



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUA DE
ARRASTE DE ETA E CARACTERIZAÇÃO DE
PARTÍCULAS SUSPENSAS NO MEIO**

Tiago Guilherme Iepsen

Pelotas-RS, 2017

Tiago Guilherme Iepsen

**ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUA DE ARRASTE DE ETA E
CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS SUSPENSAS NO MEIO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Centro de
Desenvolvimento Tecnológico da
Universidade Federal de Pelotas, como
requisito parcial à obtenção do Título de
Engenheiro de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Sérgio da Silva Cava

Pelotas, 2017

Tiago Guilherme Iepsen

ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUA DE ARRASTE DE ETA E
CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS SUSPENSAS NO MEIO

Trabalho de Conclusão de Curso, requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 13/12/2017

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sérgio da Silva Cava (orientador). Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Prof. Dra Cristiane Wienke Raubach Ratmann. Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira. Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Dedico este trabalho ao meu avô
Werno Wommer e ao meu tio Rafael
Bandeira (*in memorian*).

AGRADECIMENTOS

À minha mulher, Camila, pela paciência, apoio, amor e incentivo durante toda a realização deste trabalho.

Aos meus pais Paulo e Myrian, por toda a educação, o incentivo, condições e amor dados para que fosse possível cursar a Engenharia de Materiais da UFPEL.

Ao meu irmão Mateus, pela compreensão da minha ausência durante várias vezes ao decorrer deste trabalho.

Aos Professores orientadores, Karina Kammer e Sérgio Cava, pela oportunidade de estágio concedida e pelos ensinamentos repassados.

À Técnica de Laboratório Juliane Santos, pelo apoio.

À amiga e colega Gabriela Gonçalves pela indicação do meu estágio obrigatório.

Ao Professor Antônio Takimi, pelo apoio e ensinamentos passados.

À minha amiga e colaboradora, Isis Saraivo Pinto, pelos ensinamentos.

Aos colegas e amigos Gian Paganotto, Ricardo Ritter (Cruz Alta), Fábio Bons, Maísa Bággio, Edilson Pollnow, Ricardo Marques, Bruno Noremborg, Guilherme Maron, Pedro Bauer, Gabriela de Bastos e Dielen Marin pelas amizades formadas durante o a graduação.

RESUMO

IEPSEN, Tiago Guilherme. **Análise Físico-Química de água de arraste de ETA e caracterização de partículas suspensas no meio.** 2017. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2017.

O presente trabalho teve como objetivo analisar química e fisicamente partículas suspensas na água de arraste de reagentes de uma ETA e também as características do meio aquoso em que as mesmas se encontravam suspensas. O desprendimento de um resíduo de cor escura na tubulação de água de arraste de cloro, alterava significativamente a turbidez da água que circulava nela, ao serem realizadas operações de expurgo na mesma. O projeto foi dividido em dois segmentos: um com análises do meio aquoso onde se encontravam as partículas suspensas, fazendo um comparativo com a água própria para consumo humano e outra com a caracterização do resíduo sólido decantado nas amostras, após um processo de secagem, com o objetivo de encontrar produtos de corrosão das tubulações. Esperava-se encontrar óxidos e ferro e manganês desprendidos, o que foi comprovado através das análises realizadas. Os níveis de turbidez das amostras de meio aquoso foram caindo de acordo com a frequência de coletas e os níveis de oxigênio dissolvido aumentando simultaneamente. Também foram realizadas análises de ferro e manganês dissolvidos de acordo com os métodos do manual Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). Foram realizadas análises de determinação de pH, verificando a sua variação de acordo com a dosagem de reagentes, aumentando o potencial de corrosão. O resíduo sólido obtido através da secagem da água de arraste em estufa, foi analisado por técnicas de difração de raios-x, análise granulométrica, microscopia eletrônica de varredura, e espectroscopia por difração de raios-x, a fim de obter as características físico-químicas das mesmas, que indicaram que o óxido de ferro (hematita) é o principal produto de corrosão presente na amostra.

PALAVRAS CHAVE: Corrosão, Estação de tratamento de água, Óxido de Ferro

ABSTRACT

IEPSEN, Tiago Guilherme. **Physical-chemical analysis of water treatment plant water treatment and characterization of suspended particles**. Course Conclusion Work. Curso de Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2017.

The present work aimed to analyze chemically and physically suspended particles in the water of reagents of a water treatment plant and also the characteristics of the aqueous medium in which the tubers were suspended. The detachment of a dark residue on the chlorine entrainment pipe significantly altered the turbidity of the water circulating therein as purging operations were performed on it. The design was divided in two segments: one with analyzes of the aqueous medium where the suspended particles were, comparing with the water for human consumption and another with the characterization of the solid residue decanted in the samples, after a drying process, with the purpose of finding pipe corrosion products. Oxides and iron and manganese were expected to be released, which was proven by the analyzes performed. The turbidity levels of the aqueous media samples were falling according to the collection frequency and the dissolved oxygen levels increasing simultaneously. Also analyzed were iron and manganese dissolved in accordance with the methods of the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). Analyzes of pH determination were performed, verifying their variation according to the dosage of reagents, increasing the corrosion potential. The solid residue obtained by drying the greenhouse entrainment water was analyzed by X-ray diffraction, particle size analysis, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction spectroscopy in order to obtain the physico- which indicated that iron oxide (hematite) is the main corrosion product present in the sample.

KEYWORDS: Corrosion, Water Treatment Plant, Iron Oxide

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	5
LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS	6
2. MATERIAIS E MÉTODOS	10
2.1- COLETA DAS AMOSTRAS.....	10
2.2-SECAGEM DE AMOSTRAS	12
2.3-ANÁLISES EM MEIO AQUOSO	12
2.3.1 -TURBIDEZ.....	12
2.3.2- DETERMINAÇÃO DE pH	13
2.3.3- ANÁLISE DE FERRO	14
2.3.4- OXIGÊNIO DISSOLVIDO	14
2.3.5-DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS TOTAL	15
2.4- ANÁLISES DO MATERIAL PARTICULADO	16
2.4.1- GRANULOMETRIA.....	16
2.4.2- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	17
2.4.3- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	17
2.4.4- ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX)	18
3-RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
3.1 -ANÁLISE DE TURBIDEZ	20
3.2- pH	20
3.3-ANÁLISE DE FERRO	22
3.4- OXIGÊNIO DISSOLVIDO	22
3.5-MANGANÊS TOTAL.....	23
3.6- ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	25
3.7-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	25
3.8- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	28
3.9- ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX)	28
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análises de turbidez de amostras coletadas	20
Tabela 2 - Concentração de Fe encontradas nas amostras	22
Tabela 3 - Níveis de Oxigênio Dissolvido.....	23
Tabela 4 - Concentrações de Manganês	24
Tabela 5 - Resultado quantitativo da análise de EDX	29

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

Gráfico 1 - Curva de análise granulométrica (CILAS 1064)	25
Gráfico 2 - Análise por difração de Raios-X do resíduo seco	28
Figura 1 - Esquema Simplificado de Estação de Tratamento de Água (Fonte:www.saneacqua.com.br)	7
Figura 2 - Etapas do tratamento de água e ponto de coleta do objeto de estudo	11
Figura 3 - Amostra Bruta, apresentando coloração acinzentada	11
Figura 4 - Resíduo seco em forma de pó.....	12
Figura 5 - Princípio de funcionamento do CILAS 1064 (Fonte: http://www.es-france.com/).....	16
Figura 6 - Deposição de manganês em adutora de água tratada (Arquivo Pessoal).....	24
Figura 7 - Amostra com aumento de 20x.....	26
Figura 8 - Amostra com aumento de 100x.....	26
Figura 9 - Amostra com aumento de 1000x.....	27
Figura 10 - Amostra com aumento de 2000x.....	27

1. INTRODUÇÃO

O sistema de tratamento de água é essencial para a população urbana e rural de grandes e pequenas cidades. No entanto ainda existem vilas, regiões ou até mesmo cidades inteiras que não possuem este sistema de tratamento que visa a saúde pública. Os sistemas de tratamento de água variam dos mais simples até os mais complexos, onde a água pode ser tratada apenas com cloro ou com a utilização de diferentes métodos físico-químicos.

