

**CURSO: “QUALIDADE DAS  
ÁGUAS E POLUIÇÃO:  
ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS”**

**AULA 3**

**REVISÃO DE QUÍMICA: FUNDAMENTOS DE QUÍMICA  
COLOIDAL E DE ELETROQUÍMICA APLICADOS AOS  
ESTUDOS DE CONTROLE DA QUALIDADE DAS ÁGUAS**

**Prof. Dr. Roque Passos Piveli**

## **AULA 3 – REVISÃO DE QUÍMICA: FUNDAMENTOS DE QUÍMICA COLOIDAL E DE ELETROQUÍMICA APLICADOS AOS ESTUDOS DE CONTROLE DA QUALIDADE DAS ÁGUAS**

### **1. Considerações iniciais**

A dificuldade de remoção de partículas da água é função de seus tamanhos. Partículas em suspensão, que possuem diâmetro médio superior a  $1\mu$ , podem ser removidas por sedimentação simples. Intermediariamente, as partículas coloidais, visíveis através de microscopia eletrônica, com diâmetros variando na faixa de  $1\text{ m}\mu$  a  $1\mu$ , exigem a coagulação e floculação antes de sua separação por operação unitária como a sedimentação ou flotação. Isto ocorre até mesmo em processos biológicos de tratamento de águas residuárias onde, em última análise, a interação entre microrganismos e matéria orgânica resulta na formação de flocos. Na teoria mais moderna voltada à explicação desse fenômeno, considera-se que os microrganismos, durante suas atividades metabólicas ao degradar matéria orgânica, produzem polímeros extra-celulares responsáveis pela floculação. Constitui a chamada floculação biológica. Aliás, até mesmo a antiga teoria da coagulação e floculação de natureza físico-química, complexa em seus conceitos de eletroquímica, ainda não pode ser considerada devidamente esclarecida. A teoria da dupla camada de Stern é a mais aceita, mas não pode, segundo os autores, ser considerada absoluta na elucidação desse fenômeno. Finalmente, as partículas com diâmetro inferior a  $1\text{ m}\mu$ , dissolvem-se na água em nível de solução verdadeira e são muito estáveis, praticamente cargas elétricas dispersas na água, removíveis apenas através de processos especiais de tratamento, como os que recorrem ao emprego de membranas semi-permeáveis e os processos à base de troca iônica.

A importância de se planejar e executar bem um processo de coagulação e floculação é muito grande, uma vez que normalmente são unidades iniciais de tratamento e o seu mau funcionamento pode prejudicar o funcionamento das unidades subsequentes. É a tradicional idéia de uma estação convencional ou clássica de tratamento de água para abastecimento público, em que, quando se tem problemas nas etapas de coagulação e floculação, ocorre mau funcionamento dos decantadores, podendo levar a sobrecargas nos filtros. Se chegar-se a tal ponto de prejuízo em que

ocorra escape de flocos dos filtros, a água poderá ser distribuída contaminada, mesmo sofrendo processo de desinfecção através de cloração.

## **2. Estudo dos sistemas coloidais**

### **2.1. Conceituação básica**

Em suas experiências realizadas em 1861, Graham observou que certas partículas, como as de gelatina, possuíam grande mobilidade na água e sofriam diálise, separação através de membranas, enquanto que outras não, como as partículas de sal ou açúcar. Chamou as primeiras de colóides e as segundas de cristalóides. Depois, observou que algumas substâncias a princípio coloidais possuíam comportamento de cristalóide na água, enquanto que partículas de ouro, grafite e enxofre, cristalóides, comportavam-se na água como dispersão coloidal. Deste fato, resulta a conclusão bastante importante de que existem sistemas coloidais e não simplesmente substâncias coloidais. Colóides representam, portanto, um estado particular da matéria.

### **2.2. Propriedades gerais dos colóides**

#### **2.2.1. Tamanho das partículas**

Conforme mencionado anteriormente, as partículas coloidais apresentam diâmetro variando na faixa de  $1\text{m}\mu$  a  $1\mu$ . Esta propriedade é a base para o desenvolvimento de todas as outras.

#### **2.2.2. Relação área superficial/volume elevada**

Quanto mais se reduz o tamanho de uma partícula, mais se aumenta a relação área superficial/volume. Um cubo de 6 cm de aresta possui área superficial de  $6\text{ cm}^2$  e volume de  $1\text{ cm}^3$ . Se fracionarmos-lo em pequenos cubículos de  $1\mu\text{m}$  de aresta, a área superficial total é aumentada para  $600\text{ m}^2$ , enquanto que o volume total se mantém em  $1\text{ cm}^3$ . As partículas em estado coloidal são suficientemente pequenas de forma a possuir relação área superficial/volume bastante elevada, isto é, estas partículas manifestam grandes áreas expostas ao meio onde se inserem, podendo intercambiar com ele, gerando o que se conhece pelos chamados “fenômenos de superfície”.

#### **2.2.3. Propriedades elétricas e eletrocinéticas**

São as propriedades mais importantes que decorrem desta anterior, que resulta no fato de que todas as partículas coloidais são carregadas eletricamente. Águas com pH entre 5 e 10, o que compreende a grande maioria das águas naturais, apresentam predomínio de partículas com saldo de carga negativa, gerando um potencial médio estimado em  $-30$  mV. Quando imergimos eletrodos na água, isto é, aplicamos uma diferença de potencial, as partículas coloidais migram para o polo de sinal oposto, propriedade eletrocinética conhecida por eletroforese.

#### **2.2.4. Adsorção superficial**

Devido à grande área superficial das partículas coloidais, o poder de adsorção é grande. Ocorre seletividade na adsorção de íons pelos colóides e esta é a base fundamental da estabilidade das dispersões coloidais, entendendo-se por estabilidade a dificuldade na remoção da água, ou seja, estas barreiras de natureza eletrostática impedem que as partículas se aglutinem e formem flocos que possam ser posteriormente separados por operação física.

#### **2.2.5. Diálise**

As partículas coloidais podem ser separadas por membranas semi-permeáveis. Hoje em dia, o avanço tecnológico tem permitido a separação de partículas mais finas, até mesmo íons podem ser separados da água através da osmose reversa, que é um processo de separação por membrana.

