3/s)

a : Constante – coeficiente linear

μ : Viscosidade absoluta ($ML^{-1}\tau^{-1}$)

A : Área do filtro (m^2)

V : Volume de água a ser filtrada (m^3)

P : Pressão aplicada para fazer a água passar pelo filtro (Pa)

2.4.2. Características químicas

Força Iônica

A força iônica é a medida utilizada para considerar os efeitos do conteúdo iônico da água nas reações químicas. A força iônica é definida pela equação 5.

$$I = \frac{1}{2} \left(\sum_i C_i z_i^2 \right) \quad (5)$$

Fonte: (EDZWALD e HAARHOFF, 2011)

Onde:

C_i : Concentração do íon em mol/kg; e

z_i : Carga do íon

A água do mar possui uma força iônica média de 0,7 mol/kg, já a água doce possui uma força iônica média, mais comumente expressa em mol/L, entre 5×10^{-4} e 10^{-2} mol/L (EDZWALD e HAARHOFF, 2011). Esse parâmetro indica uma necessidade menor de coagulantes dada a quantidade de íons disponíveis na água que naturalmente contribuem para a compressão da camada difusa.

pH e a dissociação da água

O pH da água do mar varia entre 7,5 e 8,3 (EDZWALD e HAARHOFF, 2011). Esses valores afetam não só a coagulação, mas também uma série de reações químicas, outros processos durante o pré-tratamento e até a dessalinização nas membranas de OI. Por conta da sua elevada força iônica, o produto iônico da água (K_w^{sw}) é afetado. A equação 6 define essa grandeza como função da salinidade (S) e da temperatura da água (T).

$$\ln K_w^{sw} = 148,98 - \frac{13847,26}{T} - 23,65 \ln T + \left(-5,97 + \frac{118,67}{T} + 1,05 \ln T \right) S^{0,5} - 0,02 \quad (6)$$

Fonte: (MILLERO, 1995)

Sabe-se também que:

$$pK_w^{sw} = pOH + pH \quad (7)$$

Fonte: (EDZWALD e HAARHOFF, 2011)

Considerando a água do mar a temperatura de 25°C e com salinidade de 35 ppm, valor típico para a mesma, obtém-se um valor de $10^{-13,21}$, valor esse consideravelmente distinto do apresentado pela a água doce na mesma condição, 10^{-14} . Esse efeito sobre o produto de solubilidade afeta a hidrólise dos metais dissolvidos e a precipitação dos hidróxidos de metais, reações essas que fazem parte do processo de coagulação da água (EDZWALD e HAARHOFF, 2011). Apesar de utilizarmos o pH como variável de controle, o que afeta as reações citadas acima é a concentração de OH^- ($[\text{OH}^-]$). Assim, para o caso de duas amostras, uma de água do mar e outra de água doce, com mesmo pH e à mesma temperatura, a concentração de OH^- na água do mar será maior.

Boro

O Boro afeta a alcalinidade e capacidade tamponante da água do mar, por conseguinte, afeta o controle do pH no pré-tratamento da água do mar (EDZWALD e

HAARHOFF, 2011). Além disso, o Boro, em determinadas concentrações, pode ser prejudicial à saúde (afetando o desenvolvimento normal e até mesmo a reprodução (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2011).

A concentração média total de boro (B_t) na água do mar é de $4,45 \times 10^{-3}$ g/kg composta por ácido bórico (H_3BO_3) e borato ($B(OH)_4^-$). A espécie predominante depende principalmente do pH e é determinada através da constante de dissociação (acidez) do boro (EDZWALD e HAARHOFF, 2011). A constante de acidez (K_B^{sw}) é função da salinidade e da temperatura e é dada pela equação 8.

$$K_B^{sw} = \frac{1}{T} [-8966,90 - 2890,51(S^{0,5}) - 77,94S + 1,73(S^{1,5}) - 0,10(S^2)] + [148,02 + 137,19(S^{0,5}) + 1,62(S)] + \ln T [-24,43 - 25,08(S^{0,5}) - 0,25S] + 0,05(S^{0,5})T \quad (8)$$

Fonte: (MILLERO, 1995)

Utilizando a equação 4, verifica-se o valor da constante para águas frias (10 °C) de 8,76 e para águas quentes (35 °C) de 8,47. A remoção do Boro depende do pH e é favorecida pela presença dominante do ânion $B(OH)_4^-$. Portanto, plantas que utilizam águas com excesso de boro, costumam buscar pH elevado para uma remoção mais eficiente de boro pelas membranas, buscando atingir uma concentração de aproximadamente 0,5 mg/L (VOUTCHKOV, 2010).

Carbono Inorgânico

Total de carbono inorgânico (C_T) é definido pela equação 9. A quantidade de carbono inorgânico é importante em várias reações químicas e bioquímicas na água do mar incluindo a troca de CO_2 com a atmosfera, reações de solubilidade com minerais de carbonato, a respiração e o crescimento de algas além da degradação de matéria orgânica por bactérias (EDZWALD e HAARHOFF, 2011).

$$C_T = [CO_{2(aq)}] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (9)$$

Fonte: (STUMM e MORGAN, 1996)

O carbono inorgânico participa diretamente em duas reações ácido-base bastante importantes mostradas pelas equações 10 e 11.



As constantes de acidez das equações 10 e 11 são dadas respectivamente por K_1^{SW} e K_2^{SW} apresentadas abaixo nas equações 12 e 13.

$$\ln K_1^{SW} = 3,18 - \frac{2329,14}{T} - 1,60 \ln T + \left(-0,21 - \frac{5,79}{T}\right) (S)^{0,5} + 0,09S - 0,007S^{1,5} \quad (12)$$

Fonte: (MILLERO, 1995)

$$\ln K_2^{SW} = 8,20 - \frac{3403,88}{T} - 0,35 \ln T + \left(-0,09 - \frac{25,93}{T}\right) S^{0,5} + 0,11S - 0,008S^{1,5} \quad (13)$$

Fonte: (STUMM e MORGAN, 1996)

Para uma salinidade de 35 ppm e temperatura de 10 °C, obtém-se os seguintes valores de K_1^{SW} e K_2^{SW} respectivamente $10^{-5,99}$ e $10^{-9,18}$, valores esses consideravelmente maiores que os da água doce ($10^{-6,46}$ e $10^{-10,49}$ respectivamente). Realizando o mesmo procedimento para águas quentes, 35 °C, obtém-se $10^{-5,76}$ e $10^{-8,75}$, valores também consideravelmente menores que os encontrados para a água doce em condições similares ($10^{-6,34}$ e $10^{-10,25}$). Essa diferença é explicada pela maior força iônica da água do mar (EDZWALD e HAARHOFF, 2011).

Alcalinidade

A alcalinidade da água é uma sua capacidade de neutralização de ácido. Ela é a soma de todas as bases tituláveis (CLESCERL, GREENBERG e EATON, 1999). A alcalinidade da água do mar pode também ser definida pela equação 14.

$$Alk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] + \text{outras bases} - [H^+] \quad (14)$$

Fonte: (EDZWALD e HAARHOFF, 2011)

Segundo EDZWALD e HAARHOFF (2011), pode-se, para a água do mar, de maneira geral, negligenciar $[H^+]$, $[OH^-]$ e as concentrações de outras bases e chegar a equação 15, que pode ser transformada na equação 16 substituindo as equações 8, 9, 12 e 13 na equação 16. assumindo valores para C_T e para B_T pode-se calcular a alcalinidade da água do mar em diferentes temperaturas.

$$Alk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] \quad (15)$$

Fonte: (EDZWALD e HAARHOFF, 2011)

$$Alk = \left\{ \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1^{SW}} + \frac{K_2^{SW}}{[H^+]} \right)^{-1} + 2 \left(1 + \frac{[H^+]}{K_2^{SW}} + \frac{[H^+]^2}{K_1^{SW} K_1^{SW}} \right)^{-1} \right\} C_T + \left(\frac{K_B^{SW}}{K_B^{SW} + [H^+]} \right) B_T \quad (16)$$

Fonte: (EDZWALD e HAARHOFF, 2011)

Capacidade Tamponante

A capacidade tamponante é a resistência a uma mudança unitária no pH para a adição unitária de um ácido forte (C_a), ou de uma base forte (C_b) e é definida pela equação 17 (STUMM e MORGAN, 1996). A capacidade tamponante é o inverso da curva de titulação da alcalinidade, portanto, há um sinal negativo para a adição de ácidos fortes e um sinal positivo para uma base forte é adicionada (SCHOCK, 1999).

$$\beta = -\frac{\Delta C_a}{\Delta pH} = \frac{\Delta C_b}{\Delta pH} = \pm \frac{\Delta Alk}{pH} \quad (17)$$

Fonte: (STUMM e MORGAN, 1996)

Substituindo a equação 17 na equação 16, chega-se à equação 18.

$$\beta^{SW} = 2,3 \left[\frac{K_B^{SW} B_T [H^+]}{(K_B + [H^+])^2} + \frac{K_1^{SW} C_T [H^+]}{(K_1 + [H^+])^2} + \frac{K_2^{SW} C_T [H^+]}{(K_2 + [H^+])^2} + \frac{K_w^{SW}}{[H^+]} + [H^+] \right] \quad (18)$$

Causadores $B(OH)_4^-$ HCO_3^- CO_3^{2-} OH^- H^+

Fonte: (EDZWALD e HAARHOFF, 2011)

As substâncias responsáveis pelos termos da equação 18 estão destacadas abaixo de cada termo da equação.

Substâncias Orgânicas

A matéria orgânica dissolvida não é uma única substância, mas uma mistura de vários compostos aromáticos e alifáticos. No entanto, entre todas as substâncias orgânicas dissolvidas na água do mar, 90% são materiais ou substâncias húmicas (GAID, 2011). As substâncias húmicas são o principal componente da matéria orgânica natural presente no solo e na água. A maior parte das substâncias húmicas presentes na água do mar são ácidos

húmicos e ácidos fúlvicos. Essas substâncias húmicas possuem cargas negativas e um caráter hidrofóbico, são reativas e podem ser removidas no pré-tratamento pela coagulação (EDZWALD e HAARHOFF, 2011).

Outra forma de matéria orgânica natural provém da degradação de algas e plantas marinhas. Além disso, há também a matéria orgânica algogênica (AOM), proveniente dos processos de respiração e crescimento das algas. A AOM é composta por ácidos, proteínas, açúcares simples, polímeros aniônicos e polissacarídeos de carga negativa e neutros. Esses compostos neutros e principalmente os negativamente carregados aumentam a demanda de coagulantes (EDZWALD e HAARHOFF, 2011).

Existem várias medidas para caracterizar e quantificar a matéria orgânica presente na água do mar (GAID, 2011). Alguns deles são:

- Carbono Orgânico Total (COT), medida de caracterização de concentração de matéria orgânica mais utilizada, sendo a quantidade total de matéria orgânica, incluindo tanto o carbono orgânico particulado (COT), quanto o carbono orgânico dissolvido;
- Carbono Orgânico Dissolvido (COD), que representa a quantidade de matéria orgânica dissolvida na água bruta;
- Absorbância de UVA a 254 nm, refletindo o caráter aromático da matéria orgânica;
- e
- SUVA (razão UVA_{254}/COD), que representa a relação entre substâncias húmicas e substâncias não húmicas presentes na água;
- LC-OCD, “Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection”, cromatografia executada na água com a intenção de visualizar moléculas orgânicas hidrofílicas de acordo com o seu tamanho molecular.

Águas não atingidas por algum boom de algas costumam possuir COT aproximadamente igual ao COD. Os valores de COT comumente encontrados na entrada de plantas de dessalinização normalmente variam entre 2 mg/L e 5 mg/L, mas, em casos de águas afetadas por booms de algas, pode aumentar consideravelmente. A planta de Tampa Bay (Flórida, USA) tem TOC médio na entrada de 6,2 mg/L, chegando até 12 mg/L em alguns períodos do ano (EDZWALD e HAARHOFF, 2011).

Alguns mecanismos envolvidos na coagulação de matéria orgânica são: adsorção de matéria orgânica em hidróxido de metal precipitado durante a varredura; complexação pela precipitação de espécies do coagulante carregadas positivamente e a formação de multi-complexos em partículas hidrofílicas por grupos funcionais carregados negativamente (TABATABAI, 2014.).

Derramamento de óleos e produtos químicos

Não é raro que eventos desse tipo ocorram em ambiente marinho, principalmente, se próximo a usina houver um grande porto, ou plataforma de petróleo. As concentrações costumam variar até 10 mg/L, afetando o desempenho das plantas de dessalinização. Óleos emulsionados e graxas são principais os líquidos imiscíveis responsáveis por incrustações nas membranas (GAID, 2011).

A flotação parece ser o tratamento mais eficiente para remover esses contaminantes, além dela, recomenda-se uma passagem por um filtro granular de carbono ativado antes da água ser passada para as membranas de OI.

No entanto, por se tratarem de eventos bastante isolados, pode-se optar por fechar a planta até que ocorra a reestabilização da região de coleta.

2.4.3. Características biológicas

Como já visto, as algas são o maior problema das plantas de dessalinização e a etapa de pré-tratamento é fundamental para sua remoção.

Quase todos os grupos de fito plânctons são encontrados na água do mar (flutuando ou em suspensão). Diferentemente das partículas minerais, as algas permanecem suspensas enquanto estão crescendo e não floculam até que atinjam um estado bastante avançado de crescimento (EDZWALD e HAARHOFF, 2011). As algas, apesar da alta força iônica da água do mar, são bastante estáveis. Essa estabilidade se deve a: efeito estérico, mobilidade das algas e a efeitos de hidratação. Os efeitos estéricos se justificam pela estrutura da superfície das algas que evita a sua agregação. A mobilidade das algas se deve aos flagelos e cílios (estruturas motoras de muitas algas), o que dificulta a atração pelas forças de campo (HENERDSON, PARSONS e JEFFERSON, 2008).

Os booms de algas são mais comuns em mares rasos em regiões quentes. Há vários tipos de booms de algas e é comum referir-se a esses fenômenos pela cor que a água assume quando há uma grande concentração de alguma espécie de alga. Pode-se citar as marés vermelhas e marés marrons.

As algas podem ser removidas de maneira eficiente pela coagulação, com bons resultados de separação pela flotação por ar dissolvido (EDZWALD, 2010) e, dependendo da concentração das algas, pela filtração por meio granular antes da membrana de OI.

Clorofila-a

A concentração de clorofila-a na água bruta é um indicador da quantidade de algas com pigmentação verde. Esse parâmetro é medido utilizando um espectrômetro ou um medidor de fluorescência.

Deve-se destacar que a quantidade de clorofila-a varia naturalmente diariamente e sazonalmente, além de variar também com a profundidade. De maneira geral, a quantidade de algas varia proporcionalmente com a intensidade da irradiação solar, dessa forma, aumentando bastante no verão quando comparada à média anual.

Contagem de algas

A contagem de algas é o número de algas por unidade de volume da água e é expressa em número de algas por mililitro de água (mL^{-1}). Sob condições normais a contagem de algas na água do mar é normalmente menor que 1000 células por mililitro. Os booms de algas são ditos suaves quando a contagem de algas está entre 2000 e 20000 células/mL, de média intensidade, quando a contagem de algas está entre 20000 e 60000 células/mL e severos quando a contagem de algas ultrapassa 60000 células/mL.

Tamanho das algas

Durante as medições de contagem de algas, é bastante comum verificar também o tamanho médio das algas. Esse parâmetro é importante para identificar qual o tipo de alga presente na água do mar que se deseja tratar e também para saber que tipo de tratamento se deve utilizar para uma eficiente remoção das algas.

A tabela 2 contém, além dos já citados parâmetros químicos em 2.3.2, um resumo dos parâmetros químicos importantes para a qualidade da água do mar na etapa de pré-tratamento.

Tabela 2: Alguns parâmetros de qualidade importantes para a água do mar.	
Parâmetro	Concentração/ Valor
pH	8,1 – 8,3 (geralmente) 7,5 – 8,3 (range)
Alcalinidade (mg/L de CaCO ₃)	110 – 135
Turbidez (NTU)	0,5 a 2 (épocas secas), 0,1 a 100 (range)
COT (mg/L)	2 – 5
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	≤ 0,01
Contagem de algas (algas/mL)	< 10 ³ (normalmente), mas pode chegar a 10 ⁶

Fonte: (EDZWALD e HAARHOFF, 2011)-adaptada

Outro parâmetro bastante importante para o sucesso do tratamento da água do mar é uma distribuição de frequência das partículas de acordo com os seus tamanhos. Normalmente as partículas costumam ser distribuídas nos seguintes intervalos: ≤ 1 μm, > 1 e ≤ 2 μm, > 2 e ≤ 5 μm, > 5 e ≤ 10 μm, > 10 e ≤ 20 μm, > 20 e ≤ 50 μm e > 50 μm. Partículas menores que 1 μm são fracamente removidas por filtros de meios granulares e processos de flotação por ar dissolvido, no entanto, microrganismos patogênicos bem conhecidos como Giardia e Cryptosporidium, que se encontram no intervalo de 2 a 10 μm, são bem removidos pelos filtros convencionais de meios granulares. Portanto, saber o tamanho das partículas que compõem a água bruta é fundamental na definição da estratégia de pré-tratamento a ser empregada. A figura 24 apresenta um exemplo desse tipo de distribuição de frequência utilizado em um estudo de desempenho de membranas de ultrafiltração e microfiltração.

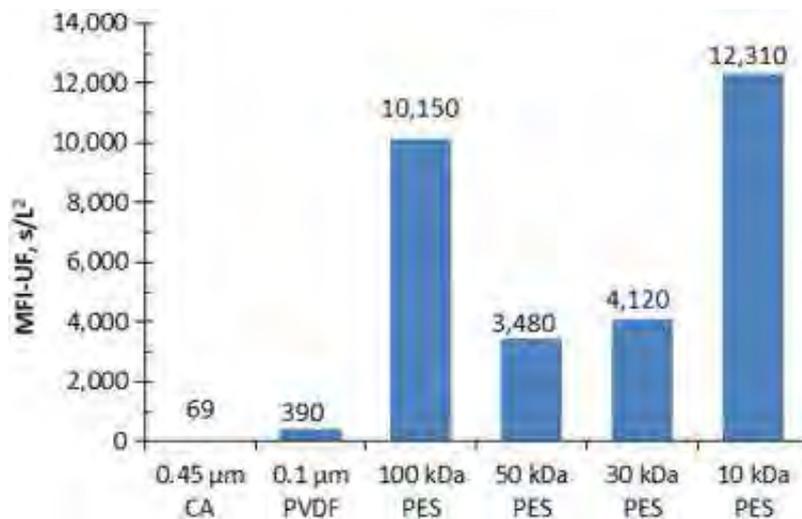


Figura 24: Exemplo de distribuição de frequência do tamanho das partículas. Fonte: (SALINAS-RODRIGUEZ, AMY, et al., 2015)

2.5. Coagulação Química da Água do Mar

A coagulação é comumente aplicada em sistemas convencionais de pré-tratamento, i.e, decantação/flotação seguidas de filtração em meio granular para melhorar a performance de remoção de turbidez. A etapa de coagulação pode reduzir significativamente o tamanho médio das partículas que podem ser eliminadas por meio da filtração em meio granular (VOUTCHKOV, 2010). Parâmetros chave para essa etapa são o gradiente de mistura (G), o tempo misturação (T) (C. BINNIE, 2002), o pH e a temperatura (TABATABAI, 2014.). A mistura do coagulante, como já citado no tópico 2.3 pode ser feita tanto ao longo da tubulação, quanto em uma unidade dedicada de mistura rápida, além disso, a coagulação, nas plantas de dessalinização da água do mar, pode, ou não, vir seguida de etapas de floculação e de decantação, como verificamos na figura 12. A figura 25 mostra as diversas possibilidades de aplicação de coagulante e sua combinação com diferentes processos primários e secundários.

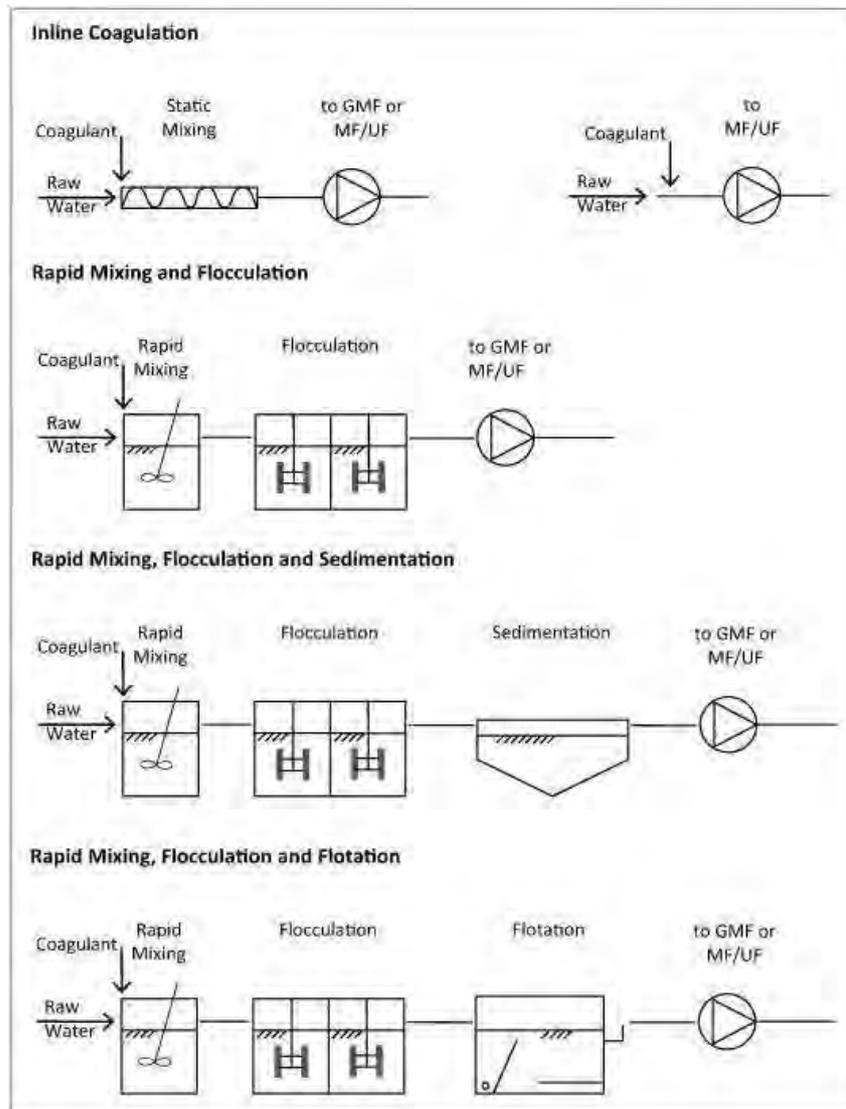


Figura 25: Diferentes modos de aplicação de coagulante e sua combinação com processos primários e secundários. Fonte: (VILLACORTE, TABATABAI, et al., 2015) – adaptado de (TABATABAI, 2014.)