Numa ETA, a própria água tratada é utilizada em diferentes etapas do tratamento, como a lavagem de filtros e decantadores, no arraste de reagentes (água de arraste) e na limpeza de vidrarias de laboratório; local este onde são realizadas análises físico-químicas que determinam a conformidade da água distribuída para a população. A água de arraste consiste basicamente em um meio de carregamento de reagentes, onde os mesmos são diluídos, possibilitando assim a dosagem correta dos mesmos. Podem ser diluídos nela hipoclorito de sódio, sulfato de alumínio, óxido de cálcio, entre outros, conforme as necessidades da estação de tratamento. A fig.1 abaixo demonstra de maneira simplificada o funcionamento de uma ETA:

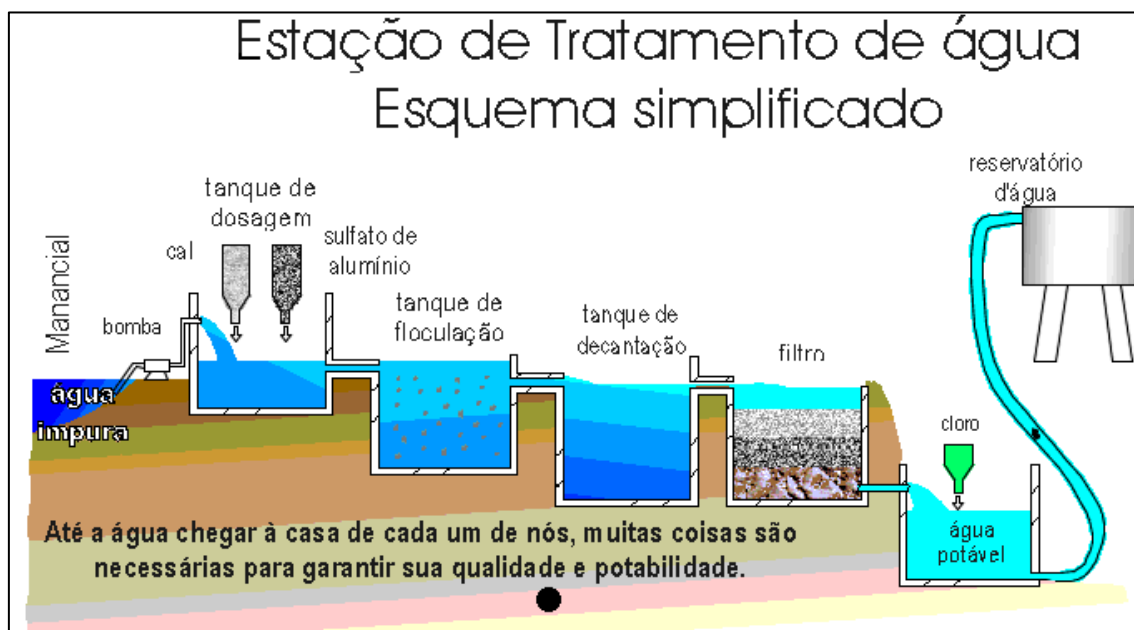


Figura 1 - Esquema Simplificado de Estação de Tratamento de Água
(Fonte: www.saneacqua.com.br)

Os reagentes utilizados no tratamento de água, em contato com os materiais da tubulação reagem quimicamente, causando corrosão das paredes dos tubos e/ou formando resíduos que se depositam ou incrustam nas mesmas. Estes resíduos gerados por reações químicas podem desprender-se e alterar as características da água, quando há uma variação de pressão na tubulação.

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica de meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (GENTIL, 2011).

Observou-se na estação de tratamento de água, especificamente na tubulação da água de arraste do cloro, o fenômeno conhecido como “água preta”, que altera a coloração da água, decorrente do desprendimento das incrustações das paredes das tubulações.

Partindo deste ponto, no presente trabalho foram realizadas análises físico-químicas para a caracterização da água de arraste de produtos químicos e as partículas suspensas nela, que percorrem uma tubulação de ferro galvanizado. As análises sobre o meio aquoso tinham a finalidade de traçar um comparativo entre as características físico-químicas desta água de carreamento de reagentes e uma água tratada, própria para o consumo. Já as análises do resíduo sólido decantado tinham a finalidade de identificar produtos de corrosão, mais especificamente óxido de ferro na forma de hematita (Fe_2O_3).

Os óxidos de ferro ocorrem em maiores quantidades na fração argila dos solos. O tipo de óxido que ocorre num solo reflete as condições ambientais que determinam a sua formação. Os óxidos de ferro são originários da decomposição de minerais primários ferro-magnesianos, como olivinas, piroxênios e anfíbólios e são encontrados, principalmente, em rochas magmáticas básicas como o basalto. O ferro liberado dos minerais primários pode ser complexado pela matéria orgânica, pode ser incorporado na estrutura dos minerais que estão se formando por substituições isomórficas, pode ser precipitado sob a forma de oxihidróxidos ou ainda ser absorvido pelas plantas (MEURER, 2000).

Segundo Gentil (2011), o óxido de ferro presente na água potável também pode ter origem na corrosão das tubulações, podendo estar associada à

oxidação do ferro pelo oxigênio presente na água, formando o óxido de ferro hidratado, pela oxidação do ferro devido ao pH ácido, originado da cloração ou a presença de sais de cobre dissolvidos na água, onde os sais de cobre reagem com o ferro da tubulação, oxidando-o e sendo reduzido a cobre metálico.

Segundo Meurer (2000) a hematita presente no solo, onde a estrutura básica é constituída por octaedros de Fe, rodeado por seis átomos de O e/ou OH, forma-se em climas quentes e úmidos, predominantemente de rochas com alta concentração de minerais ferro-magnesianos. Apresenta alto poder de pigmentação, conferindo a cor vermelha aos solos. A hematita é estável em solos oxidados e instável em condições de redução.

A hematita é largamente utilizada no campo das tintas anticorrosivas, principalmente na fabricação de tintas de fundo (primers) e intermediária. Possui uma cor avermelhada bem característica do óxido, além de excelente poder de cobertura ou opacidade. Também apresenta resistência química bastante satisfatória e um custo relativamente baixo, se comparado ao de outros pigmentos opacificantes. Estes fatores técnicos e econômicos justificam plenamente a sua grande utilização na fabricação de tintas (GENTIL, 2011).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram coletadas diretamente em um ponto de expurgo da tubulação de recirculação de água de arraste de produtos químicos, sendo esta do arraste de hipoclorito de sódio e flúor. As amostras foram submetidas a análises físico-químicas dentro dos padrões sanitários exigidos para o consumo humano, a fim de gerar um comparativo direto entre uma água dentro dos parâmetros de potabilidade e as amostras coletadas. O resíduo decantado a partir das mesmas foi seco em estufa e foi caracterizado por técnicas de MEV, DRX, EDX e análise granulométrica, a fim de caracterizar o pó obtido.

2.1- COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras foram coletadas em um ponto de expurgo e tomada de pressão da tubulação de arraste de produtos químicos (cloro e flúor). Por se tratar de uma água de arraste, é importante salientar que esta já passou pelo processo de clarificação, seguindo as etapas da ETA, em que as amostras foram coletadas.