#### **2.2.6. Movimento browniano**

As moléculas de água permanecem em estado constante de vibração. Este fato faz com que as partículas coloidais sejam “bombardeadas” pelas moléculas de água que, desta forma, impõem um movimento desordenado às partículas coloidais que têm massas relativamente pequenas. Este efeito é visível através de ultra-microscopia e é considerado favorável ao processo de floculação.

#### **2.2.7. Efeito Tyndall**

As partículas coloidais, embora pequenas, são suficientemente grandes de modo a interferir na passagem da luz, provocando o seu espalhamento (difração), o que é conhecido por efeito Tyndall. Este conceito é análogo ao conceito da turbidez, que

é provocada em maior escala por partículas mais grosseiras como os sólidos em suspensão.

### 2.3. Fatores de estabilidade das partículas coloidais

Existem dois principais fatores que dificultam a aglutinação das partículas coloidais: a camada de solvatação e a carga elétrica. A camada de solvatação é uma fina película de água fortemente aderida à partícula coloidal. A afinidade dessas partículas pela água resulta da presença de certos grupos polares como OH, COOH e NH<sub>2</sub> em sua superfície. Os colóides que possuem camada de solvatação são chamados hidrófilos ou hidrofílicos e são mais difíceis de flocular. Os colóides que não possuem camada de solvatação são chamados hidrófobos e são mais fáceis de flocular, por não possuírem esta barreira contrária à ação dos agentes empregados para a sua desestabilização.

A carga elétrica que se manifesta na superfície das partículas coloidais é chamada carga elétrica primária. Ela pode ser originada da dissociação de grupos reativos presentes nas extremidades das moléculas contidas na estrutura da micela do colóide, ou simplesmente pela adsorção seletiva de íons dispersos na água. A carga elétrica primária de colóides hidrofílicos resulta principalmente da dissociação de grupos como COOH e NH<sub>2</sub>, por exemplo, da seguinte forma:



Observa-se, através dessas reações de dissociação, que ocorrem efeitos sobre o pH da água. A seguinte experiência poderia ser feita em laboratório: dissolver uma certa quantidade de proteína em um copo contendo água com pH inicial igual a 7,0. Se o pH após a dissociação se reduzir, foi porque havia um saldo de grupamentos carboxílicos em relação ao grupo amina. Continuando a experiência, adicionando-se agora sucessivamente gotas de uma solução diluída de ácido clorídrico, o valor do pH da água continuará diminuindo. Com base na lei de Chatelier, ou o princípio do deslocamento do equilíbrio, pode-se imaginar que chegar-se-á a um valor de pH em que a dissociação de grupos amina igualar-se-á à dos grupos carboxílicos, pois a introdução de ácido no meio inibirá esta última. Este pH é conhecido por ponto isoelétrico da partícula. O inverso também poderá ocorrer: adicionar a proteína à água e o pH subir.

Neste caso ocorreu saldo de grupos amina e a elevação adicional de pH com hidróxido de sódio levará ao ponto isoelétrico dessa partícula. O conceito de ponto isoelétrico é importante nos estudos de coagulação e floculação, demonstrando claramente a importância do pH da água nestes fenômenos sequenciais. O ponto isoelétrico da partícula é um valor de pH bastante favorável para a aplicação de agentes coagulantes, por reduzir as barreiras eletrostáticas. Alguns efluentes industriais floculam em alguns casos mediante apenas a variação de pH, notadamente efluentes contendo metais e que são alcalinizados durante o tratamento.

À medida que a partícula coloidal manifesta sua carga primária, passa em seguida a atrair contra-íons, formando um campo eletrostático ao redor do núcleo da partícula e de sinal contrário ao da carga primária. Quanto mais próximo o contra-íon estiver da superfície da partícula, maior a força de atração. Assim, forma-se uma primeira camada de contra-íons que, na teoria da dupla camada de Stern, chama-se camada compacta. Os íons mais afastados são atraídos mais fracamente, e a camada que se inicia após o final da camada compacta e se estende até o meio neutro, onde a força de atração pela partícula é praticamente zero, chama-se camada difusa. É esta configuração que faz com que, quando se colocam duas partículas coloidais de mesmo sinal próximas entre si, ocorra a interação entre os campos eletrostáticos que se formam ao redor de cada uma, resultando em forças de repulsão que impedem a coagulação.

O que é potencial zeta?

Quando a partícula coloidal é submetida a uma diferença de potencial, ela migra para o polo de sinal contrário à sua carga primária. Os contra-íons que se encontram na camada compacta estão fortemente atraídos à partícula e são capazes de migrarem junto com ela. Mas os que estão na camada difusa, nem todos possuem esta capacidade. Pode-se imaginar um plano no interior da camada difusa que corresponde ao limite desta capacidade de acompanhamento da partícula, isto é, as cargas que estão até este plano são capazes de acompanhar a partícula e as que estão fora não. Este plano é chamado de plano de cisalhamento. O potencial máximo de repulsão eletrostática ocorre exatamente na superfície da partícula; é ele que tem que ser neutralizado para a desestabilização da partícula, mas é muito difícil de ser medido. O que pode ser medido é o potencial manifestado no plano de cisalhamento, que é o chamado potencial zeta, isto porque o potencial zeta corresponde ao potencial das cargas que estão dentro do

plano de cisalhamento e pode ser medido por eletroforese, uma vez que estas cargas migrarão com a partícula para o polo de sinal contrário. Certamente este potencial zeta é menor que o total, mas por poder ser medido mais facilmente, serve de referência para as intervenções nas estações de tratamento de água, como o estabelecimento das dosagens de coagulantes. O potencial zeta é dado por:

$$Z = 4\pi dq / D , \text{ onde:}$$

q= carga da partícula

d = espessura da zona de influência da carga da partícula

D = constante dielétrica do líquido

#### **2.4. Fator de "instabilidade" e esquema das partículas coloidais**

Favoravelmente ao processo de coagulação, atuam sobre as partículas coloidais as forças de Van der Waals. São interações moleculares que se manifestam como forças atrativas nos três estados físicos da matéria. Atuam em distâncias em que há pouca ou nenhuma sobreposição ou troca de elétrons e geralmente envolvem fracas energias. São de natureza elétrica. Em última instância, são devidas ao fato de a matéria ser composta de núcleos carregados positivamente envolvidos por elétrons carregados negativamente. Envolvem três tipos de interações: dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e interações de dispersão (moléculas polares e apolares). A molécula de água forma um dipolo e quando uma partícula coloidal se posiciona ao seu redor, ficará sempre do lado do polo de sinal contrário. Assim, de acordo com a lei de Coulomb da eletrostática, em que as forças desta natureza são inversamente proporcionais ao quadrado da distância, as forças de Van der Waals resultarão sempre em atração, uma vez que a distância entre as cargas de sinal contrário será sempre maior do que a distância entre as cargas de mesmo sinal. Desta forma, as forças de Van der Waals atuarão sempre favoravelmente em relação ao processo de coagulação; mas, infelizmente, se reduzem mais depressa com a distância do que as forças repulsivas, devendo-se trazer as partículas o mais próximo entre si quanto for possível, além de principalmente reduzir as forças de repulsão por algum mecanismo, para se vencer a barreira de energia naturalmente criada e para que seja possível a ocorrência da coagulação.

Com base nesses conceitos anteriores, pode-se ilustrar esquematicamente uma partícula coloidal da forma da figura 1 a seguir.

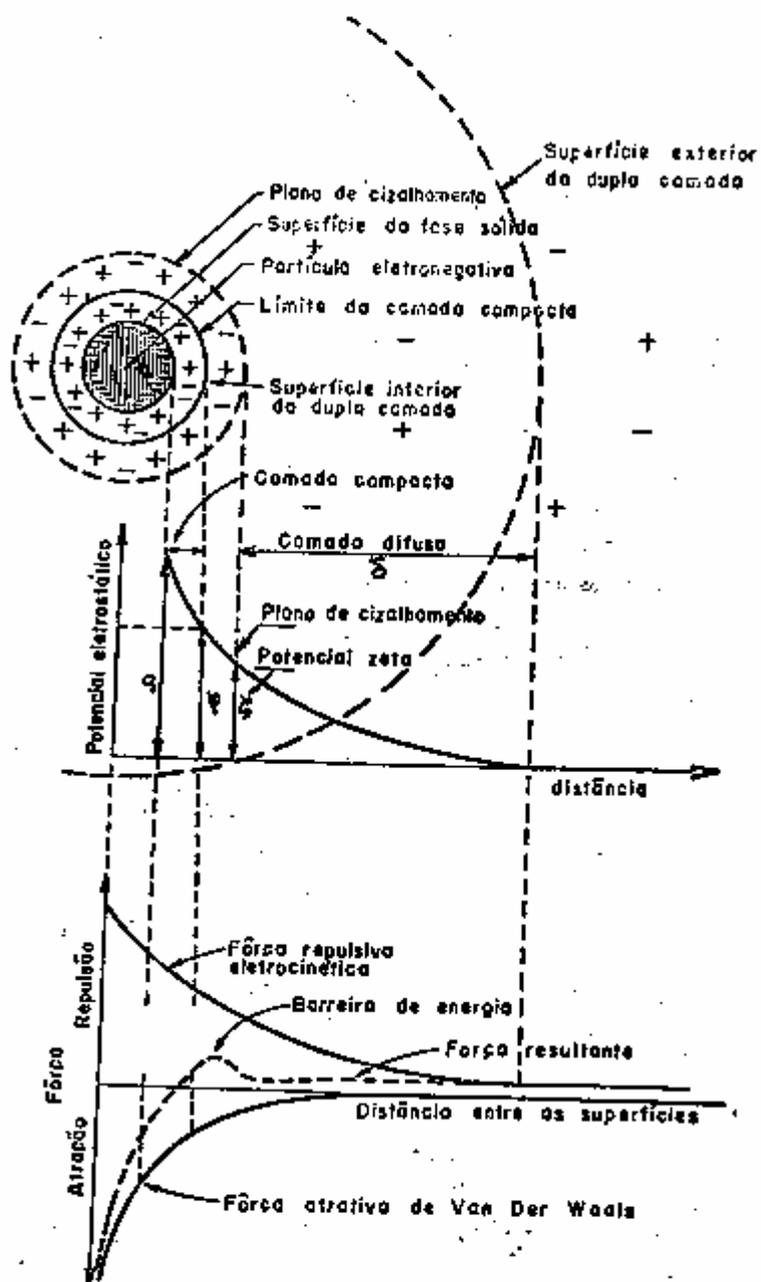


Figura 1: Esquema de uma partícula coloidal  
 Fonte: CAMPOS (2)

## 2.5 Mecanismos de coagulação

Na química como um todo, mecanismos de coagulação como a ebulição ou o congelamento podem ser aplicados. A ação do aquecimento sobre a dispersão coloidal hidrófoba não é atribuída à redução no potencial superficial e sim a uma modificação no grau de hidratação das partículas ou aumento na energia cinética, permitindo que as partículas ultrapassem a barreira energética que as separa. Mas é uma solução cara demais para as aplicações em saneamento ambiental, como o tratamento de grandes vazões de água para o abastecimento de uma cidade. Por outro lado, durante o processo de congelamento são formados cristais de água relativamente pura. Assim, os materiais de natureza coloidal ou cristalóide são forçados a uma condição mais concentrada. Dois efeitos que resultam em coagulação podem ocorrer: à medida que a suspensão coloidal torna-se mais concentrada, aumenta-se a oportunidade para um contato mais efetivo entre as partículas. Ao mesmo tempo, a concentração de eletrólitos aumenta, resultando em um decréscimo na espessura da camada difusa; mas também é inviável economicamente para as aplicações em saneamento.

A precipitação mútua é também um mecanismo de coagulação não utilizado em saneamento devido aos grandes volumes de água a serem tratados. Ocorre quando colóides de cargas opostas são misturados. Se forem adicionados em quantidades equivalentes em termos de cargas eletrostáticas, a coagulação ocorre quase que completamente. Os colóides carregados positivamente que resultam das adições de sais de alumínio ou ferro trivalentes podem, de certa forma, agir desta maneira e remover os colóides carregados negativamente.