Após a adição do coagulante a hidrólise é instantânea e as reações que levam a subsequente formação de espécies reativas do coagulante ocorre de maneira imediata, o que resulta na subsequente polimerização e precipitação do hidróxido do metal (TABATABAI, 2014.). Reporta-se que as espécies requeridas para a ocorrência da neutralização de cargas são formadas em menos de 0,1 s (VAN BENSCHOTEN e EDZWALD, 1990), caso nenhum polímero hidrolisado seja formado e em 1s caso se formem polímeros (HAHN e STUMM, 1968), enquanto que a formação de precipitado de hidróxido de alumínio ocorre entre 1 e 7 s (LETTERMAN, QUON e GEMMELL, 1973; AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982). Dessa

forma, a mistura rápida deve garantir a dispersão completa do coagulante em todo líquido no menor tempo possível.

2.5.1. Principais coagulantes

Coagulantes a base de alumínio

Apesar do cloreto de polialumínio e sulfato de alumínio serem reconhecidamente utilizados com sucesso no tratamento de água doce e de estarem sendo testados em escala de bancada e de estações piloto no tratamento de água do mar por meio de OI, eles ainda não são utilizados efetivamente em plantas por conta relativamente alta solubilidade do Al. Os íons de alumínio que ficam dissolvidos na água acabam se concentrando nas membranas potencializando o fenômeno de incrustações. Os íons de alumínio são mais solúveis que na água doce por conta da força iônica da água do mar (VOUTCHKOV, 2013).

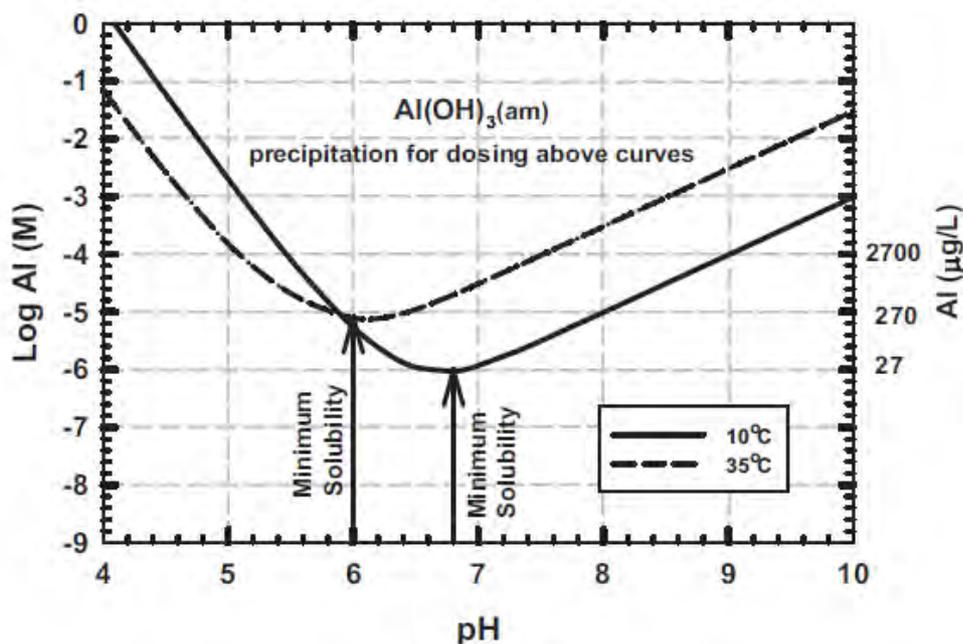


Figura 26: Solubilidade do Al(OH)_3 na água do mar como uma função do pH às temperaturas de 10 e 35 °C. Fonte: (EDZWALD e HAARHOFF, 2011)

Sabe-se que o valor do pH da água do mar é próximo de 8, portanto, praticar coagulação a um pH dessa magnitude implica estar consideravelmente distante da solubilidade mínima de Al.

Além de minimizar a quantidade de Al solúvel, a região próxima à mínima solubilidade proporciona a turbidez mínima e produz a maior quantidade de precipitado (EDZWALD e HAARHOFF, 2011).

Coagulantes com Ferro – Sais férricos

Cloreto férrico e sulfato férrico (FeCl_3 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) são muito insolúveis em uma faixa maior de pH deixando pouco ferro residual dissolvido na água, após o pré-tratamento, desse modo evitando o fenômeno de incrustação nas membranas de OI (EDZWALD e HAARHOFF, 2011). Os resultados de coagulação, tanto para cloretos, quanto para sulfatos férricos são muito parecidos, no entanto os coagulantes a base de sulfatos costumam formar entre 30% e 60% maior volume de lodo, além disso, o lodo gerado por cloreto férrico é, de maneira geral, mais fácil de ser desidratado (CALIFORNIA WATER TECHNOLOGIES, 2004). Além disso, o cloreto férrico tem uma alta razão entre a carga e sua massa total, o que torna os produtos da hidrólise mais reativos e absorvíveis com a matéria orgânica emulsionada e semi-emulsionada; e.g, óleos, graxas e matéria orgânica natural e sintética (JAMALY, DARWISH, et al., 2014).

Tomando como exemplo o cloreto férrico, pode-se visualizar na figura 27 o seu comportamento na etapa de coagulação e como o pH e a temperatura são duas grandezas chave para o sucesso dessa etapa. Observando a faixa de pH de 7,5 a 8, que representa a água do mar na condição bruta, verifica-se, no gráfico (a) da esquerda (10°C), que há uma concentração razoável de cátions de ferro disponíveis para neutralizar as cargas das partículas (80-95%), no entanto, dentro da mesma faixa de pH a água a 35°C , apresenta muito menos cátions de ferro disponíveis (10-55%) o que reduziria consideravelmente o desempenho da coagulação. Como solução, pode-se regular o pH da água bruta com um ácido até que o mesmo atinja a faixa de 6-7, na qual, tanto para a água a 10°C , quanto para a 35° , a disponibilidade de ferro para desestabilizar as partículas coloidais de impurezas.

É evidente que essa mudança de pH proposta implica diretamente uma mudança na solubilidade de alguns sais de ferro, no entanto, as concentrações do mesmo são muito baixas, não sendo capazes de causar fenômenos significativos de incrustação.

Uma alternativa para o pré-tratamento utilizando um coagulante férrico seria inicialmente aplicar uma dosagem de coagulante e.g 1 mg/L, desconsiderando a demanda de

coagulante por conta de matéria orgânica. O mecanismo inicial de coagulação seria o de varredura, visto que a quantidade solúvel de Fe, mostrada na figura 27, nas condições de pH entre 6 e 8 e nas temperaturas de 10°C e 35°C, é muito menor que 1 mg/L. Assim, ocorre a precipitação de hidróxido de ferro amorfo e a concentração de Fe solúvel é pequena o suficiente para não causar problemas quanto a incrustações nas membranas de OI (EDZWALD e HAARHOFF, 2011).

Além da temperatura e o pH da água a ser coagulada é importante observar a quantidade e a natureza da matéria orgânica, a quantidade de algas presentes na água e a turbidez da água. Águas de qualidade relativamente boa, turbidez menor que 10 NTU, concentração de algas menor que 10^3 células/mL, COT menor que 3 mg/L, UV_{254} menor que $0,03\text{ cm}^{-1}$ e SUVA menor que $1,5\text{ m}^{-1}$ por mg/L necessitam de pequena quantidade de coagulante, poucos ou menos de 1 mg/L (EDZWALD e HAARHOFF, 2011). No entanto, águas com alta concentração de algas necessitam de dosagens maiores de coagulantes, visto que se cria uma demanda maior por coagulantes por parte da matéria orgânica, negativamente carregada, associada com as algas (AOM) (EDZWALD e HAARHOFF, 2011).

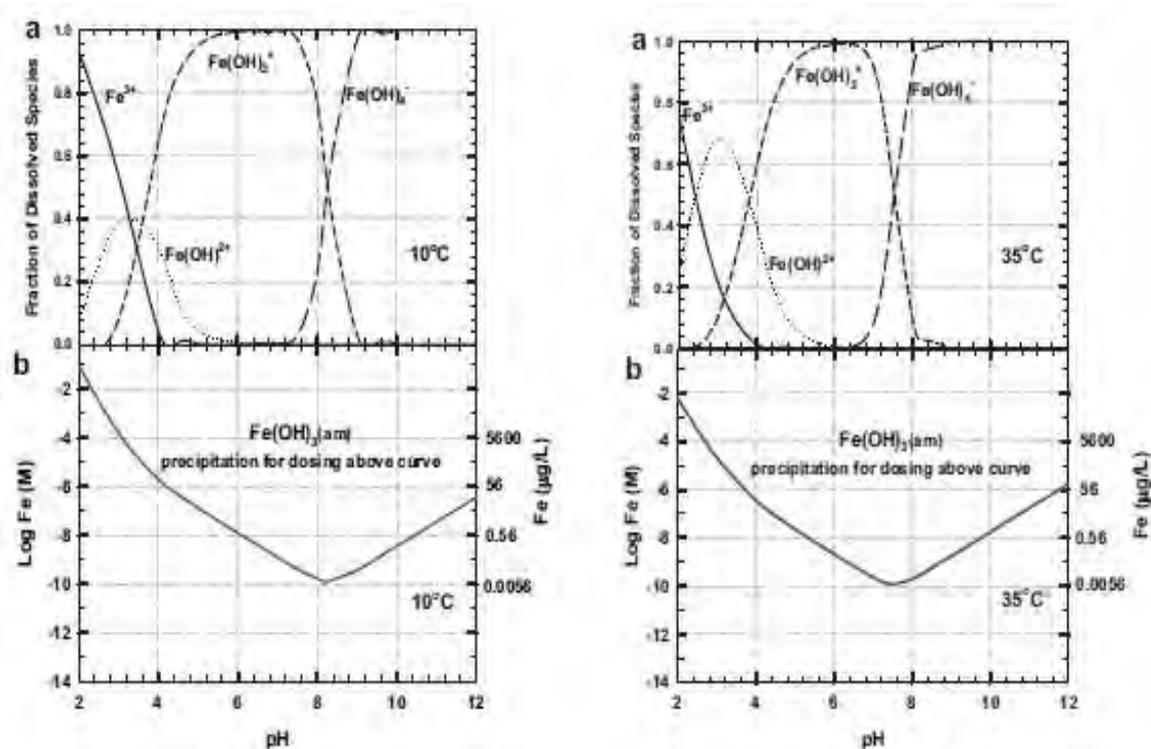


Figura 27: Frações de espécies de Fe dissolvidas (a) e diagrama de solubilidade para o hidróxido férrico (b) para a água do mar a 10°C (esq.) e 35°C (dir.). Fonte: (EDZWALD e HAARHOFF, 2011)

Duas estratégias, as quais podem ser utilizadas independentemente ou conjuntamente, são possíveis para solucionar casos de altas concentrações de matéria orgânica dissolvida na água, algas e substâncias húmicas:

- Pode-se regular a dosagem do coagulante de ferro, o pH e a temperatura da água de modo que se maximize a quantidade de espécies com cargas positivas dissolvidas na água como destacado nos gráficos da figura 27; e
- Pode-se utilizar polímeros catiônicos de alta densidade de carga e baixo peso molecular para suprir a demanda por cargas positivas de partículas e principalmente de matéria orgânica natural dissolvida.

Por fim, a utilização de ácidos fortes para a regulação do pH da água também pode auxiliar na remoção de partículas negativas e de matéria orgânica natural dissolvida ou de algas e substâncias húmicas.

Polímeros orgânicos

Além dos dois principais coagulantes, existem também polímeros catiônicos com alta densidade de cargas e baixo peso molecular. Esses polímeros realizam a coagulação por adsorção e neutralização de cargas. Eles podem também reagir com uma pequena parcela de substâncias húmicas dissolvidas, causando a neutralização de cargas e promovendo precipitação da fase sólida formada (EDZWALD e HAARHOFF, 2011). No entanto, a eficiência dessa neutralização de cargas é pequena quando comparada a dos coagulantes metálicos. Assim, acaba sendo pouco comum sua utilização devido a possibilidade de ocorrer superdosagem de polímero e a mesma causar incrustações de polímero na membrana.

Os polímeros não iônicos e aniônicos que são usados junto com os coagulantes como floculante e são mais empregados que os catiônicos, visto que a maioria dos elementos na membrana de OI possuem cargas superficiais negativas, assim os polímeros aniônicos e não iônicos têm menor probabilidade de causarem incrustações nas membranas de OI caso sejam superdosados (VOUTCHKOV, 2010).

O tipo e a dosagem do polímero mais adequado para a água a ser tratada devem ser determinados por meio de jar tests e/ou de testes em uma estação piloto. Tipicamente, até mesmo os polímeros aniônicos e não iônicos, são adicionados em dosagens bem pequenas, entre 0,25 mg/L e 0,5 mg/L. Dosagens de polímero maiores que 1 mg/L costumam resultar

em grande quantidade de polímero não utilizado que pode vir a se depositar sobre as membranas de OI, mesmo sendo ele de natureza não iônica ou aniônica. De maneira geral, o potencial de superdosar o polímero é tão grande comparado aos benefícios que ele pode trazer, que se opta pela sua não utilização (VOUTCHKOV, 2013).

2.5.2. Novos coagulantes utilizados

Apesar de reconhecidamente eficientes, os coagulantes metálicos ainda são questionados pelos impactos ambientais que os seus lodos causam no meio ambiente. Por conta disso, há um movimento de busca por um coagulante menos agressivo ao meio ambiente e melhor, ou igualmente eficiente às alternativas já conhecidas.

Uma das alternativas que apresenta resultados satisfatórios quanto a remoção de turbidez foi o quitosano. O quitosano é um polissacarídeo catiônico produzido a partir da quitina, após uma reação de deacetilação. A quitina é encontrada no exoesqueleto de crustáceos através de um processo de alcalinização em altas temperaturas.

O quitosano tem muitas vantagens sobre outros coagulantes. São elas:

- Fácil manejo de seu lodo, pois ele é não tóxico e biodegradável;
- produz flocos maiores e que sedimentam mais rápido (J.R. PAN, 1999);
- capaz de, na coagulação, remover: molibdênio, arsênico, cádmio, cromo, chumbo e cobalto (M.A. ABU HASSAN, 2007); e
- possibilidade de ser usado não só como coagulante, mas também como auxiliar de coagulação (T. CHATTERJEE, 2009), como se pode ver na figura 28, onde o quitosano foi utilizado como auxiliar de coagulação junto do sulfato ferroso e do sulfato de alumínio.
- Excelente comportamento quelante, que a faz um coagulante e/ou um floculante eficiente para a remoção de contaminantes dissolvidos na água (F. RENAULT, 2009).

A possibilidade de ser utilizado tanto como coagulante, quanto como floculante se deve às suas características físico-químicas de alta densidade de carga catiônica e sua longa cadeia polimérica que leva a formação de pontes e a precipitação das impurezas (F. RENAULT, 2009).

Testou-se, na água caracterizada pela tabela 3, coletada no mar vermelho, na praia da cidade industrial de Yanbu, a remoção de turbidez por parte do quitosano e compararam-se os resultados com os obtidos por coagulação efetuadas com os coagulantes metálicos, sulfato de alumínio e sulfato ferroso. Os resultados desses testes podem ser visualizados na figura 29.

Tabela 3: Propriedades físicas e químicas da água estudada.

pH	Turbidez	C.E	Salin. (%)	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
8,15	1,7-2,3	50	44,2	1641,6	901,8	835	12600	26354	13400	26772

Fonte: (ALTAHER, 2012)

Onde, C.E significa condutividade elétrica, medida em ms/cm³ e todas as concentrações encontram-se em mg/L.

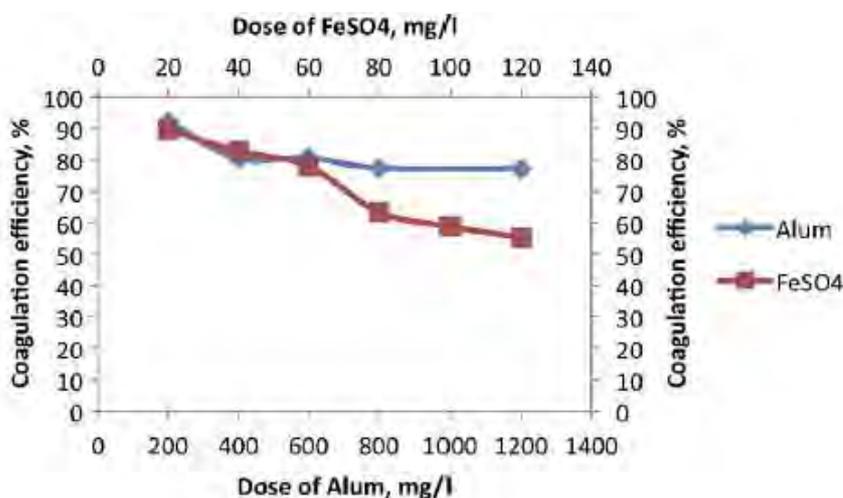


Figura 28: Efeito do quitosano 1mg/L como auxiliar de coagulação ao sulfato ferroso e ao sulfato de alumínio na eficiência de remoção de turbidez da água do mar. Fonte: (TABATABAI, 2014.)

Outra propriedade importante do quitosano é a possibilidade de formação de pontes durante a coagulação e floculação. Essa propriedade pode auxiliar na etapa de filtração, tornando mais fácil o filtro de areia reter as partículas coloidais.

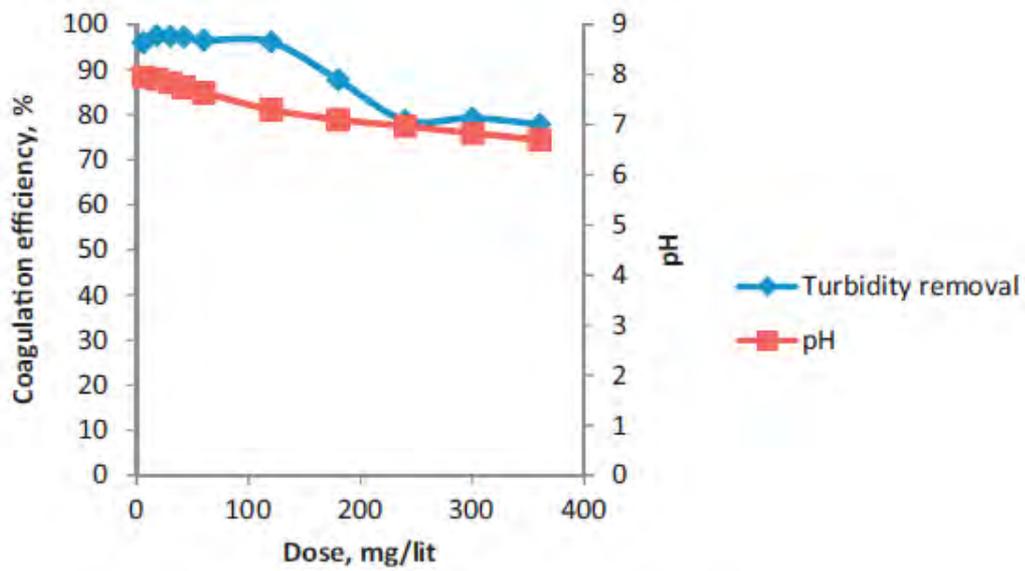


Figura 29: Efeito do quitosano (dissolvido em HCl) na eficiência de remoção de turbidez da água do mar e no seu pH final. Fonte: (ALTAHER, 2012).

O mesmo experimento foi repetido, mas dissolvendo o quitosano em ácido acético. Os resultados foram confrontados e são apresentados na figura 30.

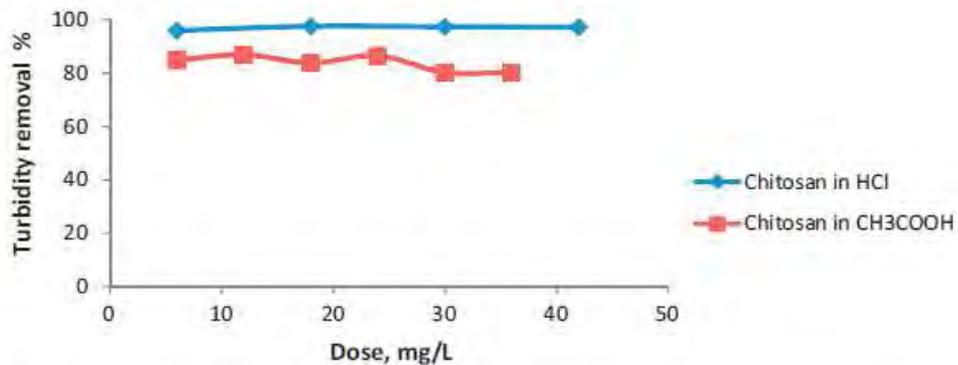


Figura 30 Comparação entre a eficiência de remoção de turbidez pelo quitosano como coagulante primário dissolvido em HCl e em Ácido acético. Fonte: (ALTAHER, 2012)

Apesar de outros aspectos ainda não estudados como a relação entre temperatura, pH e solubilidade do quitosano após a coagulação, ou até mesmo a possibilidade de formação de compostos organoclorados caso o mesmo seja utilizado em uma planta que utilize algum composto oxidante de cloro como biocida, como hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, ou cloraminas, o quitosano apresentou eficiência de remoção de turbidez de 97,6% quando dissolvido em HCl (ALTAHER, 2012). Isso certamente o qualifica como uma alternativa

interessante a ser estudada com ambições de substituir os largamente empregados coagulantes metálicos.

2.6. Floculação

O propósito do processo de floculação é promover a interação entre partículas e formar agregados maiores que podem ser removidos eficientemente em subsequentes processos de separação como sedimentação, flotação e filtração (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2011). Para que uma eficiente floculação ocorra é necessário que a suspensão esteja desestabilizada, condição essa alcançada após a mistura rápida do coagulante.