O processo de clarificação nesta instalação segue as seguintes etapas: coagulação, floculação, decantação e filtração. A água de arraste de produtos químicos (reagentes) se trata basicamente do meio onde os produtos químicos são diluídos e posteriormente dosados na água própria para o consumo humano. A fig.2 apresenta as etapas de tratamento e indica o ponto de coleta das amostras:

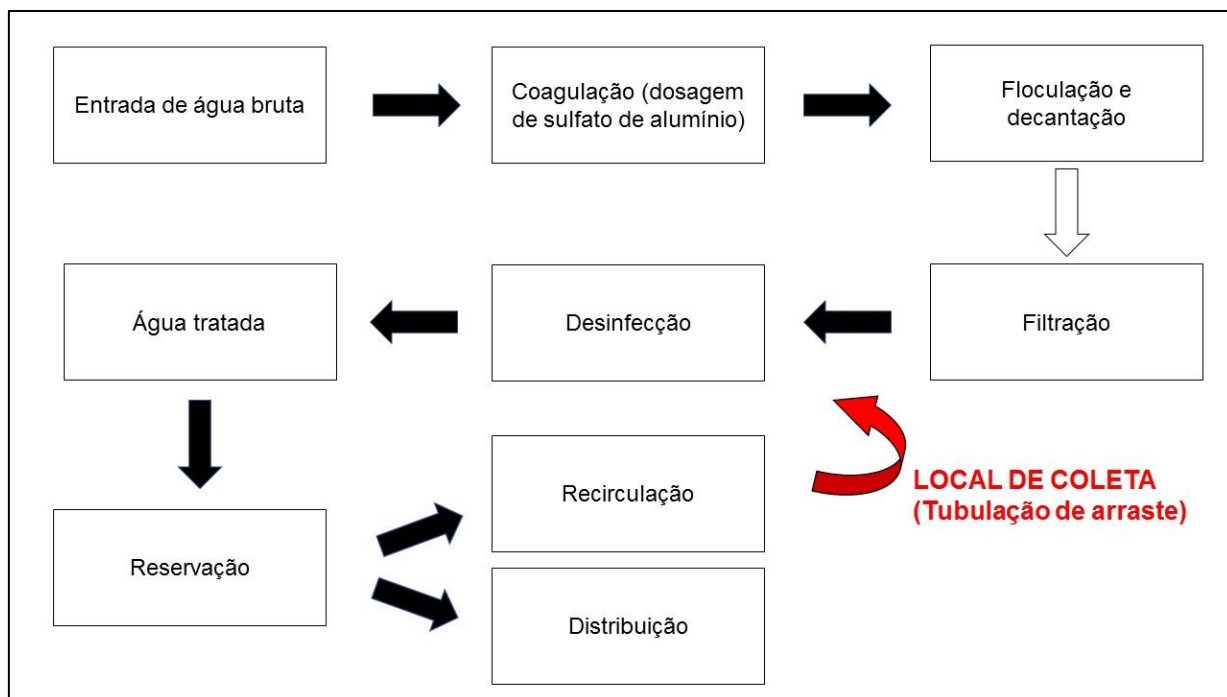


Figura 2 - Etapas do tratamento de água e ponto de coleta do objeto de estudo

A coloração escura da água de arraste, coletada em um ponto de expurgo da tubulação pode ser observada na fig.3:



Figura 3 - Amostra Bruta, apresentando coloração acinzentada

2.2-SECAGEM DE AMOSTRAS

Após um período de repouso, observou-se que as partículas suspensas no meio decantavam, gerando um precipitado de coloração preta. Com o intuito de analisar e caracterizar estas partículas suspensas, as amostras foram colocadas em estufa de secagem a uma temperatura de 50°C até que a água evaporasse totalmente, restando apenas um resíduo sólido em forma de pó (fig.4).



Figura 4 - Resíduo seco em forma de pó

2.3-ANÁLISES EM MEIO AQUOSO

2.3.1 -TURBIDEZ

A turbidez da água se deve à existência de partículas em suspensão, de diferentes tamanhos e natureza química. Ex.: argila, compostos de origem vegetal, microorganismos. A turbidez é medida em equipamentos chamados turbidímetros, e a unidade de medida é o UNT (unidade nefelométrica de turbidez). A turbidez das águas brutas varia bastante, desde valores menores que 10, em lagos, até milhares de unidades em rios bastante poluídos. A água

tratada deve apresentar turbidez menor que 1,0 UNT, para que o processo de desinfecção seja eficiente e para atendimento do padrão de potabilidade vigente (SAMAE, 2008).

A determinação de turbidez é feita baseada na intensidade de luz espalhada pela amostra, ou seja, quanto maior a intensidade da luz espalhada, maior é a turbidez da mesma.

A análise de turbidez é medida em unidades nefelométricas de turbidez (UNT). Quanto maior a turbidez, maior o número de partículas suspensas no meio.

O turbidímetro é composto por uma fonte de luz, que incide sobre a amostra e um dispositivo com detector fotoelétrico para indicar a intensidade de luz espalhada em ângulo reto sobre a mesma.

Para a realização da análise de turbidez, não é necessária nenhuma preparação de amostra, exceto se o meio apresentar turbidez acima de 500 UNT, o limite máximo de leitura do aparelho. Quando ultrapassada essa faixa, é necessário fazer diluições, considerando que a água destilada tem turbidez zero.

Após a diluição, multiplica-se o valor encontrado na leitura pela proporção de mistura.

O aparelho utilizado para a determinação de turbidez é do modelo HACH 2100Q.

2.3.2- DETERMINAÇÃO DE pH

A grandeza de pH indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma solução aquosa.

Segundo Politi (1986), a escala de pH varia de 1 a 14, sempre em números positivos, e indica a concentração de íons H^+ presentes na água. Como essa concentração de íons H^+ determina o caráter ácido da água, costumamos dizer que o valor do pH indica se a água tem caráter ácido, neutro ou básico.

A letra “p” vem do alemão (*potenz*), que significava poder de concentração e o “H” é referente ao íon de hidrogênio (H^+). Matematicamente, o “p” equivale ao simétrico do logaritmo (cologaritmo) de base 10 da atividade de íons a que se refere. Para íons H^+ :

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

A água tratada, própria para o consumo humano dentro dos padrões sanitários tem índices toleráveis de pH, variando dentro de 6 a 9,5 (Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde).

Não há necessidade de preparação de amostras para esta análise, pois a medição é feita de forma direta utilizando o aparelho DIGIMED DM-2P. O aparelho citado utiliza um sistema de eletrodo que é imerso na água e gera uma leitura direta (POLITI 1986).

2.3.3- ANÁLISE DE FERRO

Sedimentos finos presentes na água bruta geralmente são ricos em colóides do tipo hidróxidos e óxidos de ferro e de manganês hidratados. Estes compostos tem a característica de serem pouco solúveis e fazem parte do material que se encontra em suspensão. Em geral, em condições oxidantes, predomina o ferro férrico (Fe^{3+}), com fraca solubilidade. Em ambientes com condições mais redutoras, como é o caso das águas intersticiais, há ferro ferroso (Fe^{2+}), que é solúvel. (BAUMGARTEN, ROCHA, NIENCHESKI, 1996).

A presença de ferro na água, seja para consumo humano ou utilização industrial é indesejável, visto que traços de ferro afetam a cor e o odor da água, também podem gerar incrustações nas tubulações e diminuir o teor de oxigênio dissolvido, (GENTIL, 2011). A água própria para o consumo tem teores de ferro máximo em 0,3 ppm (portaria 2914/11 Ministério da Saúde).

As análises de ferro foram realizadas pelo método colorimétrico da ortofenantrolina, seguindo a norma ABNT 13934. O aparelho utilizado foi o Aquatester, Model 611, utilizando o disco colorimétrico para Fe.

2.3.4- OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Uma das análises mais importantes para a determinação das condições de uma água para consumo humano ou utilização industrial é a determinação do oxigênio dissolvido existente.

O oxigênio dissolvido refere-se ao oxigênio molecular (O_2) dissolvido na água. A concentração de OD nos cursos d'água depende da temperatura, da pressão atmosférica, da salinidade, das atividades biológicas, de características hidráulicas (existência de corredeiras ou cachoeiras) e, de forma indireta, de interferências antrópicas, como o lançamento de efluentes nos cursos d'água. A unidade de OD utilizada é mg/L (PINTO, 2007). Quanto maior a carga de matéria orgânica, maior o número de microrganismos decompositores e consequentemente, maior o consumo de oxigênio.