### Mecanismos decorrentes da adição de eletrólitos

Nas estações de tratamento de água para abastecimento público e no tratamento de certos efluentes industriais por processo físico-químico à base de coagulação e floculação são usados sais simples como o cloreto férrico e o sulfato de alumínio, que são chamados de coagulantes e funcionam como eletrólitos. Os principais mecanismos de coagulação que decorrem da ação de eletrólitos são:

- 1 Compressão da camada dupla** das partículas coloidais: Se uma concentração elevada de um eletrólito é adicionada a uma dispersão coloidal, a concentração de íons em sua camada difusa aumentará e sua espessura, conseqüentemente, diminuirá. Isto resultará em uma diminuição mais acentuada da carga com a

distância à interface da partícula, resultando em um decréscimo ou, talvez, a eliminação da barreira de energia.

**2 Neutralização da carga:** De fato, um modo como os eletrólitos agem é a compressão da camada dupla. Uma concentração suficiente de íons monovalentes, tal qual os decorrentes da adição de NaCl, podem promover a coagulação dessa maneira. Contudo, foi notado que sais contendo íons bivalentes de carga oposta à da partícula coloidal possuem maiores poderes de coagulação. Os sais contendo íons trivalentes de carga oposta são ainda mais eficientes. Este conceito é decorrente da regra de Schulze-Hardy: “a precipitação de um colóide é afetada pela adição de eletrólitos contendo íons de carga oposta e o efeito aumenta significativamente com a carga do íon”. Aproximadamente, um íon bivalente é cerca de 20 a 30 vezes mais eficiente que um monovalente e um trivalente é cerca de 100 vezes mais eficiente que um bivalente. Na tabela 1 a seguir são apresentados os poderes relativos de coagulação de diversos eletrólitos:

**Tabela 1 : Poderes relativos de coagulação de alguns eletrólitos**

| ELETRÓLITO                                      | PODER RELATIVO DE COAGULAÇÃO |                    |
|---|------------------------------|--------------------|
|   | Colóides Positivos           | Colóides Negativos |
| NaCl  | 1                            | 1                  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | 30                           | 1                  |
| Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                 | 1000                         | 1                  |
| BaCl <sub>2</sub>                               | 1                            | 30                 |
| MgSO <sub>4</sub>                               | 30                           | 30                 |
| AlCl <sub>3</sub>                               | 1                            | 1000               |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 30                           | >1000              |
| FeCl <sub>3</sub>                               | 1                            | 1000               |
| Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 30                           | >1000              |

Obs: Valores aproximados e para soluções de concentrações iônicas equivalentes.

**Fonte: Sawyer & McCarty (3)**

Considera-se que os íons multivalentes e de carga oposta são capazes de penetrar na camada difusa da partícula coloidal e neutralizar, em parte, a carga primária. Os sais trivalentes de Fe<sup>+++</sup> e Al<sup>+++</sup> são os mais usados como coagulantes.

**3 Adsorção em um precipitado:** Quando uma quantidade suficiente de sal de um metal como alumínio e ferro são adicionados a uma solução, eles podem combinar-se com os hidróxidos disponíveis no meio formando precipitados de hidróxidos

metálicos, como os hidróxidos de alumínio, de ferro, etc., que se precipitam. Os hidróxidos metálicos são bastante solúveis e, neste caso, precipitam-se de forma polimerizada, formando moléculas de peso molecular elevado e ainda mais insolúveis. Ao se precipitarem estes complexos insolúveis polinucleares, que geralmente possuem carga positiva, adsorvem e neutralizam carga, ou simplesmente aprisionam partículas coloidais que se sedimentam conjuntamente. Este mecanismo, denominado floculação por varredura, é um dos mais atuantes em diversos casos de tratamento de águas naturais, superando até mesmo a neutralização de carga. A quantidade de hidróxidos metálicos positivamente carregados geralmente é maior que a necessária para reagir com as partículas coloidais negativas que tenham escapado da neutralização de carga pelos cátions metálicos trivalentes. O excesso de hidróxido metálico coloidal deve ser coagulado de alguma maneira. É aí que os ânions associados aos metais assumem importância. Esses íons, preferivelmente sulfato ou cloreto, comprimem a camada difusa do colóide e ajudam a completar a coagulação do sistema. O entrelaçamento do colóide original no sal metálico enquanto coagula e se sedimenta, serve para promover uma remoção adicional dos colóides. A adição de polieletrólitos isolados ou em conjunto com os eletrólitos metálicos pode aumentar a eficiência dos processos de coagulação e floculação.

- 4 Formação de pontes entre partículas:** Os polieletrólitos, polímeros naturais ou sintéticos de cadeia longa e carregados eletricamente, podem desestabilizar as partículas coloidais formando uma ponte entre um colóide e outro. Uma carga situada ao longo da cadeia do polímero pode aderir ou adsorver um colóide, enquanto que o restante da molécula se estenderá pela solução podendo adsorver outros colóides em outros pontos, removendo a ambos conjuntamente. Os polieletrólitos, além de cadeia longa possuem agrupamentos de cargas elétricas distribuídos de forma assimétrica ao longo da molécula. O saldo de carga poderá ser positivo (polieletrólitos catiônicos), negativo (polieletrólitos aniônicos) ou nulo (polieletrólitos não iônicos) mas, de qualquer forma, os colóides são removidos em pontos específicos de suas moléculas e a estrutura se sedimenta como um todo porque, devido ao longo comprimento da cadeia do polímero, partículas de mesmo sinal não se repelem significativamente pois podem ser mantidas em distâncias relativamente grandes.

## 2.6 Considerações a respeito da floculação

Coagulação e floculação não são sinônimos e sim fenômenos seqüenciais. Coagular significa desestabilizar a partícula coloidal, diminuir as barreiras eletrostáticas entre partículas pelos mecanismos anteriormente descritos. Nas estações de tratamento de água este processo ocorre logo no início em algum ponto onde se tenha gradiente de velocidade elevado que permita a rápida dispersão do coagulante empregado. Esta etapa do tratamento chama-se mistura rápida e normalmente não é necessária a construção de um tanque específico para este fim, utilizando-se pontos de estrangulamento no canal de chegada da água na estação, como a calha Parshall, dispositivo de medição de vazão onde ocorrem velocidades elevadas.