Alguns mecanismos proporcionam movimento relativo e colisões entre as partículas na suspensão desestabilizadas, dentre eles movimento Browniano, gradientes de velocidade em fluxo laminar, velocidade de sedimentação diferencial e difusão turbulenta (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2011). Como as partículas envolvidas durante a floculação possuem tamanho muito maior que as coloidais da coagulação, os efeitos de cargas superficiais são consideravelmente menores e quase não afetam a floculação (C. BINNIE, 2002). Para a floculação inicial de partículas menores que $0,5 \mu\text{m}$, o mecanismo principal é o movimento browniano, no entanto, a medida que as partículas aumentam é necessário incentivar as colisões por meio de agitação. A quantidade de energia necessária para essas colisões deve ser bem calculada, visto que energia de menos pode gerar flocos muito pequenos e energia demais proporciona a quebra dos flocos formados (C. BINNIE, 2002). O processo de floculação é um processo naturalmente mais lento e, por isso, requer um maior tempo de detenção que a coagulação (VOUTCHKOV, 2008).

O gradiente de agitação da floculação (G_t) é parâmetro fundamental para o dimensionamento dos sistemas de floculação e de coagulação (C. BINNIE, 2002), pois ele, após escolhido o tipo de misturador e a geometria das câmaras de floculação, define a energia que será aplicada sobre o afluente.

O mecanismo mais utilizado em sistemas de floculação de água do mar é de floculadores mecânicos com misturadores verticais (VOUTCHKOV, 2013). A tabela 4 apresenta parâmetros recomendados para o projeto de um conjunto de floculadores em série para o tratamento de água do mar.

Tabela 4: Parâmetros de projeto de um sistema de floculação em uma planta de dessalinização de água do mar.

Parâmetro	Valor
Número mínimo de tanques	4
Gradiente de velocidade (G_t)	30 a 120 s ⁻¹
Tempo de contato	10 a 40 min
Número de câmaras de floculação em série	2 a 4
Profundidade	3,5 a 4,5 m
Área da lâmina em relação a área do tanque	0,1 a 0,2 %
Frequência de rotação do eixo	2 a 6 rpm

Fonte: (VOUTCHKOV, 2013)

2.7. Decantação

A decantação é uma etapa do processo de tratamento completo de tratamento de água que se pauta na sedimentação de partículas. Entende-se por sedimentação a remoção por efeito gravitacional de partículas em suspensão presentes na água. As partículas sedimentadas devem ter um peso específico maior que o da água utilizada no decantador (CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE, 2004).

Como as partículas coloidais presentes na água apresentam baixa velocidade de sedimentação, torna-se imprescindível a coagulação química nas estações de tratamento de água, visando à redução da quantidade de material suspenso e dissolvido antes da filtração (DI BERNARDO, 1993).

A decantação é tipicamente utilizada a montante dos filtros de membranas ou de filtros de meios granulares quando a turbidez diária média de 30 NTU ou experimenta picos de turbidez de 50 NTU ou mais que se prolonguem por um período maior que 1h. Caso não haja tanques de decantação, grandes picos de turbidez podem causar a colmatação dos filtros, sejam eles de meios granulares, especialmente se eles forem filtros pressurizados, ou de membranas, o que pode impactar sobre a capacidade de pré-tratamento do filtro e reduzir a duração da carreira de filtração (VOUTCHKOV, 2010).

Os tanques de decantação para o pré-tratamento de água do mar são tipicamente projetados para produzir água decantada de menos de 2 NTU e SDI₁₅ abaixo de 6. Para atingir esse nível de remoção de turbidez, os tanques de decantação são frequentemente equipados com sistemas de aplicação de coagulante (mais frequentemente sais de ferro) e floculantes (polímeros). As dosagens necessárias de coagulantes e floculantes devem ser estabelecidas baseadas em jarrests e/ou testes em estação piloto (VOUTCHKOV, 2008).

Caso a turbidez da água exceda 100 NTU, então os tanques de decantação convencionais são, na maioria dos casos, inadequados para produzir água do nível de turbidez desejado de 2 NTU e de baixa quantidade de silte e de algas. Nessas condições, tanques de decantação devem ser projetados para altas taxas de remoção de sólidos por meio da instalação de módulos de placas lamelares (decantadores de alta taxa), ou usando a combinação das tecnologias de decantadores de altas taxas e de filtração por meios granulares finos (VOUTCHKOV, 2013). A figura 31 mostra um exemplo de decantador de alta taxa.

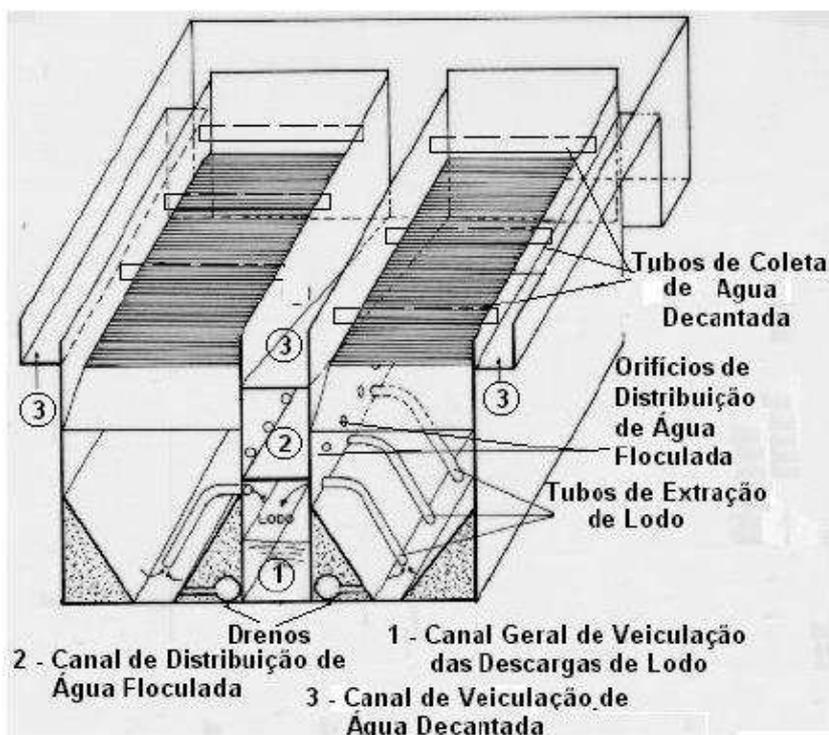


Figura 31: Esquema de um decantador de alta taxa com canais centrais para descarga de lodo, distribuição de água floculada e coleta de água decantada. Fonte: (DI BERNARDO, 1993)

A utilização de tanques de decantação de altas taxas é indicada para águas que são retiradas de regiões de deltas de rios, próximas a descargas de esgotos, afetadas por eventos

sazonais de escoamentos superficiais, como os que acontecem nos períodos chuvosos (VOUTCHKOV, 2010). Além disso, essa alternativa é bastante interessante nos casos em que o espaço da planta é um limitante.

2.8. Flotação

A flotação é um processo usado para separar partículas sólidas ou líquidas de uma fase líquida. A separação é provocada pela introdução, na fase líquida, de pequenas bolhas de gás (normalmente ar). As bolhas envolvem o material particulado e a força de empuxo se torna grande o suficiente para fazer com que a partícula suba à superfície. Dessa forma, partículas com densidade mais elevada que a do líquido podem, assim, flutuar (METCALF & EDDY, 2003).

Existem vários sistemas de flotação, no entanto, qualquer sistema de flotação deve apresentar as seguintes características (CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE, 2004):

- a) Geração de bolas de tamanho apropriado em relação às partículas que se deseja remover;
- b) Aderência eficiente entre as bolhas de ar e as partículas em suspensão;
- c) Separação adequada do material flotante

Seguem os tipos de flotação e suas principais características:

Flotação por ar disperso: Nesse sistema normalmente se empregam rotores que promovem simultaneamente, dispersão, aeração e agitação da suspensão com produção de bolhas de ar que têm cerca de 1 μm de diâmetro. É possível, também, o uso de um meio poroso para que o ar passe por ele e as bolhas atinjam um tamanho um pouco maior, aproximadamente 50 μm (CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE, 2004).

Flotação eletrolítica: A oxidação aniônica do íon cloreto de uma suspensão com pH em torno de 7,5 com produção de íons hipoclorito e oxigênio têm sido investigada como unidade geradora de bolhas na flotação de suspensões onde foi utilizado cloreto férrico como coagulante primário e polímero orgânico como auxiliar de floculação. Esse sistema ainda não é bem estabelecido e merece mais estudos futuros (CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE, 2004).

Flotação por ar dissolvido (FAD): O ar é dissolvido na água a uma pressão de várias atmosferas e depois a água é liberada em um tanque de flotação que se encontra sobre pressão atmosférica (METCALF & EDDY , 2003). As bolhas se formam no tanque de flotação e envolvem as partículas flocculentas e os sólidos em suspensão levando-as à superfície, onde se forma um lodo que pode vir a ser removido mecanicamente, hidraulicamente ou por uma combinação de ambos os métodos (TABATABAI, 2014.).

As plantas que utilizam esse tipo de processos de separação, normalmente dosam menos coagulante durante a etapa de coagulação do que as plantas que utilizam decantadores (VOUTCHKOV, 2013). Esse sistema é o mais comumente utilizado no pré-tratamento de água em plantas de dessalinização principalmente em localidades que possuem águas de baixa qualidade, como as de regiões que costumam enfrentar booms de algas mais frequentemente e serve até mesmo para a remoção de óleo (VILLACORTE, TABATABAI, et al., 2015; VOUTCHKOV, 2013). A preferência por esse método em relação ao dos decantadores se dá principalmente para alta eficiência deste na remoção de partículas de baixa densidade (TABATABAI, 2014.). A figura 32 apresenta um esquema de uma unidade de flotação por ar dissolvido. Um tanque de flotação é tipicamente dividido em duas zonas: a zona de separação e a zona de contato, como se pode verificar na figura 33.

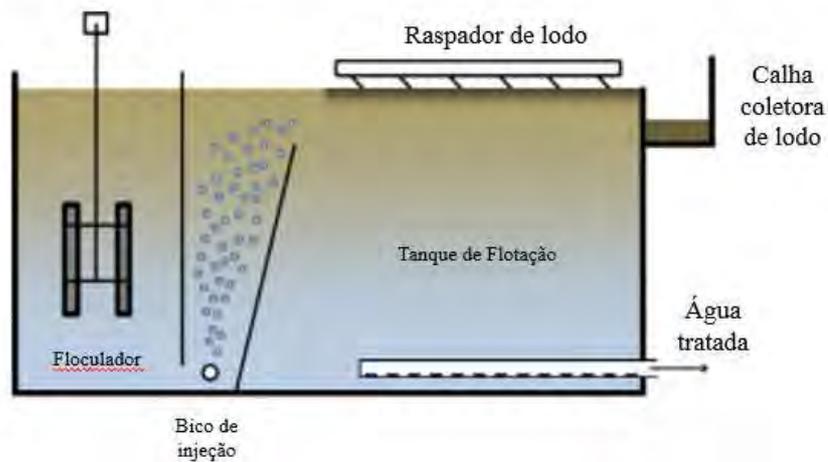


Figura 32: Esquema simplificado de uma unidade de flotação por ar dissolvido. Fonte: (TABATABAI, 2014.) - adaptada

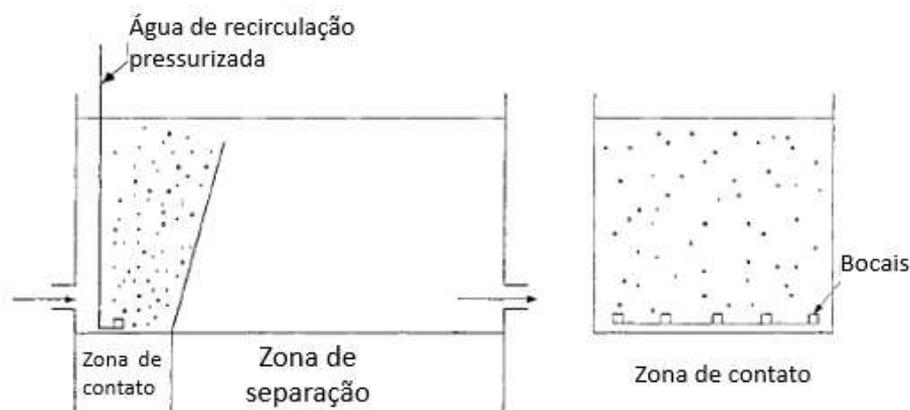


Figura 33: Esquema de um tanque de flotação mostrando as zonas de contato e de separação. Fonte: (EDZWALD, MALLEY e YU, 1990) - adaptada

O processo de flotação pode ser utilizado anteriormente ao de filtração, seja esse por filtros de meios granulares, ou de membranas de ultra filtração e microfiltração, assim como o mostrado na parte de tratamento primário da figura 12.

A eficiência na remoção de diferentes tipos de algas por FADs encontra-se entre 90% a 99%, enquanto a remoção por sedimentação encontra-se entre 60% e 90% (GREGORY e EDZWALD, 2010).

Uma forte maré vermelha acometeu o Golfo do Omã entre 2008 e 2009 e causou o fechamento de uma série de plantas de dessalinização, no entanto, a estação piloto da usina Fujairah II (EAU), que dispunha de um dispositivo de flotação a ar dissolvido continuou operando normalmente ao longo de toda a duração da maré vermelha (PANKRATZ, 2008).

A água do mar possui algumas características particulares, como sua maior força iônica, que podem alterar parâmetros de projeto de uma unidade de flotação a ar dissolvido (HAARHOFF e EDZWALD, 2013). A tabela 5 apresenta as diferenças entre esses parâmetros de projeto e a sua significância no projeto de uma unidade. De maneira geral, as particularidades de um flotador para uma planta de salinização se devem a (VOUTCHKOV, 2013):

- 1) Os dispositivos devem remover células de algas menores, portanto devem gerar bolhas menores.
- 2) A água do mar possui uma densidade significativamente maior do que a água doce, requerendo, portanto, uma maior pressão de ar comprimido para remover adequadamente os sólidos.

- 3) As partículas coloidais e as algas, de maneira geral, possuem uma carga elétrica menor do que os sólidos na água doce, o que as torna mais difíceis de serem coaguladas e floculadas e, portanto, requerem maiores câmaras de contato nessas etapas do que as utilizadas para tratar água doce.

Tabela 5: Resumo das diferenças da água do mar em relação à água doce a 20 °C com salinidade S = 35 g/kg

Propriedade	Mudança	Comentário
Propriedades físicas		
Densidade	Mais 3%	–
Viscosidade dinâmica	Mais 8%	–
Tensão superficial	Mais 1%	–
Zona de contato		
Razão de subida de bolhas	Menos 4%	Não significativa
Eficiência de colisões - mov. Browniano	Menos 2%	Menor importância
Eficiência de colisões - Intercepção	Sem efeito	Maior importância
Eficiência de colisões - Total	Muito pequeno	Dominado pela intercepção
Zona de Separação		
Razão de subida Floc/bolhas (laminar)	Menos 7%	Provavelmente não afeta o projeto
Razão de subida Floc/bolhas (Transitória)	Menos 4%	Provavelmente não afeta o projeto
Solubilidade do Ar		
Constante de Henry do nitrogênio	Mais 32%	Grande diferença
Constante de Henry do oxigênio	Mais 30%	Grande diferença
Constante de Henry do argônio	Mais 29%	Grande diferença
Solubilidade do ar atmosférico	Menos 24%	Grande diferença
Constante de transferência de massa	Menos 7%	Importante
Massa de ar transferida	Menos 26%	Grande diferença

Fonte: (HAARHOFF e EDZWALD, 2013) - adaptada

Além de maiores câmaras de contato, recomenda-se também maiores tempos de contato na câmara de floculação, fazendo com que os tradicionais 5 a 7 minutos transformem-se em pelo menos 10 minutos de tempo de contato no projeto de câmaras de floculação (VOUTCHKOV, 2013).

2.9. Filtração

A filtração consiste na remoção de partículas suspensas, coloidais e de microrganismos presentes na água que escoam através de um meio poroso (DI BERNARDO, 1993).

2.9.1. Filtração da água do mar

Os sistemas convencionais de pré-tratamento de água do mar para a osmose inversa foram desenvolvidos baseados na tecnologia existente e, mais comumente, constem sistemas convencionais de filtração (TABATABAI, 2014.).

A filtração em meios granulares direta e descendentes é o processo de filtração mais comumente utilizado no pré-tratamento de água do mar para plantas de osmose inversa. Os filtros convencionalmente utilizados no pré-tratamento de água salina são filtros rápidos com dupla camada (antracito e areia). No entanto, em alguns casos em que a água contém altos níveis de compostos orgânicos (carbono orgânico total, COT, maior que 6 mg/L) e de sólidos suspensos (turbidez média mensal maior que 20 NTU), sistemas de filtração em dois estágios são aplicados. Nessa configuração, o primeiro filtro é projetado majoritariamente projetado para remover sólidos grosseiros e compostos orgânicos em suspensão e o segundo filtro é projetado para reter sólidos finos e silte e para remover por biofiltração uma porção dos compostos orgânicos solúveis (20 a 40%) contidos na água salina (VOUTCHKOV, 2013).

2.9.1.1 Ciclo de operação do filtro

A etapa de filtração do pré-tratamento da água do mar em uma planta de OI é bastante parecida com a das plantas convencionais de tratamento de água. A água passa por dois estágios básicos. São eles: (1) Processamento da água (Filtração) e (2) Lavagem do meio filtrante.

2.9.1.1.1 Filtração

Normalmente, filtros corretamente operados removem entre 90 e 99% dos sólidos e do silte contido na água. Uma parte dos microrganismos aquáticos presentes na água a ser filtrada também é retida no meio filtrante. Esses microrganismos, assim como nas plantas de tratamento de esgoto, consomem uma porção dos compostos orgânicos dissolvidos na água. Deve-se ressaltar que os filtros são projetados para atingir a máxima remoção de carbono orgânico total apenas após um período de 4 a 6 semanas, tempo esse necessário para que o biofilme seja criado no filtro (VOUTCHKOV, 2010). A figura 34 mostra os resultados de testes de eficiência de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) em estágios diferentes

de desenvolvimento das bactérias do biofilme desenvolvido em filtros de meio granular com uma camada de carbono ativado granular.

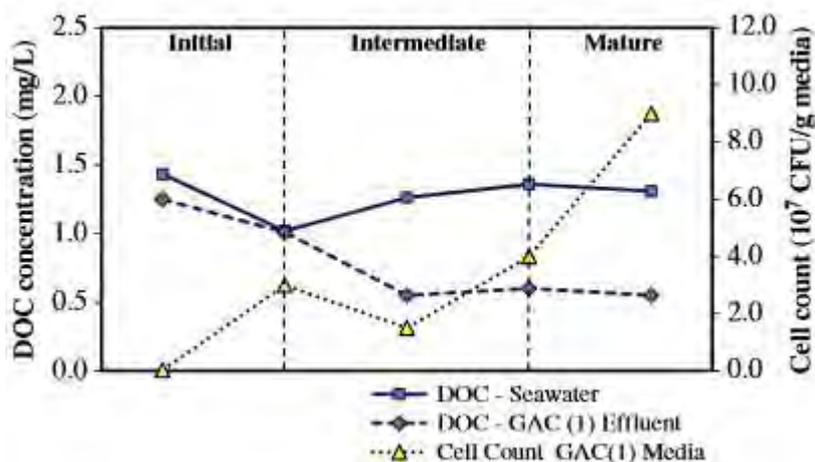


Figura 34: Relação entre o crescimento de bactérias e a remoção de COD em filtro de meio granular com camada de carbono ativado granular com velocidade de filtração de 5 m/h. Fonte: (GAYATHRI NAIDU, 2013)

A eficiência de carga orgânica de filtros é função de três parâmetros principais: profundidade do meio filtrante, taxa de filtração e temperatura da água. A remoção de matéria orgânica pelos filtros aumenta com o aumento da profundidade do meio filtrante e da temperatura e com a diminuição da taxa de filtração (VOUTCHKOV, 2013).

A maioria dos filtros utilizados no pré-tratamento de água salina operam a taxas constantes de filtração e uma carreira típica de filtração dura entre 24 e 48 horas dependendo das condições da água a ser tratada e do sucesso das etapas anteriores. (VOUTCHKOV, 2010)

2.9.1.1.2 Lavagem do meio filtrante

Os filtros de meios granulares são comumente lavados ou com a água bruta ou com o concentrado do sistema de membranas de OI. O volume de água utilizada está entre 2 e 6% do volume retirado para ser tratado. Utilizar o concentrado que sai do sistema de membranas de OI poupa energia ao evitar o bombeamento da água bruta até os tanques de filtração (VOUTCHKOV, 2013).

A lavagem ocorre da mesma forma que nas plantas convencionais de tratamento de água. A água de lavagem é circulada no sentido contrário com uma pressão

consideravelmente maior que a utilizada ao longo da carreira de filtração. A água escoia junto ao grão realizando esforços de cisalhamento sobre ele, esses esforços são responsáveis pela remoção dos sólidos juntos ao grão (DI BERNARDO, 1993).

A experiência operacional mostra que é mais difícil remover sólidos de grãos menores que 0,8 mm. Assim, da mesma forma que em plantas convencionais de tratamento de água, utiliza-se a combinação, ou sequência de lavagem com ar e água. O ar é responsável por uma turbulência maior que a causada pela água e melhora a remoção de sólidos durante a lavagem por conta do aumento do efeito da abrasão entre grãos e os esforços efetivos entre os mesmos, dada a magnitude dos seus movimentos relativos (DI BERNARDO, 1993). A duração de um ciclo de lavagem é função da quantidade de sólidos retidos no meio filtrante, mas usualmente esse tempo é algo entre 5 e 8 minutos (VOUTCHKOV, 2013).

2.9.1.2 Componentes chave no sistema de filtração

Tanques de filtração

Um sistema típico filtração em meio granular possui vários tanques de filtração que operam em paralelo. O número de tanques, evidentemente, depende do fluxo para o qual os tanques foram projetados. No entanto o número mínimo de filtros é limitado pelos seguintes fatores chave: (1) O máximo tamanho prático da superfície filtrante [de 100 a 150 m²] – superfícies de filtros maiores são mais susceptíveis a problemas na uniformidade da operação de lavagem; e (2) o aumento na taxa de filtração nos filtros que permanecem operando enquanto um ou dois filtros estão sendo lavados (VOUTCHKOV, 2013).