Outra fonte importante de oxigênio nas águas é a fotossíntese de algas. Esta fonte não é muito significativa nos trechos de rios à jusante de fortes lançamentos de esgotos. A turbidez e a cor elevadas dificultam a penetração dos raios solares e apenas poucas espécies resistentes às condições severas de poluição conseguem sobreviver. A contribuição fotossintética de oxigênio só é expressiva após grande parte da atividade bacteriana na decomposição de matéria orgânica ter ocorrido, bem como após terem se desenvolvido também os protozoários que, além de decompositores, consomem bactérias clarificando as águas e permitindo a penetração de luz (CETESB, 2009).

O método utilizado para determinação de oxigênio dissolvido foi o de Winkler, com titulação de tiosulfato de sódio.

2.3.5-DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS TOTAL

O manganês (Mn) é um metal cinza-claro que não ocorre na forma pura (elementar), somente combinado com outras substâncias, como o oxigênio, enxofre e cloro. Processos naturais e a atividade humana são capazes de modificar compostos de manganês. O Mn inorgânico (retirado de rochas) é usado na fabricação de ligas metálicas, especialmente aços, em pilhas, palitos de fósforo, vidros, fogos de artifício, na indústria química, de couro e têxtil, e como fertilizante. Na água, o manganês ocorre nas formas dissolvida e suspensa, que variam conforme pH e potencial redox. (CETESB 2012).

A concentração máxima permitida de Manganês para consumo humano é de 0,1mg/l (Portaria 2914/2011), pois o manganês em concentrações maiores que esta pode gerar danos à saúde como efeitos neurológicos e neuropsiquiátricos.

A determinação de manganês total da amostra seguiu a norma NBR-13739 (Determinação de Manganês Total – Método Colorimétrico do Persulfato-ABNT), a fim de gerar um comparativo de níveis de manganês na água própria para consumo humano e as amostras de água coletadas. O aparelho utilizado foi o Aquatester Model 611, utilizando o disco colorimétrico de Mn.

2.4- ANÁLISES DO MATERIAL PARTICULADO

2.4.1- GRANULOMETRIA

A análise granulométrica tem o objetivo de determinar as dimensões das partículas que constituem as amostras e no tratamento estatístico desta informação. O método utilizado funciona basicamente lendo as dimensões individuais de partículas, e gera um comparativo entre a totalidade da amostra.

O aparelho usado para análise granulométrica é do modelo CILAS 1064, pertencente ao laboratório de Ciência e Engenharia de Materiais da UFPEL. Seu princípio de funcionamento consiste de 2 fontes de laser sequenciadas, posicionadas a 0 ° e 45 °, produzindo um padrão de difração analisado em um detector de silício de 64 canais. Os dados obtidos são enviados a um software próprio do aparelho, apresentando o diâmetro médio das partículas em micrômetros (μm) e a distribuição de tamanho das mesmas em massa, nas faixas de 10%, 50% e 90%.

A fig.5 abaixo demonstra o princípio de funcionamento do CILAS 1064:

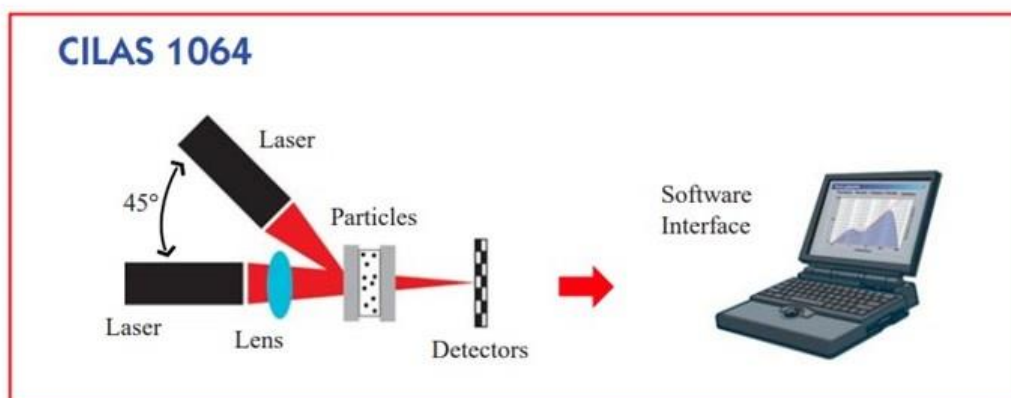


Figura 5 - Princípio de funcionamento do CILAS 1064 (Fonte: <http://www.es-france.com/>)

A faixa de medição do aparelho está entre 0,04 a 500 μm e segue o padrão de acordo com a norma ISO 13320.

2.4.2- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) a superfície de uma amostra a ser examinada é varrida com um feixe de elétrons e este mesmo feixe de elétrons, e o feixe de elétrons refletido é coletado e, então, exibido, na mesma taxa de varredura, em um tubo de raios catódicos.

A imagem reproduzida na tela, representa as características da superfície da amostra. A superfície do material a ser analisado deve ser condutora de eletricidade (um revestimento metálico muito fino deve ser aplicado sobre materiais não-condutores). As ampliações por MEV variam entre 10 e mais de 50.000 vezes (CALLISTER, 2008).

A análise de MEV realizada tinha o objetivo de determinar as características, forma e tamanho das partículas.

A amostra foi recoberta com material condutor para a realização da análise. O aparelho utilizado, da marca Shimadzu, pertence à Engenharia de Materiais da UFPEL.

2.4.3- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados que são capazes de dispersar a onda e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda (CALLISTER, 2008).

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e curtos comprimentos de onda (comprimentos de onda da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos). Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe é dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontre na trajetória do feixe (CALLISTER, 2008).

Pode-se analisar a estrutura de um material cristalino utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX) ou difração de elétrons. Quando o material é preparado na forma de um pó fino, sempre há pelo menos algumas partículas de pó (cristais diminutos ou agregados desses cristais) cujos planos estão orientados segundo o ângulo adequado (Θ), de modo a satisfazer a lei de Bragg. É gerado um feixe 32 difratado que produz um ângulo 2Θ com o feixe incidente (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

A lei de Bragg é uma relação que descreve o ângulo com que um feixe de raios X, com um comprimento de onda específico, difrata a partir de planos cristalográficos com determinada distância interplanar (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Um Difratorômetro possui um detector móvel de raios X que registra os ângulos 2Θ segundo os quais o feixe é difratado, fornecendo um padrão de difração característico. Se o comprimento de onda dos raios-X for conhecido é possível determinar as distâncias interplanares e a identidade dos planos que causam a difração (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

As medidas de raios-x serão realizadas no difratômetro Shimadzu com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40kV e 40 mA, em um intervalo de ângulo de $5 - 90^\circ(2\Theta)$, no laboratório de raios-x da Engenharia de Materiais da UFPel.

2.4.4- ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX)

Na fluorescência por raios-X a energia adquirida pelo sistema pode ser emitida sob a forma de radiação de mesmo comprimento de onda da radiação incidente, embora descaimentos não radioativos possam ocorrer no processo de emissão. No fenômeno de fluorescência a energia da onda emitida é menor do que a da onda incidente e, portanto, de maior comprimento de onda. Como este processo envolve níveis de energia característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também caracterizada. Desta maneira, a energia de radiação emitida pode ser diretamente utilizada na identificação da espécie em questão. A intensidade emitida é diretamente proporcional a concentração da espécie (NAGATA, et al, 2001). Desta forma, a análise apresenta um caráter não-destrutivo e sem uso de calibração individual, utilizando para isto

parâmetros fundamentais (TIPLER, LLEWELLYN, 2001) com preparação simplificada das amostras e detecção comparável às técnicas de absorção atômica.

O equipamento utilizado para as análises é do modelo EDX-720 da marca Shimadzu, pertencente ao curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas.

3-RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 -ANÁLISE DE TURBIDEZ

As análises de turbidez realizadas indicaram uma turbidez elevada, com números bem acima dos padrões da Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, como indicado na tab.1:

Análise de Turbidez (NTU)	
Data de coleta	Turbidez (NTU)
24/04/2017	1700,08
25/04/2017	328,02
18/05/2017	46,07
01/06/2017	11,80
18/10/2017	4,55
26/10/2017	4,83

Tabela 1 - Análises de turbidez de amostras coletadas

Verifica-se que os níveis de turbidez das amostras coletadas diminuíram ao decorrer das coletas, devido ao processo de limpeza/expurgo da tubulação.