Uma vez que as partículas estejam desestabilizadas, a etapa seguinte é a formação dos flocos. Para isso é necessário que se introduza energia ao meio de forma adequada. Deficiência de energia provoca a formação de flocos com más características de sedimentação. Energia excessiva provoca a ruptura de flocos formados e o fornecimento adequado de energia provoca a formação de flocos grandes e densos contendo ramificações que promovem entrelaçamentos entre os flocos formando estruturas maiores e mais pesadas. Nas estações de tratamento de água a etapa de floculação é chamada de mistura lenta. Os floculadores hidráulicos são tanques com chicanas onde o grau de mistura é controlado pelo espaçamento entre elas produzindo perda de carga adequada. Nos floculadores mecânicos, os tanques são munidos de turbina sendo o grau de mistura comandado pela potência do motor.

O principal parâmetro de controle da energia para mistura é o chamado gradiente de velocidade, que está associado à variação da velocidade do escoamento, ponto a ponto, segundo uma direção perpendicular a ele. Expressando-se matematicamente,  $G = dv/dy$ , sendo  $v$  a velocidade e  $y$  o eixo perpendicular ao escoamento. A dimensão do gradiente de velocidade é  $1 / \text{tempo}$  e normalmente é expresso em  $s^{-1}$ .

Nos estudos de floculação, além do gradiente de velocidade, o tempo de mistura tem influência decisiva nos resultados. Por isso criou-se o número de Camp, o adimensional igual a  $Gxt$  cujos valores são utilizados na interpretação da adequação do grau de mistura a ser imposto no tanque de floculação.

Além da energia para a mistura, a floculação é influenciada pelas características físicas e químicas da água como o pH, a alcalinidade, a temperatura e a distribuição de partículas. Neste último caso, é importante a presença de partículas maiores, sólidos em suspensão, que atuem como núcleos para a formação de flocos grandes e densos.

## **2.7 Ensaio de floculação**

As condições de floculação a serem empregadas em uma estação de tratamento de água ou de efluentes industriais podem ser previstas em escala de laboratório utilizando-se equipamentos conhecidos como aparelhos de Jar Test, ou Teste de Jarros. Estes jarros possuem sistema de mistura e permitem a escolha do tipo de coagulante e dosagem ideal, pH de floculação, gradiente de velocidade e tempo de mistura, influência das adições de polieletrólitos, etc.. Após cada condição ensaiada, pode-se medir a qualidade da água tratada após a separação dos sólidos floculados, através de sedimentação ou filtração.

## **2.8 Principais coagulantes utilizados**

Conforme discutido, os coagulantes necessitam ter propriedades desejáveis como as capacidades de reagir com álcalis e produzir compostos floculentos e de produzir em solução cátions metálicos de grande poder de redução do potencial eletrostático manifestados pelas partículas coloidais. Além disso, precisam apresentar baixo custo e facilidade de obtenção, não podendo também trazer prejuízos para a saúde pública.

O sulfato de alumínio é um dos coagulantes mais empregados por apresentar baixo custo, ser fácil de transportar e por ser produzido em diversas regiões brasileiras. Em condições normais, sua aplicação é mais eficiente na faixa de pH de 5 a 8. O sulfato ferroso é indicado para o tratamento de águas com pH elevado, uma vez que a faixa ideal de pH para a sua aplicação é de 8,5 a 11. O sulfato férrico é recomendado para águas com cor elevada ou ácidas. A faixa de pH indicada para a sua aplicação vai de 5 a 11. O cloreto férrico é também bastante usado, atuando em uma faixa ampla de pH, que vai de 5 a 11. O sulfato ferroso clorado, também chamado de caparrosa clorada, atua a partir de valores de pH superiores a 4 e é obtido pela reação do

cloro com o sulfato férrico, de acordo com a equação:  $6\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{FeCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$

## Reações químicas – Estequiometria

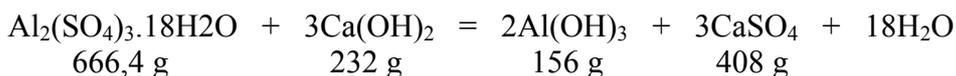
### a) Sulfato de Alumínio

#### a.1.) Com a alcalinidade natural das águas:



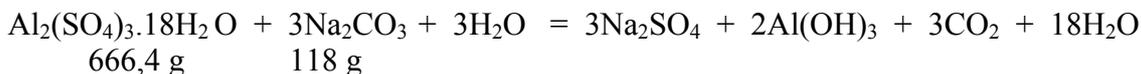
ou seja, 1 mg/L de sulfato de alumínio requer 0,45 mg/L de alcalinidade em  $\text{CaCO}_3$ , converte 0,45 mg/L de dureza temporária em dureza permanente e provoca a liberação de 0,4 mg/L de  $\text{CO}_2$ .

#### a.2.) Reação do sulfato de alumínio com a cal adicionada:



Cada mg/L de sulfato de alumínio requer 0,33 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (ou 0,25 mg/L  $\text{CaO}$ ), eleva a dureza permanente em 0,45 mg/L.

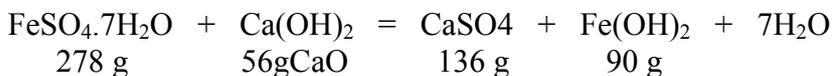
#### a.3.) Reação do sulfato de alumínio com a barrilha:



Portanto, 1 mg/L de sulfato de alumínio requer 0,48 g de barrilha.

### b.) Compostos de Ferro

#### b.1.) Reação do sulfato ferroso com a cal:



#### b.2.) Reação do cloreto férrico anidro com a alcalinidade:



#### b.3.) Reação do sulfato férrico anidro com a alcalinidade:



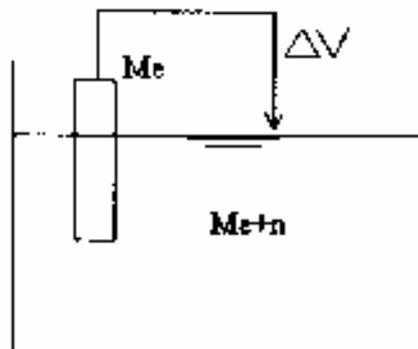
## 2.9 Questionário

1. O que é ponto isoelétrico de um sistema coloidal?
2. Quais os principais fatores de estabilidade de uma partícula coloidal na água?
3. Conceituar potencial zeta.
4. Qual a diferença entre coagulação e floculação?
5. Que mecanismos de coagulação ocorrem quando se aplica na água um eletrólito como o sulfato de alumínio?
6. Qual o papel dos polieletrólitos em um processo de floculação?
7. O que se entende por floculação por varredura?
8. Qual a importância da realização de ensaios de “Jar Test”?