Para manter uma performance de alta qualidade dos filtros e sua consistência, o número de filtros deve ser selecionado de tal maneira que, quando um filtro estiver sendo lavado ou mantido, a taxa dos filtros restantes em operação não deve exceder 20% da taxa média de operação quando todas as unidades estiverem funcionando; e quando duas unidades não estiverem funcionando, essa taxa deve ser menor que 30% da taxa média do caso em que todas as unidades estão operacionais. De maneira geral, até mesmo nas pequenas plantas de dessalinização, o número mínimo recomendado de filtros para o pré-tratamento da água do mar é 4. Para o caso de plantas com capacidade de produção maior que 5000 m³/dia, 6 a 8 filtros são preferíveis. Para plantas com capacidade maior que 10000 m³/dia, os filtros são normalmente divididos em dois grupos que podem operar independentemente

(KAWAMURA, 2000). A figura 35 mostra uma planta de dessalinização como vários filtros em paralelo.



Figura 35: Filtros diretos a gravidade na planta de dessalinização de Gold Coast, Austrália.
Fonte: (VOUTCHKOV, 2013).

Meio filtrante

O meio filtrante é composto pelas partículas que serão responsáveis por impedir a passagem dos sólidos em suspensão e também de partículas orgânicas dissolvidas presentes na água previamente decantada.

O tipo, o coeficiente de uniformidade, o tamanho e a profundidade do meio filtrante são parâmetros chave para um bom projeto e performance de um meio filtrante. Filtros de dupla camada possuem camadas de areia e antracito. Um projeto típico apresenta uma camada de 0,4 m a 0,8 m de antracito e outra camada de 1 m a 2 m de areia. Filtros profundos de dupla camada são frequentemente utilizados no sistema de filtração de plantas de dessalinização para melhorar a remoção de partículas orgânicas solúveis por biofiltração. Nesse caso, a camada de antracito é aumentada para 1,5 m ou 1,8 m. Existem ainda os filtros diretos com três camadas, no topo 0,45 m a 0,60 m de antracito, no meio uma camada de 0,10 m a 0,15 m de areia e no fundo uma camada de garnet ou de limonita. Esses filtros são usados

se a água bruta possui uma grande quantidade de silte ou experimenta booms de algas dominados por pico e microalgas (VOUTCHKOV, 2010).

O projeto do meio filtrante depende diretamente de parâmetros como o tamanho efetivo do meio, também conhecido como d_{10} , caracterizado pelo tamanho da abertura da peneira pela qual 10% dos grãos em peso é menor em diâmetro, e como o tamanho dos grãos correspondente à passagem de 60% do material granular (em peso), também conhecido como d_{60} . A relação entre o d_{10} e o d_{60} é conhecida como coeficiente de uniformidade, ou de desuniformidade. A equação 19 mostra a expressão do coeficiente de uniformidade.

$$CU = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (19)$$

Fonte: (VOUTCHKOV, 2008)

O d_{10} e o coeficiente de uniformidade devem sempre ser configurados para diminuir ao longo da direção do fluxo, enquanto a densidade específica deve aumentar. Essa configuração previne a mistura de grãos entre as camadas durante as operações de lavagem. Caso essa mistura ocorra, existe uma grande possibilidade de significativa redução na carreira de filtração do filtro (VOUTCHKOV, 2013).

Considerando a possibilidade de perdas do meio filtrante em eventuais problemas durante as operações de lavagem de um filtro (principalmente as primeiras) recomenda-se acrescentar entre 3 cm e 5 cm de material filtrante no topo do meio (VOUTCHKOV, 2010).

Camada suporte do filtro e sistema de drenagem inferior

O meio filtrante é tipicamente suportado por uma camada de cascalho frequentemente graduada entre três a seis camadas. Essas camadas de cascalho encontram-se sobre o sistema de drenagem do filtro (VOUTCHKOV, 2013).

O sistema de drenagem de filtros rápidos descendentes (mais usados em plantas de dessalinização (VOUTCHKOV, 2010)) devem: a) coletar a água filtrada; b) distribuir a água e eventualmente o ar de maneira uniforme nas operações de lavagem.

A construção da camada suporte depende fundamentalmente do sistema de drenagem utilizado, o qual é função do método de lavagem adotado (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Por esse motivo, é interessante apresentar os dois principais tipos de fundo de filtros para

plantas de OI da água do mar, são eles: blocos distribuidores e fundos falsos com bocais de drenagem (VOUTCHKOV, 2013).

Blocos distribuidores

Os blocos constituem-se de dutos paralelos dispostos com o objetivo de melhorar as condições de distribuição de água para lavagem. Há dois tipos de blocos executados no Brasil: a) bloco cerâmico, mais adequado a lavagem com água apenas; e b) blocos de plástico, conhecidos como blocos universais, mais adequados a filtros que utilizam tanto lavagem por água, quanto por ar. São materiais modulares que podem facilmente ser dispostos no fundo do filtro e ter os espaços entre colunas e linhas preenchidos com argamassa. A figura 36 e a figura 37 apresentam exemplos desses tipos de fundo.

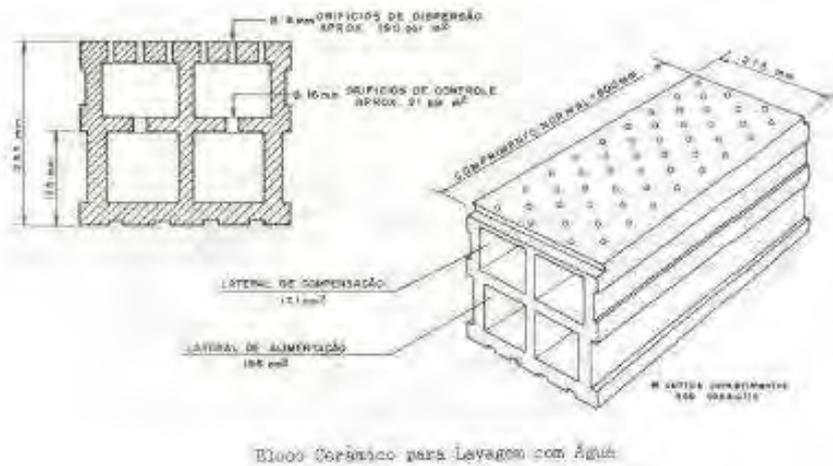


Figura 36: Esquema de bloco cerâmico para lavagem com água.

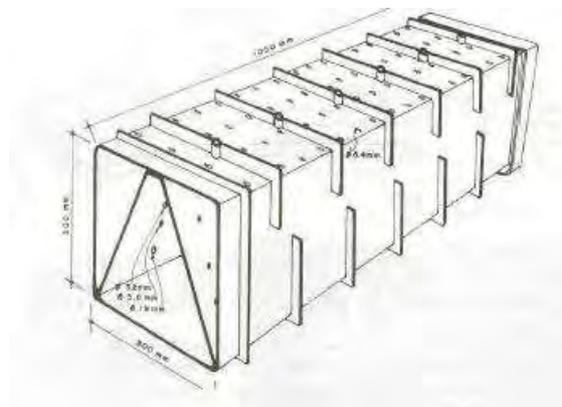


Figura 37: Esquema de um bloco de plástico para lavagem de filtro com água e ar.

Fundo falso com bocais

Esse tipo de fundo encontrou uma aplicação mais vasta para dessalinização. Dependendo do tipo de lavagem que o meio filtrante exige os bocais desse tipo de filtro podem ser mais simples, utilizados para lavagem apenas com água, ou especiais para casos em que lavagem com água e ar é necessária. A função dos bocais é captar a água que passa pelo filtro e, durante a lavagem, distribuir de maneira uniforme a água de lavagem no meio filtrante e o ar no caso de bocais especiais (DI BERNARDO, 1993).

A constituição da camada suporte usualmente adotada em filtros com bocais simples é dada na tabela 6.

Tabela 6: Composição da camada suporte - bocais simples

Subcamada		Bocais simples	
		Espessura (cm)	Tamanho (mm)
(topo)	1	5,0 - 7,5	4,8 - 2,4
	2	5,0 - 7,6	12,7 - 4,8
	3	7,5 - 10	19,0 - 12,7
	4	7,5 - 11	38,0 - 19,0
(fundo)	5	10,0 - 15,0	63,0 - 38,0

Fonte: (DI BERNARDO, 1993)

Já para o caso de bocais especiais, quando são usados bocais com ranhuras de largura igual a 0,6 ou 0,7 mm, não há necessidade de camada suporte, mas sim, de areia com camada de espessura aproximadamente igual a 10 cm e grãos com tamanho superior ao tamanho dos maiores grãos de areia do meio filtrante. Quando for usada somente areia praticamente uniforme, é dispensado o uso dessa camada.

2.9.1.3 Tipos de filtros e configurações

Nessa seção serão apresentados os principais tipos de filtros utilizados na etapa de filtração do pré-tratamento de água do mar nas plantas de OI.

Os filtros podem ser classificados sob diversos aspectos, como o tratamento (filtração direta, filtração lenta, filtração convencional), como o sentido do escoamento (descendente ou ascendente), como o arranjo hidráulico (por gravidade ou por pressão), por mecanismo de

ação de filtração (ação de profundidade ou ação superficial), ou ainda pela taxa de filtração (constante ou variável) através de combinações de carga hidráulica disponível e resistência total do filtro (BRINCK, 2009).

2.9.1.3.1 Filtração de estágio único e de dois estágios

Quando a água bruta contém, altos níveis de turbidez (normalmente maiores que 20 NTU) e de COT (maior que 6mg/L) por longos períodos de tempo (i.e, semanas ou meses), opta-se por realizar a filtração em dois estágios. Essas condições ocorrem em regiões que são expostas a booms de algas prolongados, os quais podem chegar a durar meses, ou em regiões próximas a estuários de rios que apresentam elevados níveis de turbidez durante os períodos chuvosos do ano (VOUTCHKOV, 2008).

Um sistema de filtração de dois estágios é composto por dois filtros, um filtro responsável pela remoção de sólidos mais grosseiros, tipicamente remove 60-80% do total de sólidos contidos na água bruta, e outro responsável pela remoção dos sólidos restantes, silte e de microalgas visando atingir baixos níveis de turbidez, tipicamente menores que 0,05 NTU, com uma taxa de remoção de sólidos remanescentes e silte de 99%. O filtro responsável pela remoção de sólidos mais grosseiros é composto de meio único, normalmente composto por areia grossa ou antracito, já o filtro responsável pelo polimento da água proveniente do primeiro filtro possui meio filtrante composto de areia e antracito (VOUTCHKOV, 2013).

A utilização do primeiro estágio de filtração para a remoção dos sólidos mais grosseiros é responsável pela melhora do potencial de remoção do segundo estágio, isso permite que os filtros de dupla camada sejam projetados com meios filtrantes menos profundos e que sejam operados a maiores taxas de filtração. Isso, além de economizar espaço, reduz as doses necessárias de coagulante para produzir um efluente de qualidade similar ao produzido por um sistema de filtro de estágio único e dupla camada. Outra vantagem do sistema de dois estágios é a maior capacidade de remoção de COT por biofiltração (40-60% de remoção de COT) quando comparado ao sistema de estágio único com filtro de dupla camada (20-30% de remoção de COT), ambos com filtração sob ação de profundidade (VOUTCHKOV, 2013).

2.9.1.3.2 Fluxo ascendente e fluxo descendente

A maioria dos filtros utilizados no pré-tratamento de água do mar são descendentes. Essa direção do fluxo permite que as algas fiquem retidas nas camadas superiores do meio filtrante e facilmente removidas durante o processo de lavagem com menor quebra e consequente liberação de substâncias orgânicas, quando comparados aos filtros ascendentes (VOUTCHKOV, 2013).

Essas substâncias orgânicas liberadas na quebra de algas liberam citoplasma, que contém uma grande quantidade de polissacarídeos biodegradáveis. Quando esses polissacarídeos atingem certo nível na água filtrada, eles tipicamente aceleram o processo de incrustação biológica nas membranas de OI, pois são alimento para bactérias presentes nas membranas de OI. A quebra de algas também é um problema compartilhado por filtros pressurizados, visto que as pressões nesses filtros são consideravelmente maiores que as experimentadas pelos filtros de ação gravitacional (VOUTCHKOV, 2010).

2.9.1.3.3 Filtros combinados com flotação

Há casos em que a água bruta contém uma grande quantidade de algas, de óleos e graxas e em que o espaço para a implantação da planta de dessalinização é reduzido. Para esses casos, existe uma solução que combina os tanques de flotação e os filtros, normalmente projetados com uma camada de areia e outra de antracito, na mesma unidade, veja a figura 38 (VOUTCHKOV, 2010).

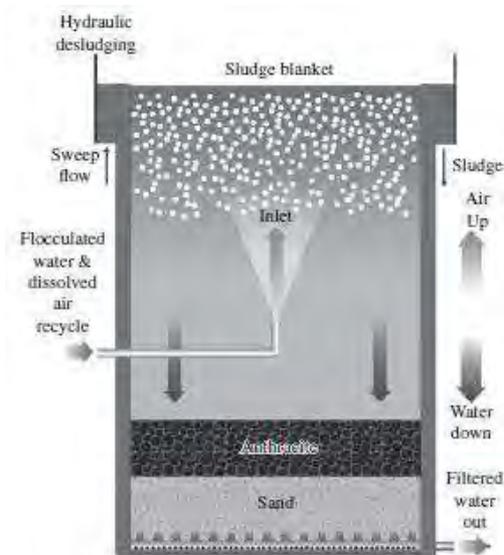


Figura 38: Tanque de filtração combinado com unidade de flotação. Fonte: (VOUTCHKOV, 2010)

O único problema desse tipo de filtro é a sua alta taxa de filtração, 15-35 m³/m².h, no entanto, como a operação e a manutenção de uma unidade de flotação possuem altos custos, esses tipos de filtros são projetados para operar mais próximo do limite inferior do intervalo de taxas de filtração, 15-20 m³/m².h. Dessa forma, é possível operar como um filtro comum de dupla camada quando não for necessário realizar a flotação, e, quando necessário, realizar a flotação sem que o dispositivo de flotação opere próximo do seu limite operacional (VOUTCHKOV, 2013).

2.9.1.3.4 Filtros por gravidade e por pressão

Os filtros, dependendo da força responsável pela passagem da água pelo meio filtrante são classificados como filtros por gravidade, ou filtros por pressão. As principais diferenças entre esses dois tipos de filtros são a pressão necessária para forçar a água a passar pelo meio filtrante, a taxa de filtração e o tipo de reservatório em que o meio filtrante é disposto. A figura 39 apresenta esquemas de filtros horizontais e verticais por pressão. Filtros por gravidade são preferíveis em plantas de dessalinização por OI de capacidade média a grande, visto que a construção de grandes filtros pressurizados eleva bastante o custo da unidade de filtração, assim, os filtros a pressão são preferíveis em plantas de capacidade de produção

pequena a média (VOUTCHKOV, 2010). Veja a tabela 7 que apresenta exemplos de grandes plantas de dessalinização por OI com filtros a gravidade.

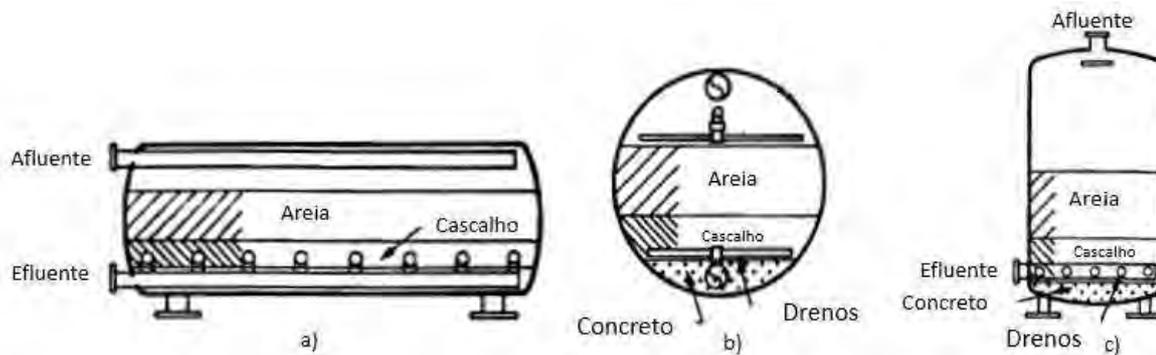


Figura 39: Esquemas de filtros por pressão. a) perfil de um filtro horizontal; b) Seção transversal de um filtro horizontal por pressão; c) Seção transversal de um filtro vertical por pressão. Fonte: (REYNOLDS, 1996) – adaptado

Tabela 7: Exemplos de grandes plantas de dessalinização com filtros por gravidade.

Planta de dessalinização	Capacidade (m ³ /dia)	Sistema de Pré-Tratamento	Taxas de filtração média/máxima (m ³ /m ² .h)
Ashkelon - Israel	330000	40 filtros por gravidade rápidos de meio duplo	10/12
Sydney - Austrália	250000	24 filtros por gravidade rápidos de meio duplo	8/12
Fujairah - EAU	170000	14 filtros por gravidade rápidos de meio duplo	8.5/9
Gold Coast - Austrália	136000	18 filtros por gravidade rápidos de meio duplo	8/10
Tuas - Singapura	136000	20 filtros combinados com dispositivo de flotação	6/10

Fonte: (VOUTCHKOV, 2013)

Filtros por gravidade

Tipicamente os filtros a gravidade são estruturas de concreto armado que operam em uma faixa de pressão sobre o meio filtrante que varia entre 1,8 e 3,0 m. A pressão hidrostática

é a responsável por fazer a água passar pelo meio filtrante. Em plantas de capacidade maior que 40000 m³/dia, os filtros rápidos de dupla camada a gravidade são os mais utilizados (VOUTCHKOV, 2010). Seguem algumas vantagens de se utilizar filtros a gravidade em vez de filtros por pressão.

- **Operação em pressões menores:** Dificulta a quebra de algas e conseqüentemente reduz a incrustação biológica nas membranas de OI;
- **Maior vida útil da estrutura do filtro:** Os filtros por gravidade são estruturas de concreto armado, logo a vida de serviço é de 50 anos, já os filtros a pressão são estruturas de aço com uma vida útil de até 25 anos. Além disso, o revestimento interno de filtros por pressão necessita ser inspecionado ocasionalmente e repostado a cada 5 ou 10 anos;
- **Menor uso de energia:** A energia utilizada para manter operacional de filtro por pressão é muito maior do que a necessária para operar um filtro por gravidade;
- **Maior capacidade de retenção de sólidos e melhor operação em picos de turbidez:** Filtros a gravidade possuem, de maneira geral, tempo de retenção e volume de meio filtrante de duas a três vezes maiores que filtros por pressão com mesma capacidade de produção de água. Desse modo, os filtros a pressão se tornam menos sensíveis a picos de turbidez, pois podem reter menos sólidos em seu meio filtrante menor;
- **Manutenção e inspeção simplificadas:** Os filtros a gravidade normalmente encontram-se dentro de alguma edificação, mas podem ser também construídos ao ar livre, desde que utilizem algum tipo de cobertura plástica facilmente removível no caso de inspeções (veja a figura 40) para os proteger da luz solar, evitando, desse modo, o crescimento de algas dentro dos tanques de filtração; e
- **Mais fácil acomodação de um tratamento por membranas no futuro:** Há uma corrente forte apontando para a filtração por membranas de ultra filtração ou de microfiltração submersas. Para que a estrutura possa ser aproveitada, basta que seu projeto já preveja dimensões compatíveis com essa futura adaptação.

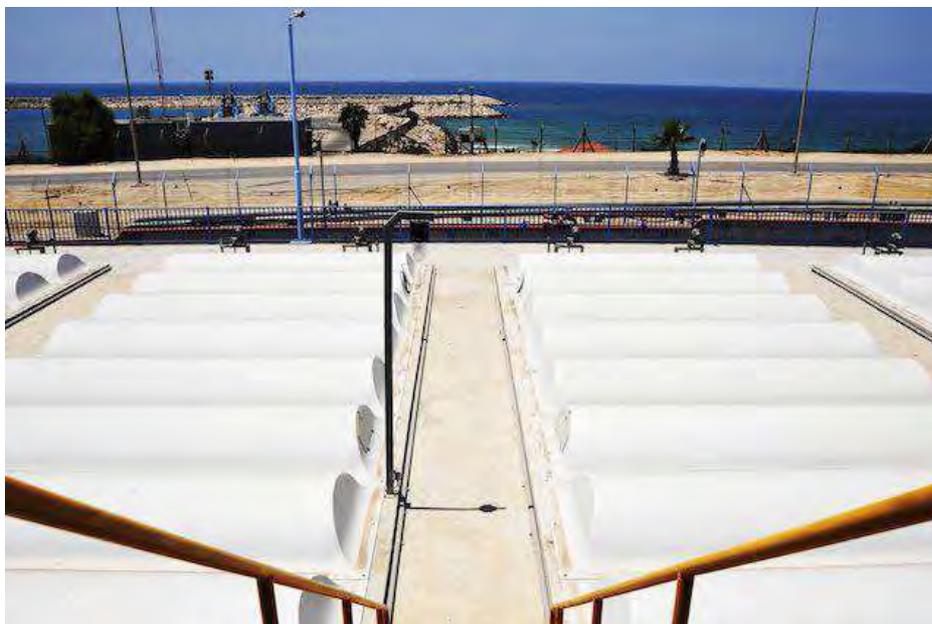


Figura 40: Tanques de filtração da usina de Ashkelon com cobertura plástica para evitar a proliferação de algas nos filtros - Israel. Fonte: (STRATFOR - GLOBAL INTELLIGENCE)

Filtros por pressão

Filtros por pressão têm meio filtrante similar aos por gravidade, como se pode verificar na figura 39. A aplicação mais comum desses filtros é em plantas pequenas e médias de dessalinização, normalmente com capacidade de produção menores que 20000 m³/dia. No entanto, há algumas plantas que utilizam esse tipo de filtro para tratar grandes volumes de água. Veja a tabela 8. Note que, na mesma, a maioria das plantas listadas opera com uma etapa de flotação anterior à filtração. Isso se deve a necessidade de se remover carga orgânica do efluente para evitar problemas na operação do filtro e incrustações nas membranas de OI durante picos de turbidez, e/ou booms de algas, uma vez que os filtros a pressão são menos resilientes, comparados aos por gravidade, a esses episódios.

Os filtros por pressão operam com uma pressão equivalente a 15-30 m de coluna d'água, enquanto os filtros por gravidade operam, em média, com pressões equivalentes a 2,5 m de coluna d'água.

Tabela 8: Plantas de dessalinização grandes com filtros por pressão.