É necessário observar que a tubulação não estava sendo submetida a um processo de expurgo regular, acumulando grande quantidade de produtos de corrosão. Se os expurgos fossem feitos regularmente, estima-se que a água apresentaria valores de turbidez próximos ao aceitável para consumo, que fica na faixa de 0 a 5 NTU.

3.2- pH

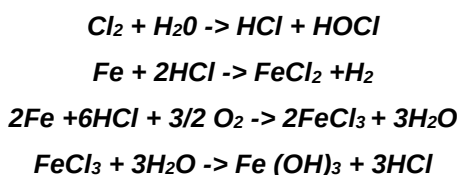
Os valores de pH encontrados ficaram na faixa 5,54 a 7,1. Em dias chuvosos é necessária uma dosagem maior de sulfato de alumínio (agente floculante). O aumento da dosagem de sulfato de alumínio pode estar associada à queda dos valores de Ph, assim como o aumento da dosagem de cloro.

Observou-se que em valores de pH mais baixos, os valores de turbidez aumentaram, possivelmente pelo aumento do potencial de corrosão.

As ligas de ferro (ferro fundido e aço carbono) contem, além de ferro, e carbono, outros elementos como silício, manganês, enxofre e fósforo. Sabe-se que o ferro fundido cinzento está sujeito a corrosão gráfica quando em contato com águas ligeiramente ácidas ou salinas, com sulfetos ou bactérias redutoras de sulfato (GENTIL, 2011).

Observa-se em tubulações de ferro fundido e aço carbono, após algum tempo de utilização, a deposição de incrustações, sob a forma de tubérculos, com coloração geralmente castanho-alaranjada.

Como hipótese levantada neste estudo, podemos verificar a oxidação do ferro, devido ao pH ácido (indicada na equação abaixo), originado da cloração, o que apresentou coerências com os altos teores de ferro encontrados na análise de presença de ferro:



Em tubulações galvanizadas onde há uma camada de recobrimento (anodo de sacrifício), ou seja, proteção catódica, a camada protetora sofre corrosão mais acentuada quando o pH da água se torna muito ácido ou muito alcalino. Como o zinco é anfótero, ele sofre ação do meio alcalino ou ácido. Segundo Gentil, (2011), entre um pH de 6 a 10 a corrosão das tubulações galvanizadas é lenta. Com valores abaixo de 6 e acima de 10 a corrosão acontecerá de forma acelerada.

Foram encontradas em algumas análises realizadas para este projeto valores de pH em torno de 5,8, indicando um meio ácido, propício para a corrosão acelerada, como citado anteriormente. Estes valores de pH encontrados nas análises realizadas, reforçam a ideia que as partículas suspensas encontradas no meio aquoso se tratam basicamente de óxidos de ferro, zinco e manganês.

3.3-ANÁLISE DE FERRO

Os valores encontrados nas análises da amostra tiveram valores bastante elevados, se comparados aos padrões de água potável, possivelmente ocasionados pela grande quantidade de tubérculos provenientes do processo de corrosão das paredes das tubulações de aço carbono.

Pela tab.2, é possível verificar os valores elevados de Fe presentes nas amostras.

ANÁLISE DE FERRO	
DATA	CONCENTRAÇÃO (mg/l)
24/04/17	52,20
18/05/17	30,00
19/05/17	9,51
28/05/17	3,20
18/10/17	3,50
26/10/17	3,50

Tabela 2 - Concentração de Fe encontradas nas amostras

Observou-se também, que juntamente com a diminuição dos níveis de turbidez, os níveis de concentração de ferro caíram, o que apresenta coerência supondo que as partículas suspensas se tratam de óxidos desprendidos da tubulação. Verifica-se também que os últimos valores de concentração de ferro tiveram valores semelhantes, devido a limpeza da tubulação.

3.4- OXIGÊNIO DISSOLVIDO

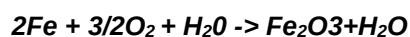
Os valores de OD das amostras tiveram valores extremamente baixos se comparados à água potável. Segundo a resolução 357/05 do CONAMA, os

valores de OD geralmente apresentam valores superiores a 6mg/l para o consumo humano. A tab.3 apresenta os valores encontrados:

OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD)	
DATA	CONCENTRAÇÃO
08/05/17	0,40 mg/l
10/05/17	0,60 mg/l
18/05/17	0,60 mg/l
18/10/17	1,20 mg/l
26/10/17	0,60 mg/l

Tabela 3 - Níveis de Oxigênio Dissolvido

Os baixos valores de oxigênio dissolvido são característicos de águas poluídas, que apresentam contaminantes, podendo apresentar processos de eutrofização. Por tratar-se de uma água já filtrada na ETA, supõe-se que os baixos níveis de oxigênio sejam decorrentes da reação de oxidação do ferro, formando o óxido de ferro hidratado, segundo a reação extraída do livro de Gentil (2011):



É possível observar também que não houve uma tendência de aumento do nível de oxigênio dissolvido como era esperado, porém para um resultado mais conclusivo seria necessário fazer uma amostragem em períodos diários ou semanais.

3.5-MANGANÊS TOTAL

Os valores encontrados na análise de manganês se apresentaram bem elevados se comparados aos padrões de uma água própria para consumo humano. O valor máximo de concentração permitido de Manganês é de 0,1mg/l (Portaria 2914/2011). Observou-se a queda da concentração de manganês nas amostras coletadas no decorrer dos dias indicados na tab.4:

ANÁLISE DE MANGANÊS	
DATA	CONCENTRAÇÃO (mg/l)
24/04/17	25,00
18/05/17	1,47
19/05/17	0,61
01/06/17	0,40
26/10/17	0,35

Tabela 4 - Concentrações de Manganês

As ligas de ferro/aço usadas em tubulações e elementos hidráulicos, podem conter manganês como elemento de liga, pois o mesmo é usado praticamente em todos os aços comerciais. Além disso, o manganês está presente no solo, como um dos elementos mais comuns encontrados, sendo assim ele encontra-se diluído na água bruta captada para tratamento (MEURER, 2000).

O excesso de manganês traz o inconveniente de escurecer a água potável. Apesar de o manganês não ter nenhum efeito sobre a saúde, ele está incluído na maioria dos padrões de potabilidade devido a seus efeitos de coloração preta.

Na verdade, quantidades de até 0,02-0,03 mg/l de manganês podem ser oxidadas na rede de distribuição de água e resultar numa precipitação preta ou em um lodo colorido, escapando especialmente quando é alterado a vazão (WALHROOS, FERREIRA, 2001). A fig.6 demonstra a precipitação de manganês:



Figura 6 - Deposição de manganês em adutora de água tratada (Arquivo Pessoal)

3.6- ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise verificou que as partículas apresentam tamanho médio de 14.98 μm , 10% das partículas estavam abaixo de 1,61 μm , 50% abaixo de 13,54 E 90% abaixo de 30,72 μm . Os dados obtidos também indicaram que a amostra apresenta partículas com uma grande amplitude de distribuição de tamanhos, como indicado no gráfico 1:

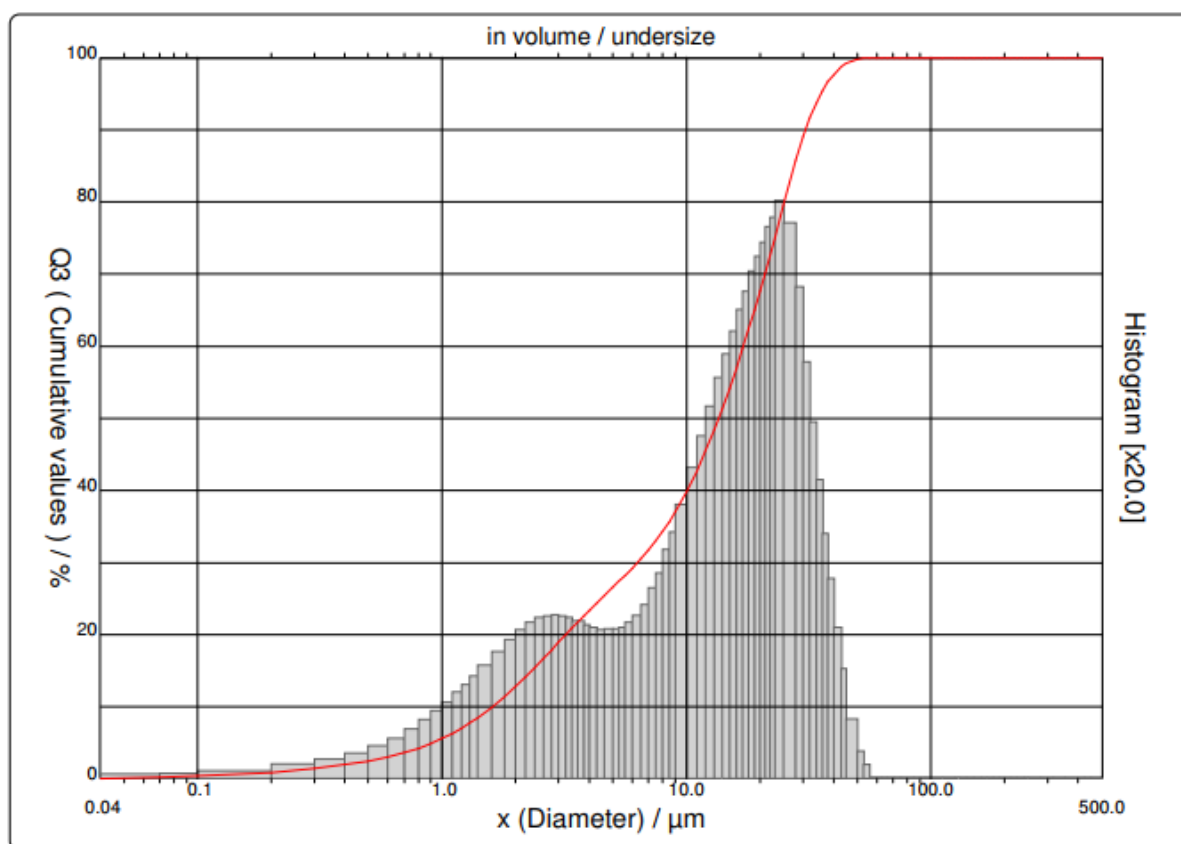


Gráfico 1 - Curva de análise granulométrica (CILAS 1064)

3.7-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura demonstraram partículas com forma lamelar e/ou esférica por vezes formando aglomerados, com uma distribuição de tamanhos bastante heterogênea, o que também é verificado no trabalho de Panta (2013).

As fig. 7,8,9 e 10 mostram as características, forma e tamanho das partículas do resíduo analisados por MEV:



Figura 7 - Amostra com aumento de 20x

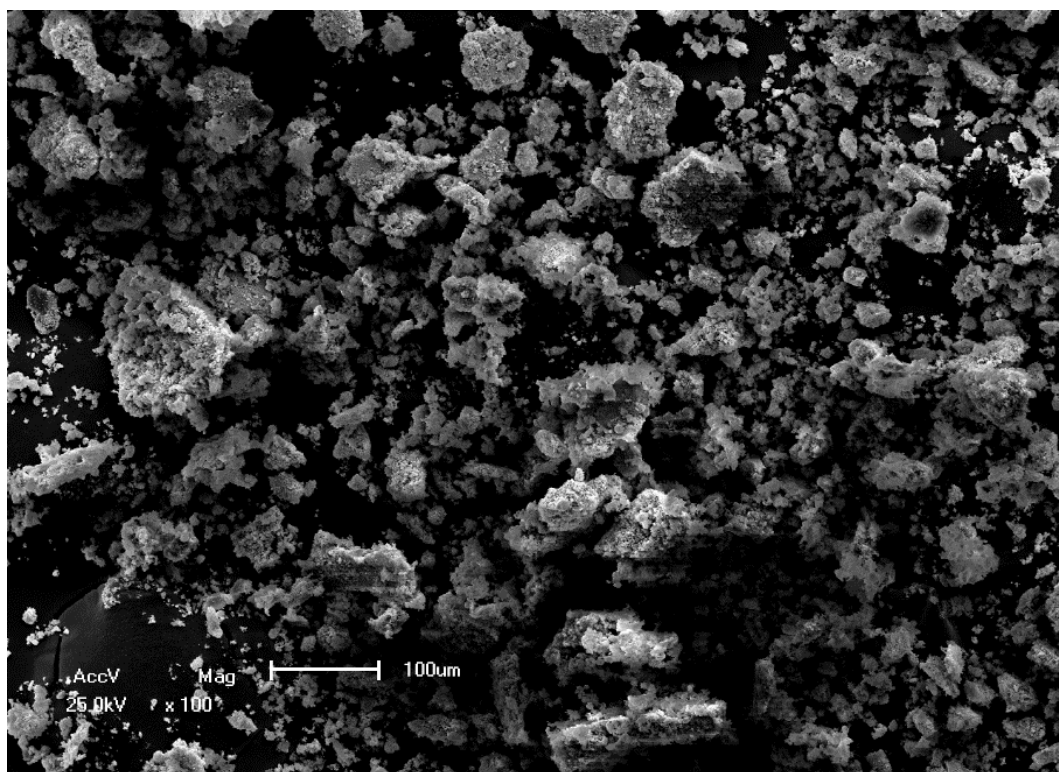


Figura 8 - Amostra com aumento de 100x

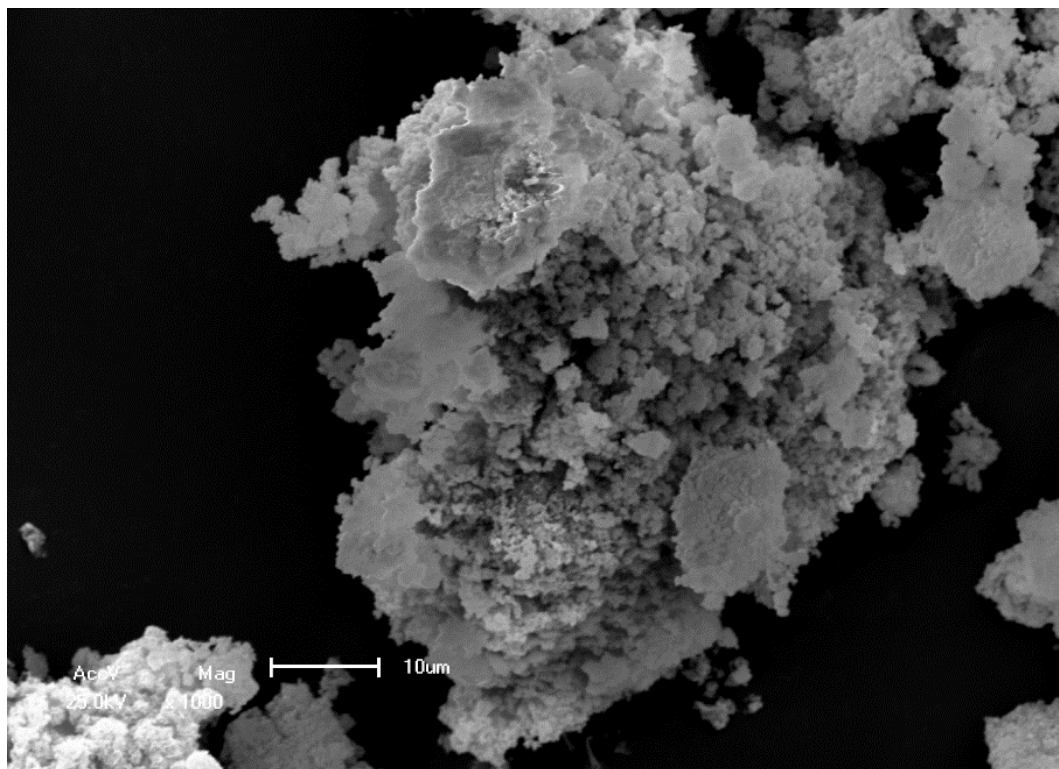


Figura 9 - Amostra com aumento de 1000x

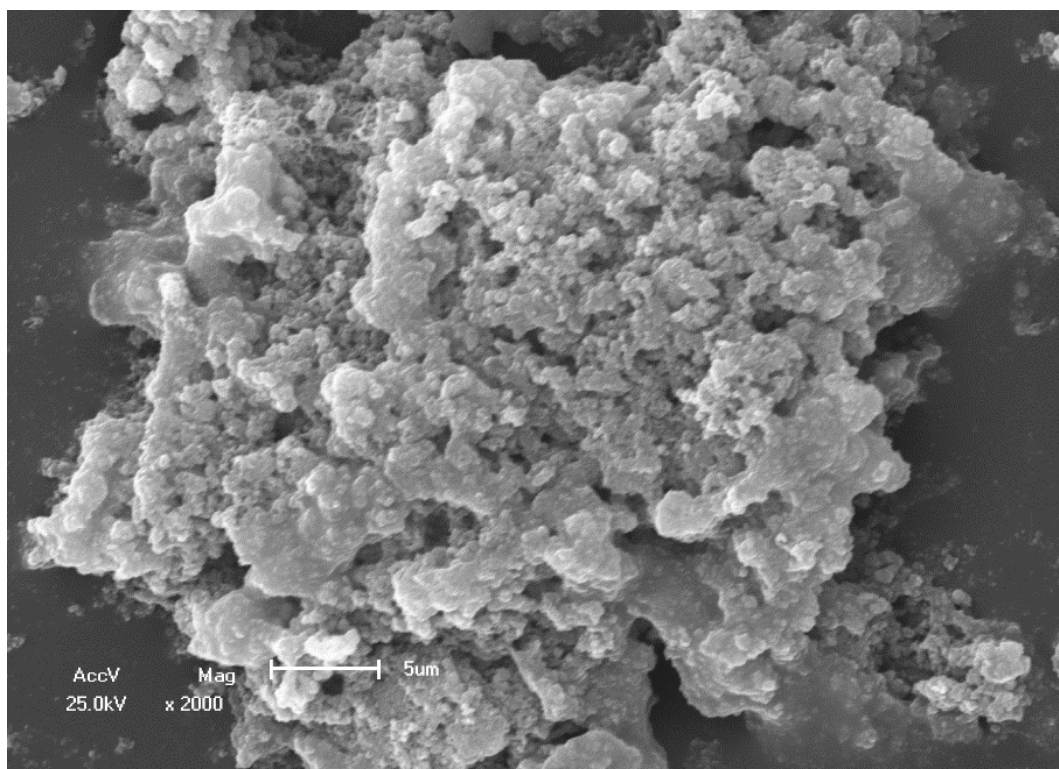


Figura 10 - Amostra com aumento de 2000x

3.8- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Através da análise de difração de raios-x, foi possível comparar o resultado obtido com a ficha cristalográfica do óxido de ferro (α -Fe₂O₃) (hematita-JCPDS: 33-0664), indicado no gráfico 2:

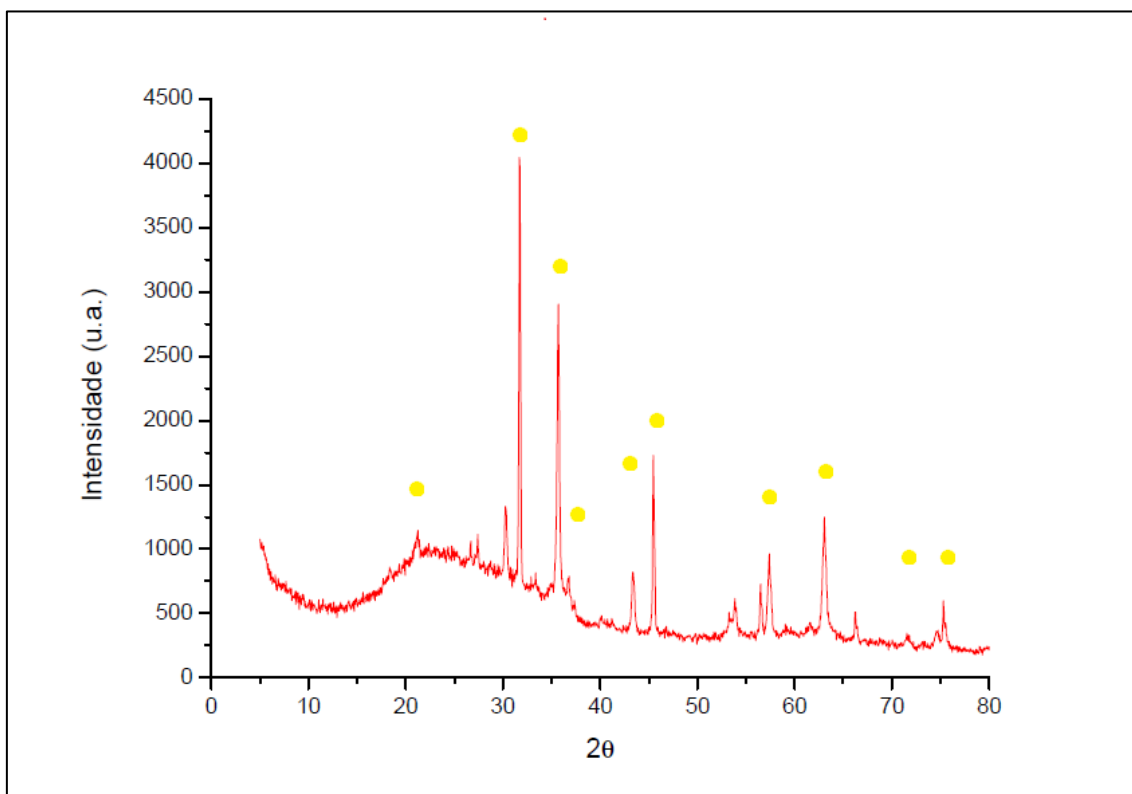


Gráfico 2 - Análise por difração de Raios-X do resíduo seco

As marcações em amarelo no gráfico acima demonstram os picos referentes ao óxido de ferro (hematita), também encontrados no trabalho de Magalhães (2008), o que confirma a presença do material no resíduo. Outros picos também foram encontrados, porém não se apresentaram conclusivos.

3.9- ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX)

Através da análise de EDX, foi possível verificar a presença dos principais elementos presentes na amostra. A tab.5 abaixo demonstra os elementos encontrados na amostra:

RESULTADO QUANTITATIVO – EDX		
ANALITO	NOME DO ELEMENTO	RESULTADO
Fe ₂ O ₃	Hematita	93.588 %
SiO ₂	Dióxido de Silício	2.338 %
K ₂ O	Óxido de Potássio	1.494 %
MnO	Óxido de Manganês	1.371 %
CaO	Óxido de Cálcio	0.743 %
ZnO	Óxido de Zinco	0.246 %
Cl	Cloro	0.123 %
SO ₃	Óxido Sulfúrico	0.061 %
SrO	Óxido de Estrôncio	0.013 %
Br	Bromo	0.012 %
Nd ₂ O ₃	óxido de neodímio (III)	0.001 %
CO ₂	Dióxido de carbono	0.010 %

Tabela 5 - Resultado quantitativo da análise de EDX

Como era esperado, o material encontrado com maior ocorrência foi o óxido de ferro em torno de aproximadamente 94%. Segundo Gentil (2011), o óxido de ferro é liberado pelo processo de oxidação e redução das paredes das tubulações, rotores e carcaças de bombas da água e elementos mecânicos presentes dentro das ETAS, além de ser encontrado na água bruta.