## 3. Fundamentos de Eletroquímica

### 3.1 Conceito de potencial de eletrodo

Potencial de eletrodo é a diferença de potencial que se manifesta entre um metal e o meio, quando é imerso em uma solução aquosa contendo íons desse metal. O valor do potencial padrão depende da natureza do metal e da concentração de seus íons em solução.



Equação de Nernst:

$$E = E_0 - (RT/nF) \times \text{Log} (A_{\text{Me}^{+n}} / A_{\text{Me}})$$

E = Potencial padrão (Volts)

F = Constante de Faraday = 96.500 Coulomb

E = Potencial de eletrodo

E<sub>0</sub> = Potencial padrão do eletrodo

R = Constante dos gases = 8,314 Joule / °K . mol

T = Temperatura em °K

$n$  = Número de elétrons envolvidos no processo

$A_{Me}$  = Atividade do metal

$A_{Me^{+n}}$  = Atividade do íon metálico na solução

Conforme visto anteriormente, para soluções diluídas os valores de concentração ativa e molar são praticamente coincidentes. Para a temperatura de 25°C pode ser escrito:

$$E = E_0 - (0,0592 / n) \cdot \text{Log} [ Me^{+n} ]$$

Podem ser encontrados valores de  $E_0$  tabelados para grande número de reações de oxidação diferentes. Por definição, o potencial padrão do  $H_2$  a 1 atm é considerado igual a zero. Quando a concentração de íons metálicos na solução é igual a 1 M, o segundo termo da equação de Nernst é nulo e  $E = E_0$ . Na tabela 2 a seguir são apresentados valores de potencial padrão de oxidação:

**Tabela 2: Potenciais padrão de oxidação**

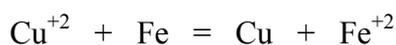
| Reação                    | Potencial Padrão ( V ) |
|---------------------------|------------------------|
| $Mg = Mg^{++} + 2e$       | + 2,370                |
| $Al = Al^{+++} + 3e$      | + 1,660                |
| $Zn = Zn^{++} + 2e$       | + 0,736                |
| $Fe = Fe^{+++} + 3e$      | + 0,440                |
| $Sn = Sn^{++} + 2e$       | + 0,136                |
| $Pb = Pb^{++} + 2e$       | + 0,126                |
| $H_2 = 2H^+ + 2e$         | 0,000                  |
| $Cu = Cu^{++} + 2e$       | - 0,337                |
| $Ag = Ag^+ + 2e$          | - 0,799                |
| $Hg = Hg^{++} + 2e$       | - 0,854                |
| $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$ | - 1,229                |
| $2Cl^- = Cl_2 + 2e$       | - 1,370                |

**Fonte: Agudo (1)**

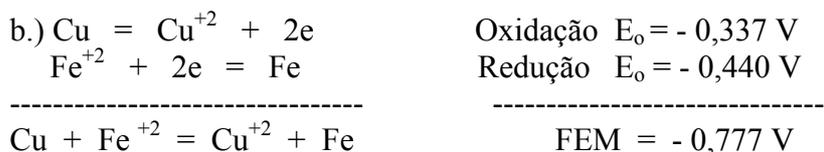
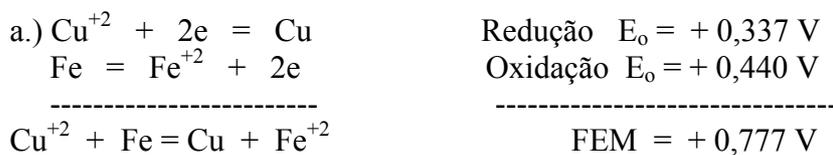
Quando dois eletrodos diferentes se combinam, forma-se uma pilha eletrolítica cuja força eletromotriz é dada por:

$$FEM = \text{Potencial do Anodo (oxidação)} - \text{Potencial do Catodo (redução)}$$

Exemplo 1: Quando combinamos um eletrodo padrão de cobre com outro de ferro, ocorre a seguinte reação:



Qual o sentido da reação espontânea?

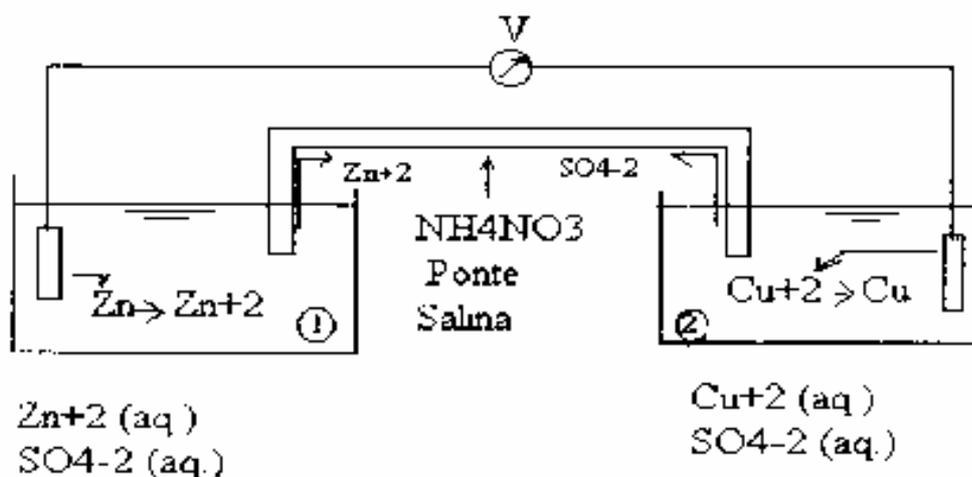


A reação espontânea é aquela que possui uma força eletromotriz positiva.