Planta de dessalinização	Capacidade (m ³ /dia)	Sistema de pré-tratamento	Taxa média/máxima (m ³ /m ² .dia)
Al Dur Bahrein	- 40000	Flotação seguida por filtros horizontais por pressão	Flotação: 25-30 Filtração: 18-24
Barcelona Espanha	- 200000	Flotação seguida por 20 filtros por gravidade e dupla camada, mais 20 filtros horizontais por pressão	Flotação: 25-30 Filtração por gravidade: 8-10 Filtração por pressão: 15-20
Perth Austrália	I - 143000	24 filtros de dupla camada por pressão	14/18
Fujairah EAU	II - 140000	Flotação seguida por 16 filtros de dupla camada por pressão	15/20
Carboneras Espanha	- 120000	40 filtros de dupla camada por pressão	12/15
El Coloso Chile	- 45400	Flotação seguida por 13 filtros de estágio duplo e dupla camada por pressão	Flotação: 22-33 Filtração: 25

Fonte: (VOUTCHKOV, 2013) – adaptado

Seguem algumas vantagens de se utilizar filtros por pressão:

- **Não há necessidade de se bombear o efluente do pré-tratamento para as membranas de OI:** Como os filtros por pressão já estão pressurizados, o efluente pode utilizar a mesma tubulação pressurizada até as membranas de OI.
- **Filtros ocupam menos espaço:** Vantagem para plantas em que o espaço é um forte limitante
- **Instalação simplificada:** Os filtros são estruturas pré-fabricadas, o que torna sua instalação consideravelmente mais rápida que a de filtros a gravidade.
- **Proteção da luz solar:** Os filtros a pressão são recipientes fechados, portanto, protegem a água da luz solar, o que evita o crescimento de algas dentro dos filtros.

2.9.1.4 Performance dos filtros

O monitoramento do desempenho de um sistema de filtração em uma planta de OI se dá pelo acompanhamento de alguns parâmetros chave. São eles:4

Remoção de sólidos

Dois parâmetros mundialmente consolidados para avaliar a remoção de sólidos no tratamento de água são a turbidez e o total de sólidos em suspensão. Para a operação de plantas de OI, é necessário também monitorar o SDI, ou o MFI, visto que partículas mais finas como siltes também devem ser removidas durante o pré-tratamento (VOUTCHKOV, 2008).

Além disso, é importante ter em mente que compostos orgânicos dissolvidos e coagulantes podem aderir no filtro do teste para descobrir o SDI, causando um aumento artificial do índice (VOUTCHKOV, 2013). Devido essa incerteza quanto ao valor desse índice, os filtros granulares comumente são projetados de maneira mais conservadora que filtros de estações de tratamento para água doce de modo que sejam capazes de capturar sólidos finos, siltes e compostos orgânicos em estado coloidal presentes na água do mar (VOUTCHKOV, 2008).

Remoção de compostos orgânicos

Filtros de meios granulares a pressão e a gravidade com profundidade de meio filtrante de 1,0 m a 1,4 m apresentam taxas relativamente pequenas de remoção de compostos orgânicos – 15% a 20%. Essa taxa de remoção aumenta consideravelmente com a profundidade (ação da profundidade) podendo chegar a algo entre 25% e 35% para filtros com profundidades maiores que 2,0 m (VOUTCHKOV, 2008).

Bons resultados na remoção de compostos orgânicos são alcançados com o uso de carvão ativado granular como meio filtrante, além de uma redução no potencial de incrustações (NGUYEN, JEONG, et al., 2014).

Remoção de microrganismos (Algas, Bactérias e Vírus)

Algas

A taxa de remoção de algas dos filtros depende principalmente do tamanho das algas e do tamanho dos grãos do meio filtrante e pode chegar a variar entre 20% e 90%. A maioria das algas maiores que 100 μm são retidas na superfície do meio filtrante (VOUTCHKOV, 2008).

Há indícios de que plantas localizadas próximas ao equador recebem afluente com maior quantidade de pico-algas e microalgas. Esses tipos de algas não são bem removidas por filtros que utilizam areias de tamanhos convencionais (0,4 a 0,6 mm) e requerem a instalação de uma camada mais fina de areia (VOUTCHKOV, 2013).

Bactérias e vírus

Os filtros de plantas de dessalinização possuem boas taxas de remoção de vírus e bactérias, no entanto, é possível que bactérias marinhas passem pelo tratamento dado o seu tamanho bastante reduzido, menores que os agentes patogênicos humanos (VOUTCHKOV, 2013).

2.9.2. Comparação entre filtração por meio granular e filtração por membranas

A tecnologia de filtração por membranas possui uma série de vantagens em relação à de filtração por meios granulares, no entanto, a filtração por meios granulares é uma tecnologia bem compreendida e largamente utilizada e que possui características que, em algumas circunstâncias podem torna-la competitiva quanto ao custo em relação ao uso de membranas. Portanto, a escolha da tecnologia de filtração deve pautar-se em uma análise do custo do ciclo de vida de toda a planta de dessalinização (VOUTCHKOV, 2013). Apresenta-se abaixo alguns pontos em que as tecnologias se diferenciam, destacando suas vantagens econômicas e operacionais relativas.

Área

Plantas que utilizam tecnologia de filtração por membranas são mais econômicas em espaço do que aquelas que utilizam filtros de meios granulares (VOUTCHKOV, 2013). A vantagem é maior ainda no caso de plantas que utilizam água com alta turbidez, que requer filtração em dois estágios para atingir performance comparável ao do tratamento por membranas. Dependendo do tamanho e do tipo das membranas e das qualidades da água bruta, um sistema de filtração por membranas ocupa entre 20% e 50% menos espaço que um por filtros de meios granulares (VOUTCHKOV, 2010).

Portanto, áreas em que se deseja implantar uma usina de dessalinização da água do mar, mas que o espaço é um forte limitante, muito provavelmente tenderão a utilizar a tecnologia de membranas.

Quantidade e qualidade dos resíduos líquidos gerados

O pré-tratamento convencional e o realizado por membranas diferem significativamente quanto ao tipo, qualidade e quantidade dos resíduos líquidos gerados durante o processo de filtração.

Tipicamente, a filtração por meios granulares produz somente um grande resíduo líquido proveniente do processo de filtração – a água coletada durante o processo de retrolavagem dos filtros. O volume dessa água, para plantas bem projetadas e operadas varia entre 2% e 6% do volume total de água coletada (VOUTCHKOV, 2013). Esse resíduo contém, além das impurezas removidas pelo filtro, coagulante, normalmente sais de ferro.

O pré-tratamento com membranas gera normalmente dois tipos de resíduos líquidos em grande quantidade: (1) água de retrolavagem das membranas (rejeito) e (2) solução de limpeza utilizada diariamente na retrolavagem quimicamente assistida (RQA) das membranas, também conhecida como limpeza de manutenção (VOUTCHKOV, 2008). O volume gasto na retrolavagem de operação das membranas gira em torno de 5% a 10% do volume total de água coletada, ou seja, aproximadamente o dobro do volume gasto para retrolavagem dos filtros de meios granulares (VOUTCHKOV, 2013). Além disso, a RQA necessita de altas dosagens de cloro (tipicamente entre 200 e 1000 mg/L) e de bases e/ou ácidos fortes em curtos períodos de tempo. O volume gasto com as RQAs gira está entre 0,2% a 0,4% do volume total captado pela planta (VOUTCHKOV, 2008).

Além das duas retrolavagens, operação normal e manutenção, as plantas que utilizam membranas necessitam de micro telas para proteger as membranas utilizadas na filtração. Essas micro telas necessitam ser lavadas também e a lavagem consome mais 0,5% a 1,5% do volume captado (VOUTCHKOV, 2013).

Por fim, as membranas, para manter o seu desempenho estável e a sua produtividade adequada, também necessitam de mais outra limpeza química, conhecida como clean-in-place (CIP), que deve acontecer mensalmente ou trimestralmente, durante a qual as

membranas são retiradas de funcionamento e mergulhadas em uma solução ácido clorídrico e/ou ácido cítrico, hidróxido de sódio e surfactantes. Essa limpeza consome tipicamente entre 0,03% e 0,05% do volume captado de água (VOUTCHKOV, 2013).

A tabela 9 apresenta uma comparação entre os percentuais relativos ao volume de captação de uma planta de OI.

Tabela 9: Comparação de percentuais do volume de captação transformados em rejeitos líquidos entre plantas com filtros de meio granular e plantas com membranas.

Operação	Filtros granulares, % do volume captado (%)	Filtração por membranas, % do volume captado (%)
Lavagens das peneiras da captação	0,1 – 0,2	0,1-0,2
Lavagem das micro telas	0	0,5-1,5
Retro lavagem dos meios filtrantes	2-6	5-10
RQA	0	0,2-0,4
CPI	0	0,03-0,05
Total	2,1-6,2	5,83-12,15

Fonte: (VOUTCHKOV, 2013)

Uso de produtos químicos

Uma vantagem do pré-tratamento que utiliza sistema de membranas é que a água de retrolavagem gasta nas membranas, apesar de possuir maior volume, contém menos químicos (coagulantes e polímeros), normalmente um terço ou metade da dosagem normal, e, dessa forma, torna-se um resíduo mais eco amigável que a água de retrolavagem dos filtros de meios granulares (VOUTCHKOV, 2008), além de, em alguns casos, chegar a dispensar o seu tratamento para disposição no meio-ambiente, visto que, dependendo da qualidade da água bruta, a etapa de coagulação se torna dispensável em plantas de membranas (VOUTCHKOV, 2013).

Embora as plantas que utilizam filtração por meios granulares utilizem bastantes produtos químicos na preparação da água para a filtração, durante a mesma, não há utilização de químico algum. No entanto, as plantas com sistemas de membranas necessitam de uma elevada quantidade de químicos durante a filtração nas etapas de RQA e CIP, o que torna bastante similar o custo anual com produtos químicos para os dois sistemas de filtração (VOUTCHKOV, 2008).

Uma significativa diferença entre os dois sistemas é a quantidade de cloro utilizada. As plantas que utilizam filtros de meios granulares ocasionalmente, para controlar possíveis incrustações de origem biológica nas membranas de OI, fornecem água clorada aos filtros a uma dosagem de 1,5 a 5,0 mg/L por um período de 4 a 8h. Esse processo é conhecido com cloração de choque. Já as plantas que utilizam sistemas de membranas, como já citado, utilizam dosagens de cloro muito superiores, 20 a 1000 mg/L, durante os 20 ou 30 minutos da RQA (VOUTCHKOV, 2013).

Uso de energia

A necessidade de pressurizar a água, ou aplicar vácuo nas tubulações, além da pressão necessária para realizar a retrolavagem das membranas, torna um sistema de filtração por membranas uma alternativa energeticamente menos eficiente quando comparado a um sistema de filtração por meios granulares, que utiliza a gravidade para forçar a passagem da água pelo meio filtrante (VOUTCHKOV, 2008).

O consumo médio de energia para produzir um metro cúbico de água tratada em uma planta com sistema de membranas está entre 0,2 e 0,4 kWh/m³, já no caso de uma planta que utiliza filtração por meios granulares em um estágio o consumo é menor que 0,05 kWh/m³ (VOUTCHKOV, 2013).

A diferença entre os dois sistemas é significativa, mas, caso se opte por utilizar filtros de meios granulares por pressão, essa diferença se torna mínima, visto que as pressões tanto para a filtração, quanto para a retrolavagem são bastante similares. Sistemas que utilizam duas etapas de filtração por pressão são ainda menos eficientes que o tratamento em etapa única por membranas (VOUTCHKOV, 2008).

Custo de substituição de meio filtrante

Filtros de meios granulares bem projetados e operados perdem entre 5% e 10% do meio granular utilizado para a filtração a cada ano (VOUTCHKOV, 2008). O custo de reposição desse material é relativamente pequeno e previsível. No entanto, a vida útil de uma membrana varia entre 3 e 5 anos. Assumindo a maior vida útil, seria necessário repor 20% das membranas anualmente para manter a capacidade de produção e a performance do pré-tratamento em uma planta com membranas (VOUTCHKOV, 2013).

Além disso, o custo de reposição anual de membranas de MF e de UF é comparável ao das membranas de OI, o que torna a utilização de membranas como pré-tratamento uma alternativa, de maneira geral, uma ordem de magnitude mais cara do que o pré-tratamento convencional (VOUTCHKOV, 2013).

Espera-se, no entanto, que a água filtrada por um sistema de membranas possua um menor potencial de gerar incrustações sobre as membranas de OI, o que deve diminuir as frequências de limpeza e reposição dessas últimas. No entanto, os fabricantes de membranas de OI ainda são relutantes, dado o pequeno histórico de operação de sistemas com membranas e à indiferença quanto a eficiência de prevenção de incrustações biológicas do sistema de membranas e do de filtros granulares, em assegurar para plantas que filtram com membranas menor frequência de limpeza e maior garantia de seus produtos (VOUTCHKOV, 2008).

3. Materiais e Métodos

Os experimentos foram realizados nas dependências do no laboratório de Saneamento do Instituto Tecnológico de Aeronáutica. A figura 41 apresenta o fluxograma com as etapas desenvolvidas no laboratório.

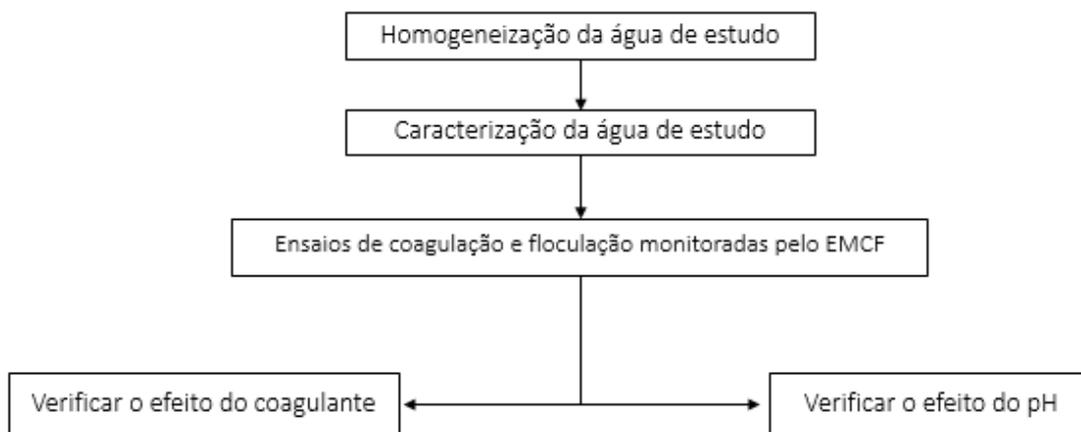


Figura 41: Fluxograma destacando as principais etapas experimentais do trabalho.

3.1. Equipamentos e Materiais

Segue, na tabela 10, a lista dos principais equipamentos e materiais utilizados para a realização dos experimentos.

Tabela 10: Lista de equipamentos, materiais e produtos químicos utilizados nos experimentos

Equipamento / Material	Finalidade
Equipamento de monitoramento contínuo da floculação (EMCF) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)	Ensaio de monitoramento de crescimento dos flocos
Tubo transparente Tygon 06409-16 (Masterflex)	Condução da água do jarro até o EMCF
Bomba peristáltica 120 S (Watson Marlow)	Bombeamento da água do jarro até o EMCF

TABELA 10 (Continuação) - Lista de equipamentos, materiais e produtos químicos utilizados nos experimentos

Jartest 218-6 LDBE C4 (Ethik Technology)	Realizar as etapas de mistura rápida e lenta do coagulante na água
Espectrofotômetro UV-VIS DR6000 (HACH)	Quantificação da cor aparente e verdadeira da água
Centrífuga Excelsa II 206 B (FANEM)	Centrifugação das amostras de água para avaliação da cor verdadeira.
pHmetro QX 1500 Plus (Qualxtron)	Leitura de pH
Ultra purificador de água (Gehaka Master System)	Fornecimento de água ultra pura para o preparo das soluções químicas dos coagulantes utilizados.
Turbidímetro de bancada 2100Q (HACH)	Quantificação da turbidez da água
Condutivímetro MA521 (Marconi)	Quantificação da condutividade e da temperatura da água
Multímetro digital 2082C (Minipa)	Medições de diferenças de potencial
Capela (SPLABOR)	Espaço para preparo das soluções
Balança eletrônica AUR220 (Shimadzu)	Pesagem dos produtos químicos utilizados no preparo das soluções
Barrilete 50L (Permutation)	Armazenamento e homogeneização da água coletada.
Agitador mecânico	Auxiliar na homogeneização da água coletada
Ácido Clorídrico 0,1 mol/L (Synth)	Agente acidificante
Hidróxido de Sódio – 0,1mol/L NaOH (Vetec)	Agente alcalinizante
Sulfato férrico com teor de Fe ³⁺ de 17,16% (Bauminas)	Agente coagulante fornecido pela Bauminas
Cloreto Férrico com teor de Fe ³⁺ de 13,33% (Bauminas)	Agente coagulante fornecido pela Bauminas

A figura 42, a figura 43 e a figura 44, apresentam fotos dos equipamentos utilizados para execução dos experimentos.



Figura 42: Jartest Ethik utilizado no desenvolvimento da parte experimental.



Figura 43: Equipamento de monitoramento contínuo da floculação (EMCF), onde é possível visualizar o micro controlador Arduíno, o corpo do sensor, o tubo Masterflex Tygon 06409-16, a fonte de alimentação e o cabo USB, utilizado para conexão entre o EMCF e o computador.



Figura 44: Equipamentos utilizados durante o desenvolvimento dos experimentos. a) Bomba peristáltica; b) Espectrofotômetro; c) Centrífuga; d) pHmetro; e) Ultra purificador de água; f) Turbidímetro; g) Condutivímetro; h) Multímetro digital; i) Capela; j) Barrilete; l) Balança eletrônica; m) Agitador mecânico.

Os principais equipamentos utilizados foram o EMCF e o jartest. O jartest, como é possível verificar na figura 42, é composto por seis rotores e jarros e permite simular etapas do tratamento de água como, mistura rápida, floculação, decantação e filtração. O equipamento é capaz de reproduzir gradientes de velocidade de 10 a 1400 s⁻¹ no líquido.

As medições do pH da água foram realizadas, tanto para definir um valor médio para a água armazenada no barrilete, quanto para verificar este valor de pH antes do início de cada experimento de monitoramento contínuo das etapas de coagulação e floculação e ajusta-lo, no caso dos experimentos destinados a verificar o efeito do pH.

A condutividade das amostras foi verificada utilizando o condutivímetro de bancada Marconi MA521. O principal objetivo de medir a condutividade da amostra é fazer uma relação dessa grandeza para estimar a salinidade da água coletada segundo as equações 20 e 21.

$$S = a_0 + a_1 R_t^{1/2} + a_2 R_t + a_3 R_t^{3/2} + a_4 R_t^2 + a_5 R_t^{5/2} + \Delta S \quad (20)$$

$$\Delta S = \left[\frac{t - 15}{1 + 0,0162(t - 15)} \right] (b_0 + b_1 R_t^{1/2} + b_2 R_t + b_3 R_t^{3/2} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{5/2}) \quad (21)$$

Fonte: (CLESCERL, GREENBERG e EATON, 1999)

Onde:

$$\begin{array}{ll} a_0 = 0.0080 & b_0 = 0.0005 \\ a_1 = -0.1692 & b_1 = -0.0056 \\ a_2 = 25.3851 & b_2 = -0.0066 \\ a_3 = 14.0941 & b_3 = -0.0375 \\ a_4 = -7.0261 & b_4 = 0.0636 \\ a_5 = 2.7081 & b_5 = -0.0144 \end{array}$$

R_t : Razão de condutividade entre a condutividade da amostra e de uma solução padrão de KCl à mesma temperatura t ;

t : Temperatura da solução em graus Celsius.

As medições de cor aparente e verdadeira das amostras foram realizadas com o auxílio do espectrofotômetro UV-VIS HACH DR 6000 utilizando sua função de cor medida no comprimento de onda de 465 nm.

A turbidez, tanto da água homogeneizada no barrilete, quanto de cada jarro foi medida com o auxílio do turbidímetro de bancada HACH 2100Q. Tanto no barrilete, quanto em cada um dos jarros, foram coletadas 3 amostras de água, uma do fundo, outra próxima ao ponto médio e uma última próxima do topo. A média dessas amostras era tratada como a turbidez da água.

O preparo das soluções utilizadas no trabalho (solução de FeCl_3 e de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foi realizado utilizando a balança analítica eletrônica Shimadzu AUR220 para pesar a quantidade desejada dos produtos comerciais. A precisão da balança é de 0,0001g. Para os ensaios de bancada, os coagulantes foram diluídos a $4g_{(\text{produto comercial})}/L$, pesando-se 2 g do produto e diluindo-as em 0,5 L de água ultrapura (FERRARI, 2012).

Todas as soluções utilizadas, tanto as dos coagulantes, quanto as de agentes acidificante (HCl) e alcalinizante (NaOH) e da solução para determinação da alcalinidade parcial da água foram preparadas utilizando água ultrapura preparada no ultra purificador de água Gehaka Master System.

A determinação da alcalinidade parcial da água foi realizada segundo os procedimentos descritos no Standard Methods for the examination of water and wastewater (CLESCERL, GREENBERG e EATON, 1999).

A centrífuga FANEM Excelsa II 206 BL auxiliou no procedimento de determinação da cor verdadeira da água utilizada nos experimentos. O procedimento para medição da cor verdadeira pelo espectrofotômetro passa pela etapa de centrifugação, que tem por objetivo

concentrar no fundo do tubo centrifugado os materiais em suspensão na água para que se possa fazer uma medição do valor de cor da água sem esses materiais suspensos. A centrífuga foi programada para centrifugar as amostras por 20 minutos a uma rotação de 2000 rpm. As amostras ficaram armazenadas em tubos Falcon de 50 mL dispostos em uma cruzeta angular Ref. 206.120.600 a qual guarda uma distância de 10 cm em relação ao eixo de rotação do equipamento.

Finalmente, os ensaios de monitoramento contínuo da floculação foram realizados utilizando a terceira versão do EMCF, desenvolvida no ITA, com o auxílio da bomba peristáltica Watson Marlow 120S para conduzir a água do jarro que se encontrava no Jarrest até o sensor do EMCF por meio do tubo transparente flexível Masterflex Tygon 06409-16. A calibração dos sinais AC e DC do EMCF foi realizada com o auxílio do multímetro digital Minipa 2082C.

3.2. Homogeneização da água de estudo

A água utilizada no estudo foi coletada na praia de Cocanha, Caraguatatuba-SP em 3 eventos. A praia de Cocanha apresenta mar calmo e águas claras e foi escolhida para a coleta justamente pela facilidade de adentrar ao mar até uma zona de pouca influência das ondas, visto que os primeiros metros da praia apresentam águas com bastante quantidade de areia em suspensão, e também pela qualidade da sua água, constata através de análises prévias realizadas através do sistema infoaguas da CETESB, disponível em <https://servicos.cetesb.sp.gov.br/infoaguas>. Todas as coletas foram realizadas a aproximadamente 1 m de profundidade e a 50 m do ponto 23°34'39,10" S 45°18'49,51" O. As coletas foram realizadas em recipientes plásticos transparentes de 5 L ou 6,3 L utilizados para armazenamento de água mineral. A figura 45 apresenta uma imagem de satélite do local da coleta.