Foi encontrado dióxido de silício (sílica), provavelmente proveniente da própria água bruta captada para o tratamento, considerando que este elemento se encontra suspenso na mesma. Também deve-se considerar que os filtros de areia descendente com regime contínuo para a clarificação da água na unidade são compostos de camadas com diferentes granulometrias de areia.

O óxido de manganês também ocorre na amostra sólida (pó), como era esperado, pois foi identificado nas análises por método colorimétrico. O Manganês encontra-se na natureza combinado com outros elementos, formando minerais – na sua maioria, óxidos. Os óxidos de manganês geralmente ocorrem em pequena proporção nos solos, porém possuem significativa influência em suas propriedades químicas e apresentam elevada capacidade de sorção de metais pesados, podendo acumular grande quantidade desses elementos. (Bastos et al., 2007).

Valores de óxido de potássio também foram encontrados (cerca de 1,5%).

O potássio ocorre no solo em diferentes formas, tais como: solúvel em água, trocável, não trocável, potássio contido na matéria orgânica, potássio estrutural (VASCONCELLOS, SANTOS, FRANÇA).

Os minerais que contém o potássio em maior abundância são os feldspatos potássicos (ortoclásio e microclinas) e as micas (biotita e muscovita). No entanto, quanto mais intemperizados os solos, menos abundantes são estes minerais. Feldspatos potássicos são minerais muito comuns e podem conter até 17% de K_2O . São fontes potenciais para fertilizantes por meio da produção de sais de potássio ou termofostatos potássicos (DECHEM, NACHTIGALL, 2007).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através das análises realizadas foi possível caracterizar as partículas suspensas e obter as características físico-químicas da água de arraste de cloro.

Comprovou-se através das análises do meio aquoso que a água de arraste apresentou características bastante distintas se comparadas a uma água própria para consumo humano.

Os valores de pH encontrados no decorrer do trabalho, indicaram um meio ácido, um fator que acelera processos corrosivos na tubulação de ferro. Verificou-se também juntamente com o pH ácido, um baixo nível de oxigênio dissolvido, o que sugere a formação de óxido de ferro hidratado.

A turbidez variou de acordo com a frequência de coletas, o que indicou que durante o decorrer do projeto ocorreu um processo de clarificação não intencional da água de arraste, o que sugere a necessidade do aumento da frequência de expurgos na tubulação (operação de limpeza). Observou-se então que a turbidez elevada da água se dava basicamente pela presença do óxido de ferro suspenso na água, fato comprovado pela análise de EDX feita com o pó obtido por processo de evaporação das amostras.

A análise de DRX, também realizada com o pó, revelou picos cristalinos referentes ao óxido de ferro III (hematita) de forma molecular Fe_2O_3 . A granulometria indicou partículas de tamanhos variados, com partículas de tamanho médio de 14.98 μm , já a técnica de MEV, confirmou a distribuição heterogênea de tamanho das partículas e demonstrou a morfologia das mesmas, apresentando formas lamelares e a presença de aglomerados.

Conclui-se que o meio aquoso com pH ácido em contato com o material das paredes da tubulação é um gerador de óxido de ferro. O óxido de ferro hidratado ocorre através da reação do oxigênio dissolvido na água.

Atualmente em muitas estações de tratamento, as tubulações de ferro galvanizado e/ou fibrocimento estão sendo substituídas por tubulações de policloreto de vinila (PVC), que é menos reativo com os reagentes utilizados e de manutenção mais simples. Resíduos ricos em óxido de ferro já foi testados em aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos, em um trabalho de Magalhães, além de serem largamente empregados na fabricação de tintas e primers. É possível testar, segundo Gentil, 2011, para controle de corrosão, o

uso de uma proteção catódica por anodos de sacrifício na parte interna da tubulação, onde há uma diferença de potencial existente entre o metal a ser protegido e o outro escolhido como anodo e que tem potencial mais negativo na tabela de potenciais da série galvânica prática. Estes anodos de sacrifício podem ser instalados na forma de pequenas placas de metal em contato com a parede interna da tubulação de ferro estudada neste projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASKELAND, D.R; PHULÉ, P, P. Ciência e Engenharia dos Materiais. Cengage Learning, Brasil, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.; NBR 13739, Determinação de manganês total - Método colorimétrico do persulfato, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.; NBR 13934, Determinação de ferro - método colorimétrico da ortofenantrolina, 1997.

BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; FERREIRA, E.V.O. & FARIA JUNIOR, L.A. Métodos de extração para quantificação de Mn disponível em fertilizantes. Quimica Nova, 30:1616-1622, 2007.

BAUMGARTEN, M.G.Z; ROCHA, J.M.B; NIENCHESQUI, L.F.H. Manual de Análises em Oceanografia Química. Rio Grande: Ed. FURG, 1996. 132p

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria n.º 2.914, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre normas de potabilidade de água para o consumo humano. Brasília: SVS, 2011;

CALLISTER, JR; M. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro-RJ: LTC, 2016.

CETESB.FIT: Ficha de informação Toxicológica -Manganês. CETESB, disponível em:
<<http://cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/47/2013/11/manganes.pdf>>

DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. Elementos requeridos à nutrição de plantas. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.91-32.

FELISONI, Rogério; Qual o pH ideal da Água para Consumo Humano?. Disponível em: <http://cohesp.com.br/qual-ph-ideal-da-agua-para-consumo-humano/> acesso em 23/06/17

GENTIL, VICENTE; Corrosão. Rio de Janeiro: LTC, 2011

GUIMARÃES, I.R. Oxidação de compostos orgânicos contendo nitrogênio e enxofre empregando óxidos de ferro modificados. **Tese** (Pós Graduação em Agroquímica). Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2010

ICDD: The International Centre for Diffraction Data. Ficha #JCPDS: 33-0664. Disponível em < <http://www.icdd.com/>>. Acesso em 27/11/2017.

LEITE, H.E.B; OLIVEIRA, A.C; RANGEL, M. Ação promotora do zinco em catalisadores de síntese do estireno. Salvador: Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. 2004

MAGALHÃES, Fabiano. Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos. **Tese** (Doutorado em Ciências-Química). Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008

MEURER, EGON JOSÉ. Fundamentos de Química do Solo. Porto Alegre : Gênese, 2000. 174p

MORUZZI, R.B; REALI, M. A. P. OXIDAÇÃO E REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS EM ÁGUAS PARA FINS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO OU INDUSTRIAL – UMA ABORDAGEM GERAL. **Revista de Engenharia e Tecnologia** n.4, p. 29-43, abril 2012.

NAGATA, Noemi; BUENO, Maria Izabel M. S; PERALTA-ZAMORA, Patricio G.. Mathematical methods to correct spectral interferences and interelemental effects in X-ray fluorescence quantitative analysis. *Quím. Nova*, Brasil, 2001

PANTA, P .C. Obtenção de Nanopartículas de Óxido de Ferro Por Coprecipitação, sua Estabilização por Surfactantes e Caracterização Quanto a Morfologia, Cristalinidade e Comportamento Magnético. **Tese** (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais). Porto Alegre: UFRGS, agosto de 2013

PINTO, M. C. F. Manual medição in loco. **Site da CPRM**, 2007. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/pgagem/manual_medicoes_T_%20pH_OD.pdf>.

Acesso em: 15 Outubro 2017

POLITI, ELIE. Química: Curso Completo. São Paulo: Editora Moderna LTDA, 1986

Resolução CONAMA Nº 357/2005 "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências."

- Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63

Standard Methods for the Examination of water and waste water. 21st edition,. American Public Health Association. 2005.

TIPLER, A. P; LLEWELLYN, R. A. Física Moderna, Rio de Janeiro, LTC Editora, 2001

VASCONCELLOS, C.A.; SANTOS, H.L.; FRANÇA, G E. O potássio na cultura do milho. In: YAMADA, T., (Ed.) Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba, Instituto da Potassa & Fosfato, Instituto Internacional da Potassa, 1982. p.437-448.

WALHROOS, Gosta; FERREIRA; Wanderlei. Experiência em remoção de manganês através da coagulação com sulfato férrico. In. Anais **20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro, 1999.