Exemplo 2: Qual o potencial de oxidação para a meia pilha  $\text{Pb} = \text{Pb}^{++} + 2\text{e}$ , quando a concentração de  $\text{Pb}^{++}$  for igual a 0,001 M? Dado  $E_o = +0,126 \text{ V}$ .

$$E = E_o - (0,0592 / 2) \cdot \text{Log}(0,001) \quad E = +0,215 \text{ V}$$

Exemplo 3: Qual o potencial desenvolvido por uma pilha eletrolítica formada com  $\text{Zn} / \text{Zn}^{++}$  (0,01 M) e  $\text{Cu} / \text{Cu}^{++}$  (0,1 M)? Qual será a reação produzida? Dados:  $E_o(\text{Zn}) = +0,763 \text{ V}$  e  $E_o(\text{Cu}) = -0,337 \text{ V}$



Eletrodo de Zinco:

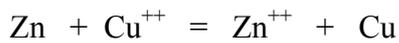
$$E = 0,763 - (0,0591 / 2) \cdot \text{Log } 10^{-2} = 0,822 \text{ V}$$

Eletrodo de Cobre:

$$E = -0,337 - (0,0591 / 2) \cdot \text{Log } 10^{-1} = -0,307 \text{ V}$$

Para que a FEM da pilha seja positiva, o zinco deverá sofrer oxidação e o cobre redução.

$$\text{FEM} = 0,8222 - (-0,307) = + 1,129 \text{ V}$$

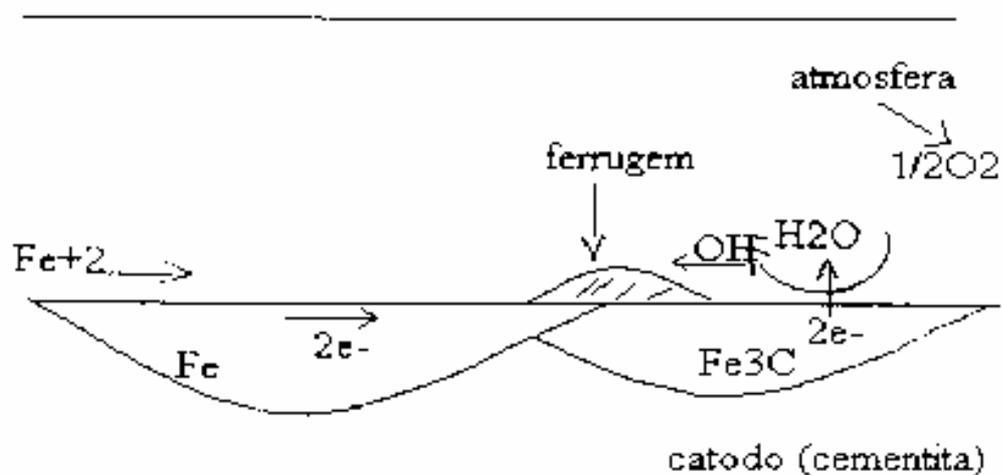


$$\text{FEM} = (\text{FEM})_0 - (0,059 / n) \cdot \text{Log} \{ \text{oxid.} / \{ \text{reduz.} \} \}$$

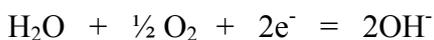
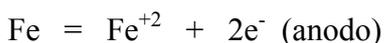
Caso se deseje que a reação ocorra no sentido contrário, deve-se aplicar uma diferença de potencial externa superior a 1,129 V, de maneira a neutralizar o potencial da pilha e inverter o sentido de funcionamento, constituindo uma célula eletrolítica.

### 3.2. Conceito de corrosão

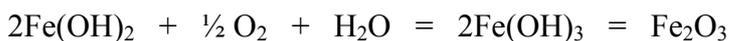
Define-se corrosão como sendo o resultado da ação química e física destrutiva do meio ambiente sobre os materiais, sobretudo peças metálicas, além de concreto plástico, borracha, etc. O material atacado constitui-se em um sistema que apresenta maior energia livre do que os produtos da reação, daí a espontaneidade. O fenômeno da corrosão acontece toda vez que se estabelece uma pilha com força eletromotriz positiva. O exemplo mais tradicional é o da formação da ferrugem:



Reações:



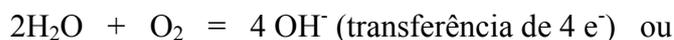
Ferrugem:



A corrosão pode ocorrer em diversas situações, tais como: contato de metais diferentes (diferença de potenciais padrão), ligas metálicas com composição diferente, um mesmo metal em contato com soluções de concentrações diferentes (pilhas de concentração), um mesmo metal em contato com soluções onde existem áreas com diferentes concentrações de oxigênio dissolvido (pilhas com aeração diferencial), ou em metais sujeitos a temperaturas diferentes.

Para os meios corrosivos aquosos mais comuns, os processos catódicos mais importantes são:

- a) Quando o meio está em equilíbrio com o ar atmosférico, o processo catódico mais comum é:

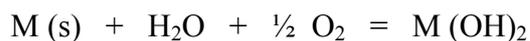


O potencial de eletrodo é dado por:

$$E = E_0 - (0,059 / 4) \cdot \text{Log} (p\text{O}_2 / [\text{H}^+]^4)$$

$$E = E_0 - 0,015 \text{ Log } p\text{O}_2 + 0,059 \text{ pH}$$

A reação de corrosão será:



- b) Quando o meio não contém ar ou oxigênio dissolvido, o processo catódico mais comum é representado por:

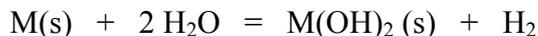


O potencial de eletrodo é dado por:

$$E = E_o - (0,059 / 2) \cdot \text{Log} [H^+] / \text{pH}_2$$

$$E = E_o - 0,03 \text{pH}_2 - 0,059 \cdot \text{Log} \{H^+\}$$

A reação de corrosão será:



Exemplo: Um reservatório de cobre contendo uma solução 0,2 M de CuSO<sub>4</sub> a pH 6,7, em equilíbrio com o ar atmosférico poderá ser corroído? Dado pO<sub>2</sub> = 0,2 atm.

$$E_{\text{catodo}} = -1,229 - 0,015 \cdot \text{Log} 0,2 + 0,059 \cdot 6,7 = -0,822 \text{ V}$$

$$E_{\text{anodo}} = -0,337 - 0,059 / 2 \cdot \text{Log} 0,2 = -0,316 \text{ V}$$

$$\text{FEM} = E_{\text{anodo}} - E_{\text{catodo}} = -0,316 - (-0,822) = +0,506 \text{ V}$$

Portanto, o reservatório poderá sofrer corrosão.