Após análises da água da primeira coleta, constatou-se a necessidade de serem realizadas coletas na região mais próxima da areia da praia, visto que a turbidez da água apresentava variações significativas entre 0,90 NTU e 5,60 NTU. Assim, nos seguintes eventos de coleta, aproximadamente 10% das amostras foram coletadas próximo da zona de quebra das ondas, de modo que essas amostras servissem de reguladores da turbidez da água

a ser analisada, caso fosse constatado valores menores de turbidez do que os fixados para os experimentos.



Figura 45: Imagem de satélite destacando as praias de Massaguaçu e Cocanha e o ponto que marca o referencial para as coletas. Fonte: Google Earth.

Antes de serem iniciados os ensaios, por serem transportadas em recipientes distintos, ao chegar no laboratório, armazenava-se 50 L do volume coletado fora da zona de quebra das ondas no barrilete Permution e iniciava-se um processo de homogeneização da água com auxílio de um agitador mecânico. Por 2 minutos, procedia-se a agitação da água com o agitador mecânico regulado em uma rotação de 60 rpm. Separava-se um pequeno volume para os ensaios de caracterização da água com verificações de pH, turbidez, condutividade, cor aparente, cor verdadeira e alcalinidade parcial. As amostras para a análise da turbidez da água foram coletadas em 3 pontos, tanto no barrilete, quanto nos jarros do jartest, como já destacado em 3.1.

O pH natural da água, após homogeneizada, manteve-se na faixa $8,11 \pm 0,05$ e, para os experimentos em que se desejava verificar o efeito do pH sobre as etapas de coagulação e floculação, realizou-se a correção do pH para $(7,5 \pm 0,05)$ por meio da dosagem de HCl 0,1N e, quando necessário, também pela dosagem de NaOH 0,1N.

Quanto ao armazenamento das amostras, apesar de não ser indicado, ao final de cada dia de ensaios, o barrilete era seco e a água retornava para os mesmos recipientes da coleta, dada a dificuldade de se realizarem coletas diárias. Buscou-se evitar que a água fosse

armazenada por mais de uma semana, no entanto, as águas da primeira coleta passaram aproximadamente 15 dias sendo utilizadas. A literatura indica em (TABATABAI, 2014.) e (KIM, YOON e LEE, 2009) não ser ideal a estocagem da água por mais de uma semana, visto que os parâmetros da água podem sofrer alterações significativas, no entanto, pH, turbidez, cor aparente, cor verdadeira e condutividade não apresentaram alterações significativas ao longo do período. Caberiam também verificações a respeito de algum parâmetro capaz de indicar quantidade de matéria orgânica na água, dada a alta probabilidade de a matéria orgânica entrar em estado de decomposição durante períodos maiores de armazenamento.

3.3. Ensaio utilizando o EMCF

Os ensaios utilizando o EMCF foram desenvolvidos com base nos recentes estudos de (RIBAS, 2013), (BARTIKO, 2014) e (PINTO, 2015) assim como no trabalho de (YUKSELEN e GREGORY, 2002).

A metodologia utilizada para realização dos ensaios de bancada com emprego do monitoramento contínuo da coagulação e da floculação foi bastante similar a metodologia utilizada em (YUKSELEN e GREGORY, 2002) com algumas adaptações adotadas considerando a metodologia adotada em (BARTIKO, 2014) e em (PINTO, 2015). Os ensaios foram bastante similares e basearam-se em uma abordagem *ceteris paribus*, onde fixavam-se todos os parâmetros e alterava-se apenas um parâmetro.

Assim, foram realizados os seguintes ensaios:

- Ensaio de crescimento de flocos com o emprego de cloreto férrico e monitoramento contínuo da floculação com o EMCF com a água em seu pH natural.
- Ensaio de crescimento de flocos com o emprego de sulfato férrico e monitoramento contínuo da floculação com o EMCF com a água em seu pH natural.
- Ensaio de crescimento de flocos com o emprego de cloreto férrico e monitoramento contínuo da floculação com o EMCF com a água com seu pH reduzido para 7,5.
- Ensaio de crescimento de flocos com o emprego de sulfato férrico e monitoramento contínuo da floculação com o EMCF com a água com seu pH reduzido para 7,5.

Utilizou-se, durante cada ensaio, apenas um jarro do equipamento Jartest e um EMCF ligado a um computador para a coleta e visualização dos dados. A figura 46 apresenta a

disposição dos equipamentos utilizados durante o monitoramento das etapas de coagulação e floculação.

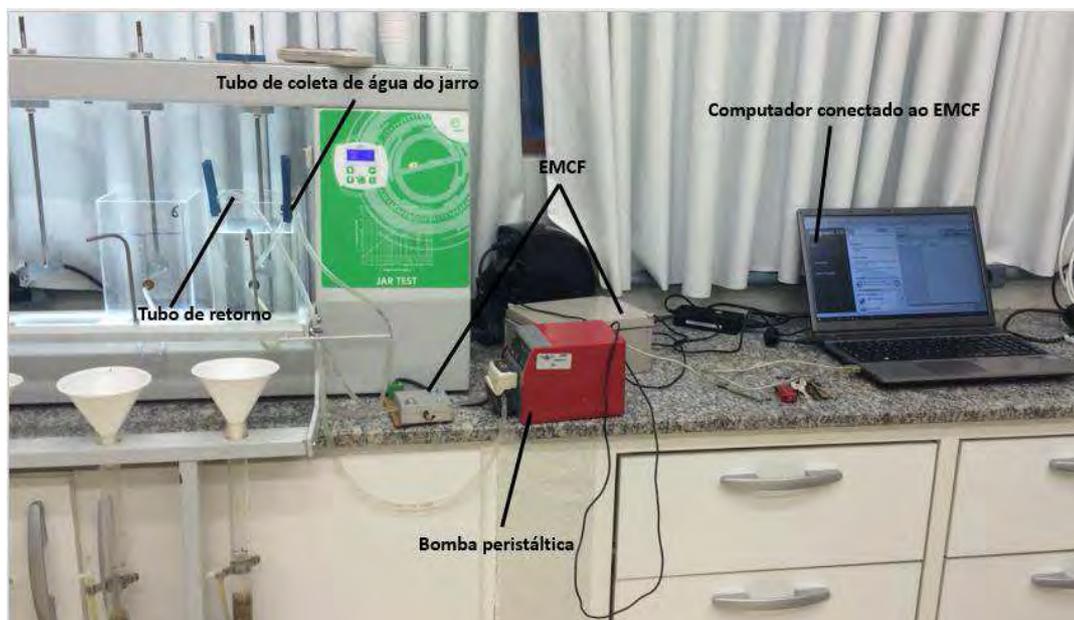


Figura 46: Aparato experimental utilizado durante os ensaios.

O posicionamento dos tubos para a coleta das amostras de água conduzidas até o EMCF foi similar ao definido por (BARTIKO, 2014) e (PINTO, 2015).

A vazão da amostra de água conduzida até o EMCF foi fixada em 15 mL/min, assim como nos estudos de (BARTIKO, 2014) e de (PINTO, 2015).

Alguns ensaios foram realizados para o ajuste dos valores de tensões de entrada dc e ac, visto que a sensibilidade do sensor está diretamente associada a esses parâmetros. A qualidade da água estudada e a sua baixa turbidez, principalmente, dificultavam a verificação de algum tipo de resposta à formação dos flocos por parte dos dados coletados.

Assim, fixou-se os valores de entrada como $ac = 0,150 \text{ V}$ e $dc = 0,870 \text{ V}$. Realizou-se esse ajuste com o auxílio do multímetro, dedicado às medições dos valores das tensões, enquanto se faziam ajustes em trimpots destinados a alterar os valores de entrada da corrente alternada e contínua até que fossem atingidos os valores desejados. Mostrou-se necessária também uma verificação prévia dessa calibração todos os dias em que foram realizados ensaios.

3.4. Sequência de Procedimentos adotados

Cada jarro do Jarrest que seria submetido ao ensaio monitorado pelo EMCF era preenchido com 2 L da água já homogeneizada no barrilete de 50 L. Todos os parâmetros, exceto a alcalinidade eram conferidos antes da realização do ensaio em si. O objetivo dessa checagem dupla era de garantir que a água realmente se encontraria a $(21 \pm 1,0)$ °C, turbidez de $(3,0 \pm 1,0)$ NTU, pH de $(8,10 \pm 0,10)$, no caso da água em estado natural e pH de $(7,50 \pm 0,10)$ cor aparente entre (20 ± 5) uH.

Desse modo, os procedimentos adotados foram:

- Preenchimento de um jarro do Jarrest com 2 L da água proveniente do barrilete;
- Ligeira agitação da água do jarro e coleta de três amostras de água do jarro, uma no terço inferior, outra no terço central e a última no terço superior, para análise do valor de turbidez. Caso a turbidez estivesse abaixo da faixa estabelecida, era adicionado um pouco da água coletada próxima à região da quebra das ondas; caso a turbidez fosse maior que a faixa estabelecida, acrescentava-se água do barrilete de modo a regularizar a turbidez. Ao final dos ajustes, descartava-se o volume excedente de água, de modo a manter 2 L dentro do jarro do jarrest;
- Verificava-se o pH da amostra para garantir que o mesmo encontrava-se dentro do intervalo desejado de $(8,10 \pm 0,10)$, ou de $(7,50 \pm 0,10)$, caso este fosse maior, adicionava-se HCl 0,1 N e efetuava-se nova leitura; caso fosse menor, adicionava-se NaOH 0,1 N e efetuava-se nova leitura;
- Verificava-se a temperatura da água para garantir que a mesma se encontrava dentro do intervalo de $(21 \pm 1,0)$ °C, caso fosse necessário, correções eram realizadas inserindo o jarro em uma bacia com gelo, ou em uma bacia com água aquecida;
- Acionava-se a bomba peristáltica e iniciava-se a coleta de dados pelo EMCF, somente com a água do jarro, sem a adição do coagulante, por um período de 120 s. Apesar do tempo necessário para a estabilização do sinal do equipamento segundo GREGORY (1985), RIBAS (2013) e BARTIKO (2014) ser de 60 s, resolveu-se dobrar esse tempo para evitar qualquer tipo de problema antes do início dos experimentos, dada a dificuldade em se conseguir amostras de água para os experimentos;

- Após os 120 s, iniciou-se a agitação da água sobre um gradiente de 92 s^{-1} por mais 60 segundos, antes da dosagem do coagulante;
- Por fim, iniciava-se a mistura rápida com a adição do coagulante (5, 10, 15, 20 ou 30 mg/L de produto comercial cloreto férrico – com densidade de 1,41 g/ml, teor de FeCl_3 de 38,87% e 13,38% de Fe^{3+} , 187,66 g/L de Fe^{3+} , - e de sulfato férrico com densidade de 1,53 g/ml e 17,16% de Fe^{3+} , 263 g/L de Fe^{3+} . A etapa de mistura rápida ocorria sobre um gradiente de velocidade de 1000 s^{-1} por 10 s.
- Após a mistura rápida, prosseguia-se a floculação sobre um gradiente de velocidade de 25 s^{-1} (BARTIKO, 2014) por tempos variados, onde os dados foram analisados até os 40 minutos (VOUTCHKOV, 2013).

Buscou-se, ao determinar as dosagens a serem analisadas, evitar valores muito altos de coagulante, os quais, caso postos em prática em escala real, poderiam causar a poluição da água, mesmo após a remoção do material particulado. Além disso, segundo EDZWALD e HAARHOFF (2011), águas de boa qualidade e com baixo teor de matéria orgânica necessitam de pequenas dosagens de coagulante para uma adequada remoção de partículas. Cabe lembrar também que a quantidade de produtos químicos necessários para o tratamento da água do mar por meio de uma planta que utiliza filtração em meio granular possui um grande peso nos custos do tratamento da água (VOUTCHKOV, 2010). Assim, optou-se por analisar valores baixos de dosagem de produtos químicos.

3.5. Aquisição e manipulação dos dados

O intervalo entre medições do EMCF é de 1 s para medições dos valores rms da tensão ac e da tensão contínua. Os dados coletados pelo EMCF apresentam um considerável nível de ruído que prejudica a adequada análise e visualização dos mesmos em um gráfico. Isso ocorre por conta de alguns fatores característicos da montagem dos circuitos eletrônicos do equipamento, da própria teoria da flutuação da turbidez (GREGORY e NELSON, 1984) e das variações das partículas e flocos presentes da água em análise.

Assim, mostra-se necessário um tratamento matemático para a suavização desses ruídos gerados pelo EMCF. Utilizou-se o mesmo procedimento de suavização empregado por (BARTIKO, 2014) e por (PINTO, 2015), por meio do software OriginPro 8 SR0 v8.0724

(OriginLab Corporation, USA). O processo valeu-se de um filtro digital Savitzky-Golay, que permite uma suavização sem distorcer fortemente os sinais reais do equipamento (PINTO, 2015).

O filtro consiste de uma variação do método dos mínimos quadrados (SAVITZKY e GOLAY, 1964) e é capaz de reduzir a influência de valores extremos de IF, normalmente causados por bolhas de ar, por exemplo, melhorando consideravelmente a qualidade visual dos gráficos obtidos. Desse modo, é possível obter uma maior compreensão do comportamento do valor de IF e dos mecanismos e processo envolvidos nos experimentos.

Desse modo, o tratamento dos dados desenvolveu-se da seguinte forma:

- Importou-se os dados, que se encontravam em formato texto, para o MS Excel e este arquivo foi convertido em planilha .xls;
- Utilizou-se o OriginPro 8 SR0 para importar os dados da planilha para este software e aplicou-se, por meio da função de suavização presente no software, o filtro de Savitzky-Golay;
- Utilizou-se um polinômio de segunda ordem e 200 pontos por janela como dados de entrada do método com a intenção de tornar adequado à análise os resultados de IF.
- Por fim, os dados já suavizados pelo filtro são transferidos para o Excel para a geração dos gráficos utilizados no trabalho.

4. Resultados e discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nos experimentos e realiza uma discussão sobre os mesmos pautada nos fundamentos encontrados na revisão bibliográfica, fazendo um pequeno comparativo com a linha de pesquisa desenvolvida no mesmo laboratório, mas voltada para água doce através dos recentes trabalhos de BARTIKO (2014) e PINTO (2015).

4.1. Caracterização da água de estudo

A tabela 11 apresenta um resumo das características gerais encontradas nas amostras de água coletadas nos 3 eventos. Ressalta-se que, além de haver diariamente a caracterização dos 50 litros armazenados no barrilete após a homogeneização, foi também realizada a caracterização da água de cada jarro ensaiado no jartest. O único parâmetro a não ser duplamente checado foi a alcalinidade parcial da água.

Tabela 11: Caracterização da água coletada após homogeneização.

Parâmetro	Valor médio	Desvio padrão	Máximo	Mínimo
pH	8,03	0,03	8,11	7,99
Turbidez (NTU)	3,06	0,14	3,34	2,8
Temperatura (°C)	21,5	0,12	21,7	21,3
Cor Aparente (uH)	18,8	1,72	22	15
Cor verdadeira (uH)	4,5	1,28	7	2
Condutividade (mS/cm)	39,01	0,22	39,46	38,56
Salinidade (ppm)	27,2	0,15	27,5	26,8
Alcalinidade parcial (mgCaCO₃/L)	113,36	2,3	120	105

Verificou-se pequenas variações na maioria dos parâmetros analisados, excetuando-se na alcalinidade parcial, que variou de 120 mgCaCO₃/L até 105 mgCaCO₃/L, como já esperado, dado o período de armazenamento da água do mar maior do que o indicado na literatura (TABATABAI, 2014.) e (KIM, YOON e LEE, 2009).

Apesar de os trabalhos de (BARTIKO, 2014) e (PINTO, 2015) indicarem mudanças de pH na água armazenada por mais de um dia, não houve variações significativas nesse

parâmetro, mesmo com períodos de armazenamento maiores que uma semana, o que se deve provavelmente a um efeito tampão dada a grande quantidade de íons dissolvidos na água do mar. A constância desse parâmetro constitui uma vantagem operacional para realização dos experimentos, uma vez que o pH é um dos principais fatores intervenientes na etapa de coagulação (DI BERNARDO e DANTAS, 2005), (AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982).

Dessa forma, optou-se por analisar as etapas de coagulação e floculação da água do mar em seu estado natural pH de $(8,10 \pm 0,10)$ e em um estado um pouco mais próximo da neutralidade $(7,5 \pm 0,05)$, visto que, como indicado em (EDZWALD e HAARHOFF, 2011), recomenda-se pH entre 7 e 7,5 para águas mornas ($20\text{ }^{\circ}\text{C} - 35\text{ }^{\circ}\text{C}$) tratadas utilizando coagulantes de sais de ferro. Desse modo, buscou-se verificar essa afirmação durante os estudos de monitoramento utilizando o EMCF.

Além disso, ressalta-se a consonância dos valores analisados com os valores de pHs naturais de águas marítimas mornas, como descrito nos trabalhos de WÄGE, HARDEGE, et al. (2015) e YANG, PATSAVAS, et al (2014)

4.2. Curva típica gerada pelo EMCF após a manipulação dos dados

A figura 47 apresenta um exemplo típico de curva gerada após o tratamento dos dados. Existem 4 regiões bem definidas na maioria das curvas obtidas nesse estudo. São elas:

- Região para estabilização do sinal do EMCF;
- Região que marca a coagulação e um período após a mesma, caracterizada pela grande presença de bolhas na tubulação do equipamento;
- Região de floculação, onde o valor do IF é normalmente crescente; e
- Região de estabilização do IF, onde é alcançado um patamar de IF que não muda com o passar do tempo, caso o mesmo gradiente de rotação da hélice do jarrest seja mantido.



Figura 47: Curva típica obtida no estudo com o destaque das regiões de interesse com a dosagem de 10 mg/L de cloreto férrico como produto comercial (bauminas) na água do mar em pH = 8,0 e temperatura de 21,5 °C.

O desenho das regiões iniciais da curva deve-se principalmente à ordem do polinômio utilizado durante a etapa de passagem pelo filtro de Savitzky-Golay e ao pico de valores provocado pela grande quantidade de bolhas geradas durante a etapa de mistura rápida.

4.3. Ensaios utilizando Cloreto Férrico

Foram realizados 10 ensaios utilizando cinco dosagens diferentes de cloreto férrico (FeCl_3). Objetivava-se descobrir, sob qual dosagem de coagulante, obtinha-se o maior valor de IF em 40 minutos, dado que este é o tempo máximo de contato recomendado em uma câmara de floculação (VOUTCHKOV, 2013), como consta na tabela 4, além de observar o tempo necessário para que esse valor máximo fosse alcançado.

Além de buscar a melhor dosagem de coagulante dentre os valores testados, buscou-se também constatar o efeito do pH sobre o valor do IF. Assim, foram realizados ensaios no pH natural da água coletada (valor médio de 8,03) e em um valor ligeiramente mais ácido (valor médio de 7,51).

Os valores dosados sobre a água foram: 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L e 30 mg/L de produto comercial FeCl_3 (Bauminas) com teor de FeCl_3 de 38,87% e teor de Fe^{3+} de 13,33%.

A figura 48 e a figura 49 apresentam, respectivamente, os resultados encontrados para o pHs de 8,0 e de 7,5.

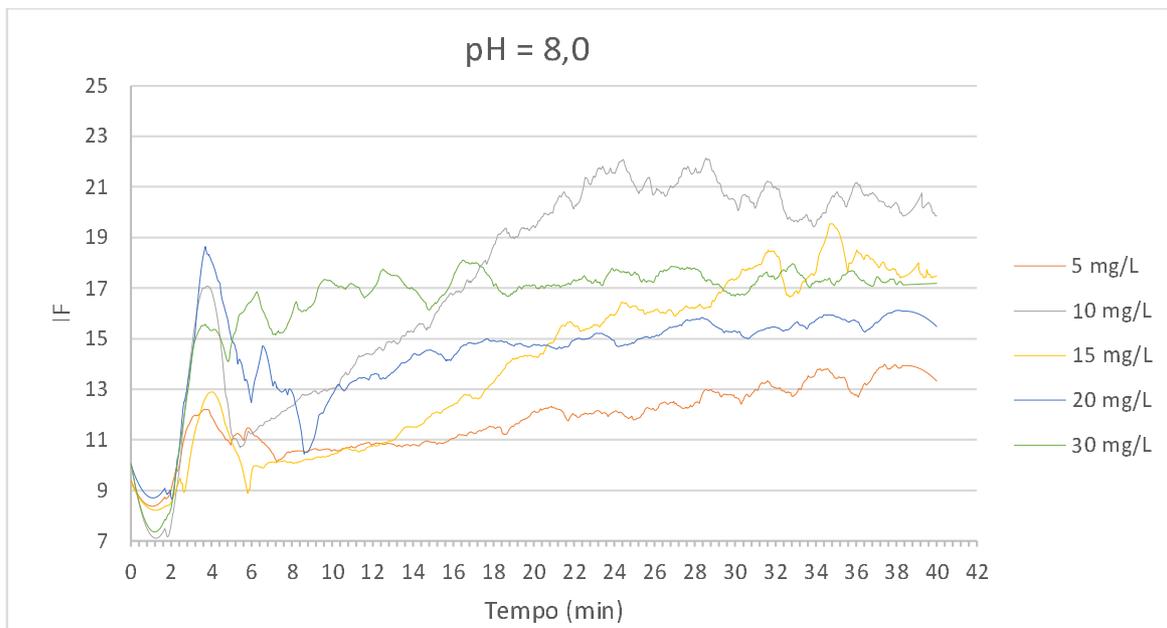


Figura 48: Curvas de variação do valor de IF com o tempo para as dosagens de 5, 10,15, 20 e 30 mg/L de Cloreto Férrico (produto comercial) em pH = 8,0

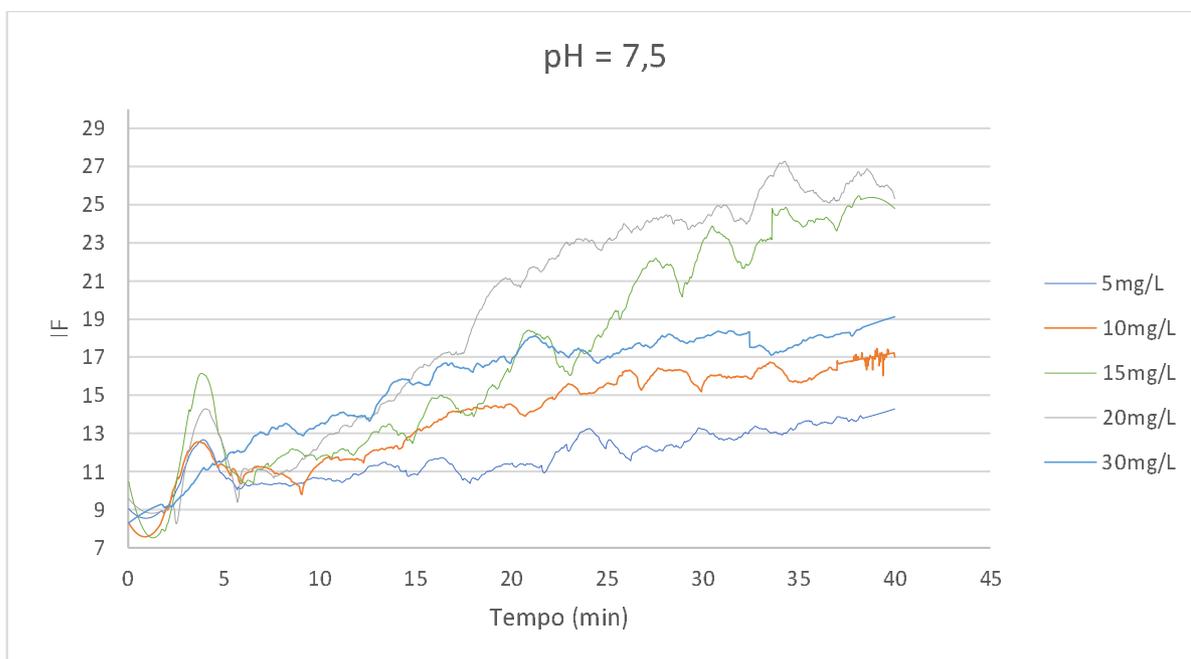


Figura 49: Curvas de variação do valor de IF com o tempo para as dosagens de 5, 10,15, 20 g/Le 30 mg/L de Cloreto Férrico (produto comercial) em pH = 7,5

Observa-se nitidamente a diferença de comportamento das curvas com a pequena mudança do valor do pH. Cabe ressaltar alguns pontos provenientes da análise dos dois gráficos.

- As curvas dos valores de IF para o pH de 7,5 não aparentam terem alcançado seus patamares de estabilização, mesmo após os 40 minutos de ensaios. Segundo ZHANG, HAHN e HOFFMANN (2004) em valores menores de pH, demonstra-se que a taxa de floculação é retardada nesses casos;
- Todas as curvas dos valores de IF dos ensaios realizados em pH = 8,0 aparentemente alcançaram os patamares de estabilização dentro dos 40 minutos dos ensaios;
- Nos ensaios em pH = 7,5, houve um melhor desempenho na formação de flocos nas dosagens de 15 mg/L e de 20 mg/L; já nos ensaios em pH = 8,0, a curva referente à dosagem de 10 mg/L de produto comercial apresentou maior IF, sendo esta seguida pelas curvas de 15 mg/L e de 30 mg/L.

A figura 50 destaca aproximadamente os tempos necessários para se atingir o patamar máximo de IF nos experimentos desenvolvidos no pH = 8,0.

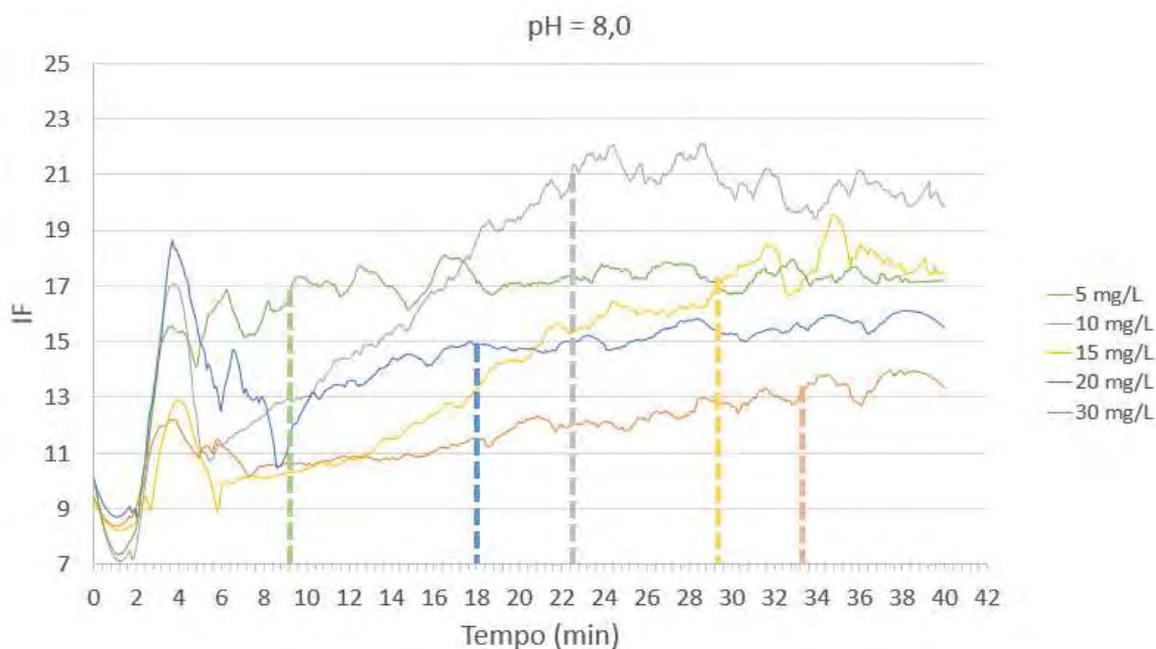


Figura 50: Curvas de IF para os ensaios conduzidos em pH = 8,0 com a indicação dos valores aproximados dos tempos de obtenção de IF máximo.

Apesar de haver uma inversão entre a ordem dos tempos necessários para o alcance do patamar de IF máximo entre as dosagens de 10 mg/L e de 15 mg/L, pode-se verificar uma tendência de antecipação do alcance desse patamar com o aumento da dosagem de coagulante como pode ser verificado na figura 50.

Considerando EDZWALD e HAARHOFF (2011), já era esperado que houvesse influência no valor do índice de floculação com a redução do pH de 8,0 para 7,5, buscava-se apenas verificar se ela seria significativa. Como é possível verificar, as dosagens ótimas de coagulantes para os diferentes pHs apresentaram considerável diferença. O patamar de IF na dosagem ótima dentre as ensaiadas em pH = 8,0 de aproximadamente 21 e o valor máximo de IF na dosagem ótima dentre as ensaiadas em pH = 7,5 de aproximadamente 27.

4.4. Ensaios utilizando sulfato férrico

Foram realizados 10 ensaios utilizando cinco dosagens distintas de sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Objetivava-se descobrir, sob qual dosagem de coagulante, obtinha-se o maior valor de IF em 40 minutos, dado que este é o tempo máximo de contato recomendado em uma câmara de floculação (VOUTCHKOV, 2013), como consta na tabela 4, além de observar o tempo necessário para que esse valor máximo fosse alcançado.

Dessa forma, realizaram-se ensaios no pH natural da água coletada (valor médio de 8,03) e em um valor ligeiramente mais ácido (valor médio de 7,51). Desejava-se verificar se o sulfato férrico respondia da mesma forma que o cloreto férrico a uma pequena mudança de pH.

Os valores dosados sobre a água foram: 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L e 30 mg/L de produto comercial $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Bauminas) com teor de Fe^{3+} de 17,16%.

A figura 51 e a figura 52 apresentam, respectivamente, os resultados encontrados para os pHs de 8,0 e de 7,5.

Verifica-se que o sulfato férrico respondeu melhor em todos os experimentos conduzidos na condição de pH = 8,0, com patamares de estabilização do valor de IF maiores em todas as dosagens de coagulante; patamar máximo de IF em pH = 7,5 de aproximadamente 17, enquanto em pH = 8,0 o patamar máximo de IF encontra-se próximo do 23.

Além desse melhor desempenho em pH natural, verifica-se atraso considerável no início da formação dos flocos de maior IF para algumas dosagens de coagulante (5,0 mg/L, 20 mg/L e 30 mg/L), sendo este efeito mais acentuado nas dosagens maiores. Essa particularidade pode ser visualizada observando a figura 53 e a figura 54.

Por fim, verifica-se um desempenho bastante similar para as dosagens de coagulante de 10,0 mg/L e de 15,0 mg/L em condições naturais de pH. Apesar de não estar claro se a floculação conseguirá se desenvolver mais e gerar flocos maiores, refletindo diretamente nos valores de IF, esses ensaios indicam ser a dosagem ótima para esse pH, algum valor entre 10 e 15 mg/L.

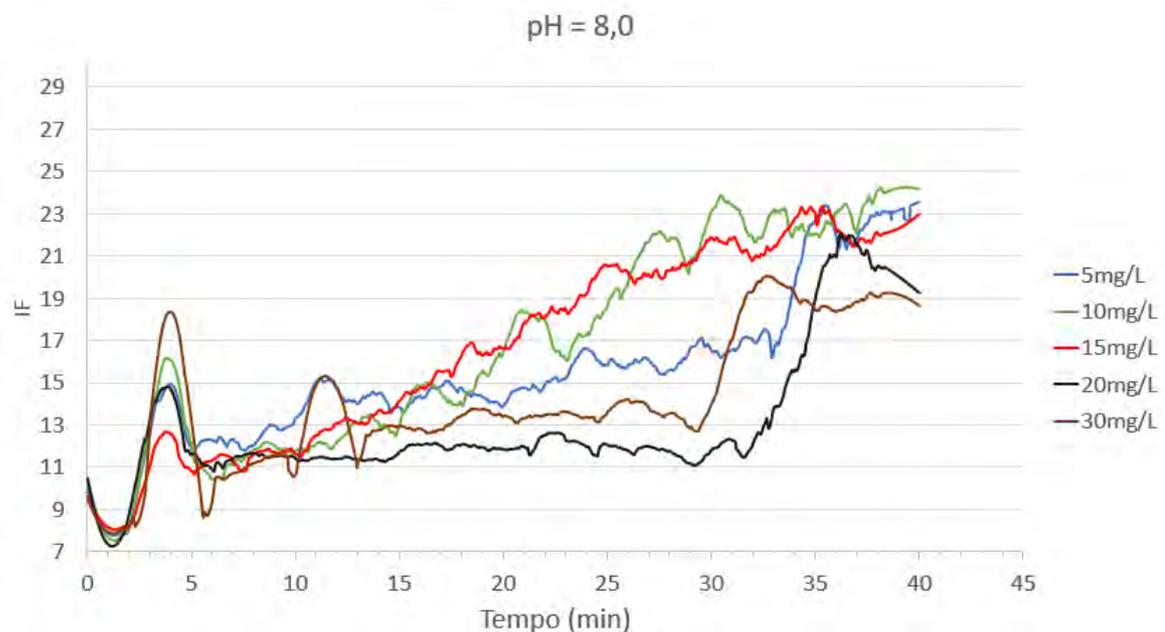


Figura 51: Curvas de variação do valor de IF com o tempo para as dosagens de 5, 10, 15, 20 e 30 mg/L de Sulfato Férrico (produto comercial) em pH = 8,0

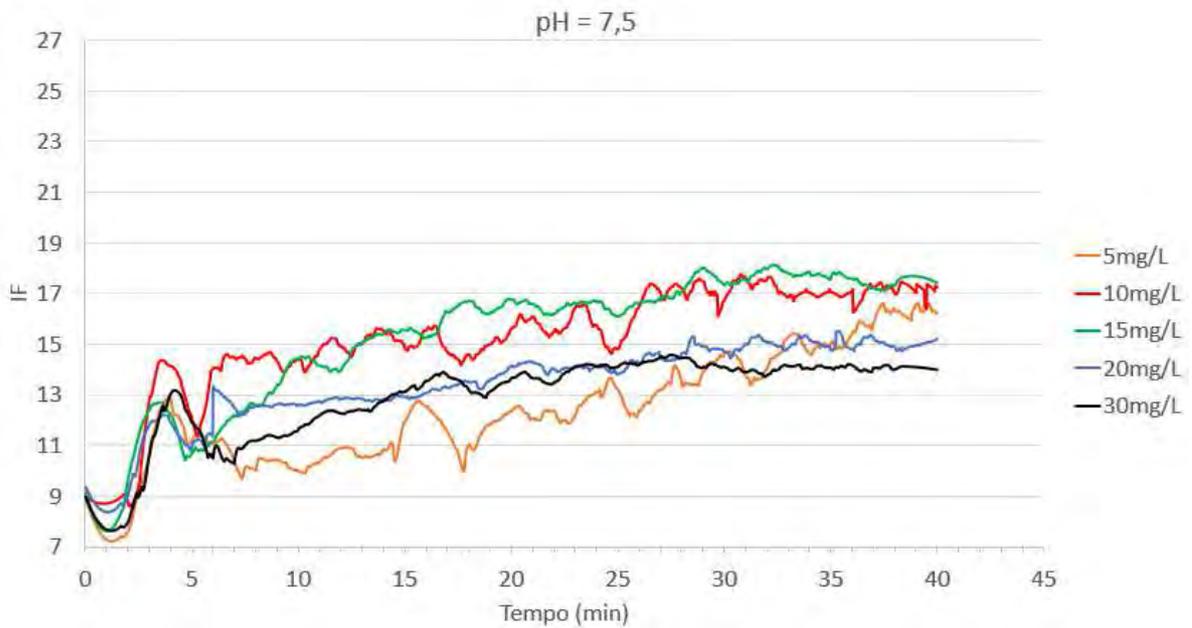


Figura 52: Curvas de variação do valor de IF com o tempo para as dosagens de 5, 10,15, 20 e 30 mg/L de Sulfato Férrico (produto comercial) em pH = 8,0



Figura 53: Curvas de variação do valor de IF com o tempo para as dosagens de 10 e 15 mg/L de Sulfato Férrico (produto comercial) em pH = 8,0.

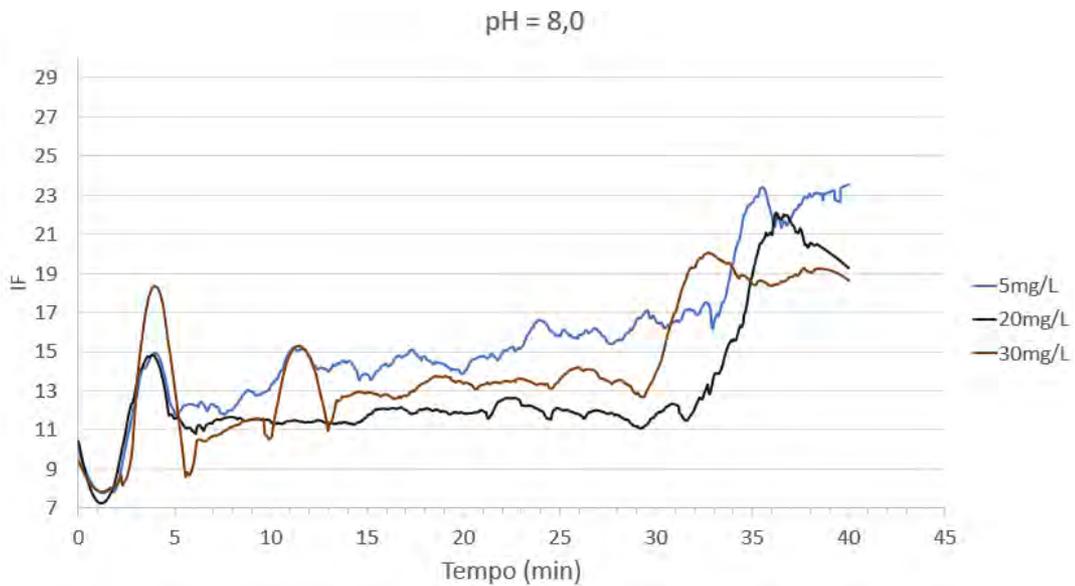


Figura 54: Curvas de variação do valor de IF com o tempo para as dosagens de 5, 20 e 30 mg/L de Sulfato Férrico (produto comercial) em pH = 8,0.

Interessante notar que, no caso do sulfato férrico, a floculação ocorreu mais rapidamente em condição mais ácida, diferentemente dos ensaios realizados com o cloreto férrico, onde a floculação atingiu os patamares de estabilização de IF mais rapidamente nas amostras sob condições naturais.

Por fim, verifica-se, de maneira geral, um desempenho ligeiramente melhor do cloreto férrico frente ao sulfato férrico. Além de ser capaz de atingir maiores valores de IF durante os experimentos, plantas que optam pelo cloreto férrico como coagulante produzem menor quantidade de um lodo mais fácil de ser desidratado (CALIFORNIA WATER TECHNOLOGIES, 2004). No entanto, não foi possível identificar grandes diferença na quantidade de material decantado após os ensaios.

A figura 55 e a figura 56 apresentam respectivamente o aspecto dos jarros ensaiado com cloreto férrico e com sulfato férrico após 1 dia de sedimentação.

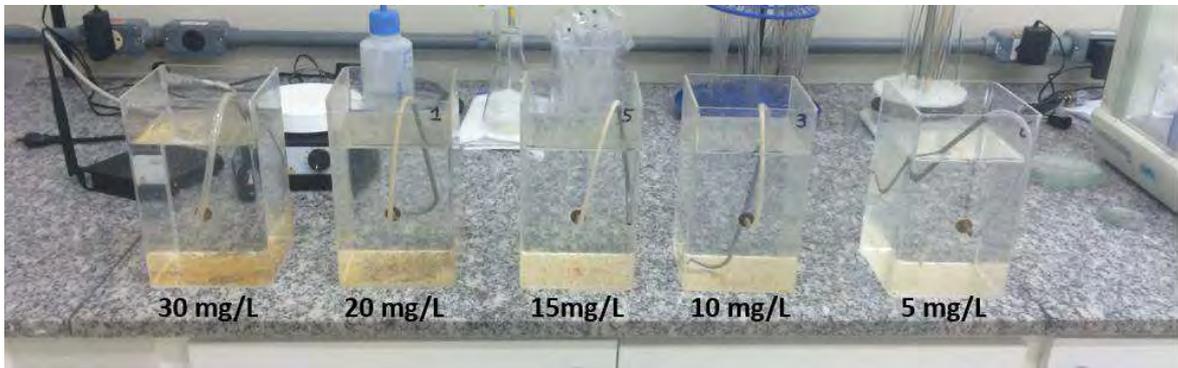


Figura 55: Jarros utilizados em uma bateria de ensaios com cloreto férrico em $\text{pH} = 8,0$. Destaque para a quantidade crescente de material de fundo com o aumento da dosagem de coagulante.

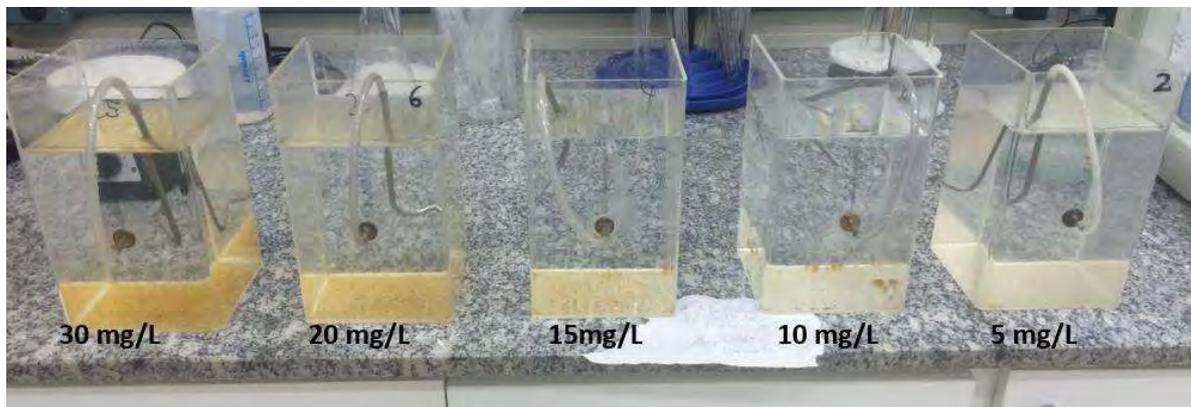


Figura 56: Jarros utilizados em uma bateria de ensaios com sulfato férrico em $\text{pH} = 7,5$. Destaque para a quantidade crescente de material de fundo com o aumento da dosagem de coagulante.

É possível identificar quantidades crescentes de material de fundo com o aumento das dosagens de coagulante, o que já era esperado dada a grande insolubilidade dos coagulantes de sais de ferro em uma grande faixa de pH (EDZWALD e HAARHOFF, 2011), como apresentado nos gráficos da figura 27 para o caso do cloreto férrico. Esse efeito, como já constatado nos experimentos, não possui relação com o valor do IF, uma vez esse não apresenta correlação positiva com a dosagem do coagulante.

No entanto, é importante, durante o projeto de uma planta de dessalinização, avaliar os custos destinados à dosagem de produtos químicos. O melhor desempenho do cloreto férrico, está diretamente atrelado a uma redução do pH (veja figura 49), por meio da dosagem de algum acidificante, assim, caso os custos com o agente acidificante mostrem-se significativos, é possível que a opção economicamente mais eficiente seja a do sulfato férrico, supondo que não haja uma diferença tão grande no preço dos dois coagulantes.

5. Conclusão

Destaca-se aqui o papel do EMCF como ferramenta importante para a compreensão dos processos e mecanismos envolvidos no tratamento de água, sobretudo da coagulação e da floculação. O equipamento apresenta um simples princípio de funcionamento, conferindo ao usuário inclusive a possibilidade de realizar ajustes em sua sensibilidade, conferindo ao equipamento grande versatilidade na análise de diferentes tipos de águas.

Aproveitando o equipamento, desenvolveu-se uma rotina de ensaios com a intenção de verificar algumas afirmações largamente propagadas na literatura a respeito da escolha do coagulante, sua dosagem, do tempo para a estabilização da floculação e sobre o efeito do pH nas etapas de coagulação e floculação. São elas:

- A melhor resposta às dosagens de cloreto férrico em pH ligeiramente distinto do natural (7-7,5) para o caso de uma água considerada morna (20-35 °C) (EDZWALD e HAARHOFF, 2011);
- Pequenas dosagens de cloreto férrico geram resultados pouco distintos de dosagens maiores (EDZWALD e HAARHOFF, 2011);
- Melhor desempenho do cloreto férrico frente ao sulfato férrico (VOUTCHKOV, 2013); e
- Menor formação de precipitado nos ensaios realizados com cloreto férrico (CALIFORNIA WATER TECHNOLOGIES, 2004).

5.1. Efeito do pH

Com respeito ao efeito do pH, pôde-se verificar que, de fato, uma pequena mudança no valor do pH foi responsável por uma mudança significativa nos valores do IF, assim, os experimentos (figura 48 e figura 49) levantam indícios em direção de se confirmar a hipótese de EDZWALD e HAARHOFF (2011) a respeito do melhor desempenho do cloreto férrico em águas mornas (20-35 °C) no intervalo de pH entre 7-7,5.

Esse mesmo efeito não pôde ser confirmado para o caso do sulfato férrico, o qual apresentou curvas atingindo patamares mais altos de IF na água na condição natural de pH da água analisada, como apresentado na figura 51 e na figura 52.

5.2. Dosagem do coagulante

Para a água em questão, percebeu-se, no caso do cloreto férrico, a faixa compreendida entre 10 e 20 mg/L de dosagens de coagulante foi a que apresentou melhor resposta direta nos valores de IF. Considerando-se o teor de Fe^{3+} do produto comercial de 13,33%, como apresentado na tabela 10, a concentração do elemento ativo Fe^{3+} está entre 1,33 mg/L e 2,67 mg/L.

Observando a figura 27, verifica-se que, seja em águas frias, 10 °C, ou em águas mornas, (35 °C), a fração de Fe^{3+} dissolvida na água é muito baixa nos pHs estudados (7,5-8,0), ficando muito provavelmente a cargo dos íons $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ a neutralização das partículas negativas. Espera-se, para a temperatura dos ensaios, um comportamento intermediário entre a figura 27 a) e a figura 27 b), de modo que também haja uma considerável presença de íons $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, principalmente nas imediações do $\text{pH} = 8$, os quais podem atrapalhar a neutralização de partículas negativas. Desse modo, a presença de íons H^+ em pHs mais ácidos (e.g 7,5) pode ajudar a neutralizar os íons $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ e as partículas de impurezas negativamente carregadas.

Além disso, o aumento do corpo de fundo nos jarros com o aumento da dosagem, nos experimentos com os dois coagulantes, também leva a crer que ocorreu coagulação pelo mecanismo de varredura, no entanto, os resultados de IF, indicam que essa formação de corpo de fundo não possui relação com uma maior formação de flocos, ou com sua estabilidade. Boa parte desse aumento do volume de corpo de fundo, deve-se, como apresenta a figura 27, à formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitado.

Da mesma forma, nos ensaios com o sulfato férrico, verificou-se uma melhor resposta nos valores de IF com dosagens entre 10-15 mg/L, indicando que essa faixa mais provavelmente pode apresentar a dosagem ótima para remoção de turbidez, a ser confirmada com a confecção do diagrama de coagulação.

5.3. Tempo para a estabilização do valor de IF

Verificou-se uma tendência interessante durante os ensaios de coagulação e floculação utilizando cloreto férrico. O tempo necessário para atingir o patamar de estabilização do valor de IF apresentou relação inversa ao aumento da dosagem de coagulante, ou seja, a medida que se aumentava a dosagem de coagulante, o tempo necessário para atingir o patamar de estabilização diminuía.

Essa tendência indica que, provavelmente, o mecanismo de coagulação que estava ocorrendo no momento era o de varredura, assim, com mais coagulante na água, mais rapidamente eram formados os flocos de que, logo precipitavam, fazendo com que houvesse pouco coagulante disponível para a formação de flocos maiores.

No caso do sulfato férrico, verificam-se 3 tendências distintas. No caso do pH = 7,5, a maior parte das curvas respondeu da mesma forma, e boa parte delas, apresentou tempo para estabilização de aproximadamente 27 minutos. Já para os ensaios de pH = 8,0, houve dois tipos de curva, uma para as dosagens dentro mesma faixa que apresentou bons resultados para o cloreto férrico, 10 – 20 mg/L, figura 53, e outro tipo de curva para as demais dosagens, figura 54.

A respeito dos tipos de curvas distintas do pH = 8,0, não é possível traçar conclusões mais fortes que apenas a verificação das dosagens ótimas na mesma faixa, diferindo apenas nos valores de IF, muito provavelmente, por conta da quantidade de íons dissolvidos dessa espécie na água. Como CALIFORNIA WATER TECHNOLOGIES (2004) já aponta uma maior formação de lodo na utilização do sulfato férrico, espera-se que esse apresente menor quantidade de íons dissolvidos que o cloreto férrico, assim, pode-se esperar também menor desempenho em dosagens similares, visto que os percentuais de elemento ativo (Fe^{3+}) não diferem tanto, como apresentado na tabela 10.

Quanto ao comportamento similar em meio mais ácido (pH = 7,5), pode-se esperar que os íons H^+ desempenhem papel importante no mecanismo de neutralização de cargas, assim, a variação na dosagem de coagulante acaba apresentando pequeno efeito sobre o valor de IF, dada a baixa solubilidade do produto (EDZWALD e HAARHOFF, 2011).

5.4. Escolha do coagulante

Apesar de o cloreto férrico ter produzido melhores resultados de IF em pH = 7,5.

No entanto, ainda não é possível afirmar com certeza que o mesmo se apresenta como a melhor escolha para o tratamento da água do mar da praia de Cocanha, visto que não foram analisadas suas capacidades de remoção de turbidez e, principalmente, de algas e de matéria orgânica, componentes cuja remoção é essencial para um melhor desempenho e maior tempo de troca de membranas de OI (VILLACORTE, TABATABAI, et al., 2015).

5.5. Sugestão para trabalhos futuros

O desenvolvimento de diagramas de coagulação (dosagem de coagulante x pH de coagulação verificando a remoção de turbidez) para os dois coagulantes analisados complementaria o estudo em questão.

Após a determinação do melhor par dosagem de coagulante x pH de coagulação, determinar o efeito dos gradientes de velocidade do jarrest sobre a formação de flocos, via a análise do IF.

A análise do efeito do emprego de polímeros catiônicos de alta densidade de cargas e baixo peso molecular, observando seus efeitos sobre a remoção de turbidez, os valores de IF e a remoção de matéria orgânica, tanto dissolvida, quanto suspensa.

Uma característica interessante do tratamento de água constatada por PINTO (2015) trata-se da não obrigatoriedade do alcance do patamar de estabilização do IF para que se alcance resultados ótimos na remoção de turbidez da água doce. Essa característica não foi verificada nesse estudo, uma vez que não foram desenvolvidos diagramas de coagulação. A observação desse fenômeno pode facilmente motivar futuros estudos a respeito do comportamento da água do mar nesse quesito.

Referências

- ALHADIDI, A. et al. Limitations, improvements and alternatives of the silt density index. **Desalination and Water Treatment** **51**, 2013. 1104-1113.
- ALTAHER, H. The use of chitosan as a coagulant in the pre-treatment of turbid sea water. **Journal of Hazardous Materials**, 6 Julho 2012. 97-102.
- AMBIENTE BRASIL. Toxinas de algas: riscos à saúde pública, 2015. Disponível em: <http://ambientes.ambientebrasil.com.br/agua/artigos_agua_doce/toxinas_de_algas%3A_riscos_%C3%A0_saude_publica.html>. Acesso em: 20 Maio 2015.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Water Quality and Treatment: a handbook of community water supplies**. 5. ed. New York: McGraw Hill, 2011. 11.67-11.68 p.
- AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. **Journal of American Water Works Association** **74**, 1982. 210-216.
- BARTIKO, D. **Estudo da quebra e recrescimento de flocos empregando um equipamento de monitoramento contínuo da floculação**. 258 f. Dissertação (Mestrado em infraestrutura Aeroportuária) - Engenharia de Infraestrutura Aeronáutica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos: [s.n.]. 2014.
- BAR-ZEEV, E. et al. Rapid sand filtration pretreatment for SWRO: microbial maturation dynamics and filtration efficiency of organic matter. **Desalination** **286**, 2012. 120-130.
- BCC RESEARCH. **Major Reverse Osmosis System Components for Water Treatment: The Global Market**. Wellesley, Massachusetts. 2014.
- BRINCK, N. C. P. **Avaliação do tipo de material filtrante no comportamento hidráulico de filtros rápidos de camada profunda no tratamento de águas de abastecimento**. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo: [s.n.]. 2009.
- C. BINNIE, M. K. G. S. **Basic Water Treatment**. 3ª. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002. 59-71 p.
- CALIFORNIA WATER TECHNOLOGIES. Technical bulletin on drinking water treatment with ferric chloride, 2004. Disponível em: <<http://www.californiawatertechnologies.com/pdf/PotableBulletin.pdf>>. Acesso em: 15 maio 2015.
- CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE. **Tratamiento de água para consumo humano. Plantas de filtración rápida. Manual I: Teoría**. Tomo I. Lima: CEPIS/OPS, 2004.
- CLESCERL, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 20 th. ed. [S.l.]: America Public Health Association, 1999.
- DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, v. I, 1993.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª. ed. [S.l.]: RiMA, v. 2, 2005.
- EDZWALD, J. K. Dissolved air flotation and me. **Water Research** **44** (7), 2010. 2077-2106.
- EDZWALD, J. K.; HAARHOFF, J. Seawater pretreatment for reverse osmosis: Chemistry, contaminants, and coagulation. **Water Research**, 45, Agosto 2011. 5428-5440.

EDZWALD, J. K.; MALLEY, J. P.; YU, C. A conceptual model for dissolved air flotation in water treatment. **Water Supply** **8**, 1990. 141-150.

EL-DESSOUKY, H. T.; ETTOUNEY, H. M. **EL-DESSOUKY, H.T; ETTOUNEY, H.M. Fundamentals of Salt Water Desalination. 1. ed.** Amsterdam, Holanda: Elsevier. 670 p., 2002.

F. RENAULT, B. S. P.-M. B. G. C. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. **European Polymer Journal**, n. 45, 2009. 1337-1348.

FALKOWSKI, P. G.; BARBER, R. T.; SMETACEK, V. Biochemicals controls and feedbacks on ocean primary production. **Science** **281 (5374)**. 200-206.

FERRARI, T. N. **Estudos de tratabilidade das águas do Rio Paraíba do Sul que abastecem o município de São José dos Campos**. 248f. Dissertação (Mestrado em Infraestrutura Aeroportuária) - Engenharia de Infraestrutura Aeronáutica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos: [s.n.]. 2012.

FOGG, G. E. The ecological significance of extracellular products of phytoplankton photosynthesis. **Bot. Mar.** **26**, 1983. 3-14.

GAID, K. A Large Review of the Pre Treatment. In: _____ **Expanding Issues in Desalination**. Rijeka: InTech, 2011.

GALVÃO, J. A. et al. Características físico-químicas e microbiológicas (*Staphylococcus aureus* e *Bacillus cereus*) da água e dos mexilhões cultivados na região de Ubatuba-SP. **Ciência e Agrotecnologia vol. 30 no.6**, Dezembro 2006. 1125-1129.

GAYATHRI NAIDU, S. J. S. V. S. A. R. Microbial activity in biofilter used as a pretreatment for seawater desalination. **Desalination**, 2013. 254-260.

GREGORY, J. (.; NELSON, D. W. A new optical method for flocculation monitoring. In: _____ **Solid-Liquid Separation**. Chichester: Ellis Horwood, 1984. p. 172-182.

GREGORY, J. Turbidity fluctuations in flowing suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 105, n.2, 1985. 357-371.

GREGORY, R.; EDZWALD, J. K. Chapter 9 - Sedimentation and Flotation. In: _____ **Water Quality and Treatment**. New York: McGraw Hill, 2010.

HAARHOFF, J.; EDZWALD, J. K. Adapting dissolved air flotation for the clarification of seawater. **Desalination** **311**, 2013. 90-94.

HAHN, H. H.; STUMM, W. Kinetics of coagulation with hydrolysed Al (III). **Journal of Colloid Interface Science** **28**, 1968. 134-144.

HENERDSON, R.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. The impact of algal properties and pre-oxidation on solidliquid separation of algae. **Water Research**, 2008. 1827-1845.

HENTHORNE, L.; BOYSEN,. State-of-the-art of reverse osmosis desalination pretreatment. **Desalination**, 2015. 129-139.

J.R. PAN, C. P. H. S. C. C. Y. C. C. Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles. **Colloids Surf, A** **147**, 1999. 359-364.

JAMALY, S. et al. A short review on reverse osmosis pretreatment technologies. **Desalination** **354**, 2014. 30-38.

JUNGA, C. W. & S. H. J. Filtration model: Evaluation of membrane fouling mechanism in various membrane pre-treatment processes. **Desalination and Water Treatment**, 2, 2009. 195-200.

KAWAMURA, S. **Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities**. New York: John Wiley & Sons, 200.

KHIRANI, S. . B. A. R. . M. M. H. . Improving the measurement of the modified fouling index using nanofiltration membrane (NF-MFI). **Desalination**, 191, 2007. 1-7.

KIM, J.; LAWLER, D. F. Characteristics of Zeta Potential Distribution in Silica Particles, v.26, n.7. **Bull Korean Chem. Soc**, 2005. 1083-1089.

KIM, S.-H.; YOON, J.-S.; LEE, S. Utilization of floc characteristics for the evaluation of seawater coagulation process. **Desalination and Water Treatment**, 2009. 95-100.

KRAUSKOPF, K. B.; ERNST, W.. **Frontiers in Geochemistry: Organic, Solution, and Ore Deposit Geochemistry**, Volume 2. Columbia: Geological Society of America, 2002.

LAYCOCK, M. V. et al. Laboratory desalination experiments with some algal toxins. **Desalination**, 293 2012. 1-6.

LETTERMAN, R. D.; QUON, J. E.; GEMMELL, R. S. Influence of rapid-mix parameter on flocculation. **Journal AWWA** **65**, 1973. 716-722.

M.A. ABU HASSAN, M. H. P. Pretreatment of palm oil effluent (POME): a comparison study using chitosan and alum. **MJCE** **19** (2), 2007. 128-141.

METCALF & EDDY.. **Wastewater Engineering Treatment and Reuse**. 4. ed. [S.l.]: Mc Graw Hill, 1819 p, 2003.

MILLERO, J. F. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the ocean. **Geochimica et Cosmochimica Acta** **59** (4), 1995. 661e677.

MISSIMER, T. M. **Water supply development, aquifer storage, and concentrate disposal for membrane water treatment facilities (2^a ed)**. Sugar Land, TX: Schlumberger Water Services, 2009.

MISSIMER, T. M. E.; JONES, B. E.; MALIVA, R. G. E. **Intakes and utfalls for seawater reverse-osmosis desalination facilities**. [S.l.]: Springer, 2015.

MIT TECHNOLOGY REVIEW. Megascale Desalination, 2015. Disponível em: <<http://www.technologyreview.com/featuredstory/534996/megascale-desalination>>. Acesso em: 19 Maio 2015.

NGUYEN, V. T. et al. Effect of granular activated carbon filter on the subsequent flocculation in seawater treatment. **Desalination** **354**, 2014. 9-16.

PANKRATZ, T. **Red Tides Close Desal Plants, Water Desalination Report** , **44**. [S.l.]. 2008.

PINTO, A. D. S. **Estudo da floculação, quebra e recrescimento de flocos com emprego de técnicas de monitoramento contínuo em ensaios de bancada para condições de tratamento de água por filtração direta**. 213f. Dissertação de mestrado em Infraestrutura Aeroportuária - Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos: [s.n.]. 2015.

REYNOLDS, T. **Unit Operations and processes in environmental engineering 2^a ed**. Boston: PWS, 1996.

RIBAS, A. B. Desenvolvimento de equipamento de monitoramento contínuo da floculação. **180f. Dissertação(Mestrado em Infraestrutura Aeroportuária) - Engenharia de Infraestrutura Aeroportuária, Intituto Tecnológico de Aeronáutica**, São José dos Campos, 2013.

SALINAS-RODRIGUEZ, S. G. et al. The Modified Fouling Index Ultrafiltration constant flux for assessing particulate/colloidal fouling of RO systems. **Desalination** **365**, 1 June 2015. 79-91.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. **Analytical Chemistry Journal**, July 1964. 1627-1639.

SCHIPPERS, J. C.; VERDOUW, J. The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water. **Desalination** **32**, 1980. 137-148.

SCHLOSSER, C. A. E. A. The future of global water stress: an integrated. **MIT Joint Program on the Science and Policy of Global Change**, 2014.

SCHOCK,. Chapter 17 - Internal corrosion and deposition control. In: _____ **Water Quality & Treatment**. New York: McGraw Hill, 1999. p. 17.38.

SELLNER, K. G.; DOUCETTE, G. J.; KIRKPATRICK, G. J. Harmful algal blooms: causes, impacts and detection. **Journal of Ind. Microbiol. Biotechnol** **30**. 383-406.

STRATFOR - GLOBAL INTELLIGENCE. Israel's Water Challenge. Disponível em: <<https://www.stratfor.com/analysis/israels-water-challenge>>. Acesso em: 20 Julho 2015.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry**. New York: Wiley-Interscience, 1996.

T. CHATTERJEE, S. C. S. H. W. Enhanced coagulation of bentonite particles in water by a modified chitosan bipolymer. **Chemistry Engineering Journal** **148**, 2009. 414-419.

TABATABAI, S. A. A. **Coagulation and Ultrafiltration in seawater reverse osmosis pretreatment**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Sanitária) - Delft University of Technology. Delft: [s.n.]. 2014.

TRIPATHY, T.; DE, B. R. Flocculation: a New Way to Treat the Waste Water. **Journal of Physical Sciences**, v. **10**, 2006. 93-127.

UNEP. Cities and Coastal Areas, 2015. Disponível em: <http://www.unep.org/urban_environment/issues/coastal_zones.asp>. Acesso em: 20 Maio 2015.

VAN BENSCHOTEN, J. E.; EDZWALD, J. K. Chemical aspects of coagulation using aluminium salts - I Hydrolytic reactions of alum and polyaluminium chloride. **Water Research** **24**, 1990. 1519-1526.

VILLACORTE, L. O. et al. Seawater reverse osmosis desalination and (harmful) algal blooms. **Desalination**, 16 Janeiro 2015. 61-80.

VOUTCHKOV, N. **Pretreatment Technologies for Membrane Seawater Desalination**. Sydney: Australian Water Association, 2008.

VOUTCHKOV, N. Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system. **Desalination**, 31 julho 2010. 354-364.

VOUTCHKOV, N. **Seawater Pretreatment**. [S.l.]: Water Treatment Academy, 2010.

VOUTCHKOV, N. **Desalination Engineering: Planning and Design**. 1. ed. ed. São Francisco: Mc Graw Hill, 2013.

WÄGE, J. et al. Effects of low seawater pH on the marine polychaete *Platynereis dumerilii*. **Marine Pollution Bulletin** **95**, Hull, 2015. 166-172.

WATER REUSE ASSOCIATION. **Overview of desalination plant intake alternatives**. Alexandria - Virginia. 2011.

WEBBER JR., W. J.; STUMM, W. Mechanism of Hydrogen Ion Buffering in Natural Waters. **Journal AWWA** **55(12)**, 1963. 1553-1578.

WWAP. **Facing the Challenges. Case Studies and Indicators**. (United Nations World Water Assessment Programme). Paris. 2015.

WWAP. **World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World**. United Nations World Water Assessment Programme. Paris. 2015.

YANG, B. et al. Seawater pH measurements in field: A DIY photometer with 0.01 unit pH accuracy. **Marine Chemistry** **160**, St. Petersburg, Flórida, 2014. 75-81.

YUKSELEN, M. A.; GREGORY, J. Breakage and Re-formation of Alum Floccs. **Environmental Engineering Science**, 2002. 229-236.

ZHANG, P.; HAHN, H. H. (.; HOFFMANN, E. (. Study on flocculation kinetics of silica particle suspensions. In: _____ **Chemical water and wastewater treatment**. Florida: IWA Publishing, 2004.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TC	2. DATA 23 de novembro de 2015	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/TC-064/2015	4. N° DE PÁGINAS 121		
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Estudo sobre coagulação da água do mar.					
6. AUTOR(ES): Luis Guilherme Bastos de Castro					
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA					
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Saneamento, Tratamento de água do mar, Dessalinização, Osmose Reversa, Coagulação, Floculação, Monitoramento Contínuo.					
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Água do mar; Dessalinização; Floculação; Osmose; Tratamento de água; Engenharia sanitária.					
10. APRESENTAÇÃO: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center;">X Nacional</td> <td style="text-align: center;">Internacional</td> </tr> </table> ITA, São José dos Campos. Curso de Graduação em Engenharia Civil-Aeronáutica. Orientador: Maj. Eng. Márcio Antônio da Silva Pimentel. Publicado em 2015.				X Nacional	Internacional
X Nacional	Internacional				
11. RESUMO: Devido à escassez hídrica e considerando que os oceanos detêm a maior quantidade de água do planeta, mas ainda pouco utilizada como fonte para processos de tratamento de água visando sua distribuição à população, mostra-se importante conhecer melhor os processos que envolvem a etapa preliminar do tratamento de águas salinas. Esse pré-tratamento se assemelha bastante ao sistema convencional de tratamento utilizado no Brasil e no resto do mundo para água doce, no entanto, apenas um seletivo grupo de países detém conhecimento nessa área. O estudo se apresenta também como a possibilidade de fazer o Brasil figurar nesse seletivo grupo de pesquisadores que geram conhecimento sobre o tema. Atualmente já existem países como Israel que têm 67% da água para consumo doméstico proveniente do processo de dessalinização, utilizando na etapa de pré-tratamento o mesmo processo convencional, com coagulação, floculação, decantação e filtração. Busca-se, com o auxílio do equipamento de monitoramento contínuo da floculação (EMCF), compreender um pouco melhor os mecanismos que dominam os processos de coagulação e floculação da água do mar, além de verificar o desempenho de dois sais de ferro como coagulantes (sulfato férrico e cloreto férrico) por meio da análise de suas curvas de evolução do índice de floculação (IF) ao longo do tempo. Os resultados indicam um desempenho melhor do cloreto férrico frente ao sulfato férrico, além de levantarem indícios de que a dosagem ótima para remoção de turbidez deva encontrar-se no intervalo entre 10 mg/L e 15 mg/L. Além disso, confirmou-se o melhor desempenho do cloreto férrico na formação de flocos em água morna (20-35 °C) a um pH de 7,5.					
12. GRAU DE SIGILO: <p style="text-align: center;">(X) OSTENSIVO () RESERVADO () SECRETO</p>					