### Formas e meios de corrosão

Os processos de corrosão podem ser classificados quanto ao mecanismo eletrônico em corrosão química, em que há transferência direta de elétrons, corrosão eletroquímica, que é indireta a partir da geração de corrente elétrica por reações químicas heterogêneas que ocorrem geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo, e corrosão por eletrólise, onde o material estabelece ligação elétrica com o polo positivo de um gerador de corrente contínua. Quanto à natureza do agente físico concomitante, tem-se corrosão sob fricção, erosão, fadiga, cavitação, tensão, radiações, etc..

Os meios corrosivos mais comuns são a atmosfera, as águas naturais, água do mar, solo, produtos químicos, etc..A ação corrosiva da atmosfera é influenciada pela poeira, gases e umidade. A poeira pode influenciar de diferentes maneiras. Quando o material é não metálico, pode criar condições de aeração diferencial. Quando o material é higroscópico, isto é, retém umidade, favorece a corrosão. Caso seja de natureza metálica, óxidos, sulfatos, etc., podem formar pilhas de eletrodos diferentes. Alguns dos gases contaminantes da atmosfera possuem poder corrosivo. O mais importante é o dióxido de enxofre que pode ser oxidado a trióxido pelo oxigênio atmosférico, e que com a umidade forma ácido sulfúrico. Por esse motivo, em atmosferas secas os processos de corrosão são menos acentuados.

Dependendo das impurezas que as águas naturais contenham, os materiais metálicos que entram em contato com elas estão sujeitos à corrosão. Gases dissolvidos como  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ , etc., sais dissolvidos como o cloreto de sódio, bicarbonatos de cálcio e magnésio, cloreto de ferro, etc., matéria orgânica e microrganismos, são exemplos, e o efeito corrosivo é dependente do pH e da temperatura da água também. Dentre as águas naturais, a água do mar merece atenção especial, onde a elevada concentração de sais, que funcionam como um eletrólito forte, a torna um dos agentes corrosivos naturais mais enérgicos.

Com relação ao solo, existem algumas características relacionadas com a sua capacidade corrosiva. A porosidade, associada com a aeração, condutividade elétrica, sais dissolvidos, umidade, pH, e a presença de microrganismos são exemplos importantes. Como em geral o solo não é uniforme, é muito comum encontrar-se áreas com diferentes características em contato com o mesmo corpo metálico, possibilitando a formação de pilhas diferenciais. A corrosão devida ao solo é de grande importância, vista a grande quantidade de estruturas metálicas que permanecem enterradas como, por exemplo, as adutoras de água.

Quanto ao efeito observado no material, pode ou não ocorrer desgaste aparente. Quando o material apresenta desgaste aparente, este pode ser uniforme como, por exemplo, o enferrujamento à atmosfera; localizado, como por detrito sob o metal ou a corrosão galvânica; por “pitting”, que são pequenos alvéolos de largura e profundidade variáveis em diversos pontos da peça, e seletivo, onde a corrosão ocorre apenas em um dos metais da liga, como é o caso da zincificação do latão. Quando não há desgaste aparente do material, a corrosão ocorre de forma intergranular, produzindo hidrogênio atômico, tornando o material quebradiço e levando-o à fratura.

### **Potenciais de eletrodo irreversíveis**

No estudo da corrosão, em geral não se tem o caso de potenciais reversíveis e sim metais imersos em soluções de íons diferentes dele como, por exemplo, ferro metálico em contato com íons  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ , etc.. Os potenciais de oxidação obtidos nestes casos são chamados de potenciais de oxidação irreversíveis, e sobre eles não se aplica a equação de Nernst. Os valores dos potenciais irreversíveis são obtidos experimentalmente e são chamados potenciais de corrosão.

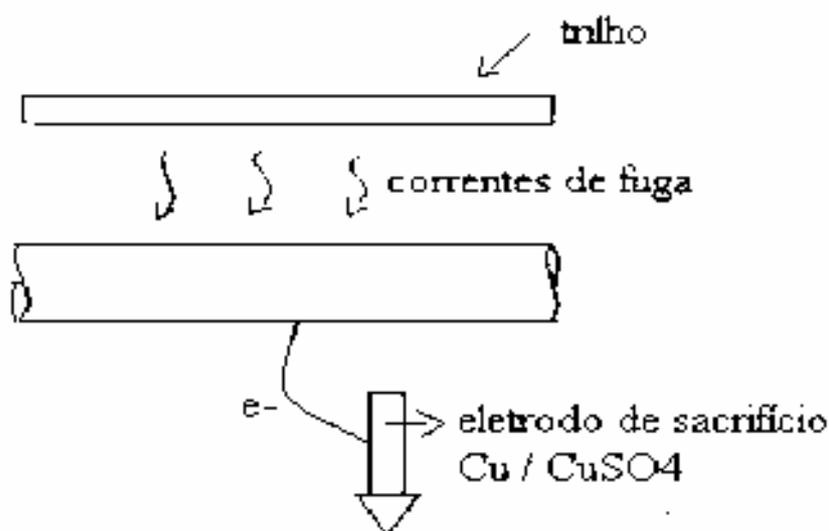
### 3.3. Proteção contra a corrosão

Os objetivos básicos da proteção contra a corrosão são diminuir a energia livre, fator termodinâmico como a proteção catódica, ou diminuir o fator cinético, que pode ser feito através de revestimentos. Na prática, objetiva-se aumentar a resistência do material metálico, diminuir a corrosividade do meio através de tratamento ou interpor uma barreira entre o material e o meio.

Proteger um sistema contra a corrosão significa evitar a formação de pilhas galvânicas ou, eventualmente, forçar a criação de uma pilha controlada que ataque apenas um eletrodo especial que é colocado no sistema com essa finalidade.

O primeiro mecanismo consiste em escolher os materiais metálicos que não formem pilhas, ou protegê-los superficialmente com material que impeça a corrosão, como é o caso de tintas, compostos betuminosos, epoxi, galvanização, cromeação, etc..

O segundo mecanismo consiste na proteção catódica, aplicável a todos os metais, na qual, para proteger estruturas de ferro, coloca-se um eletrodo de zinco ou de magnésio, para serem corroídos no lugar do ferro. A proteção catódica pode ser feita ligando a estrutura a ser protegida no polo negativo de um gerador de corrente contínua, que é a chamada proteção catódica imposta ou com corrente impressa, ou ligando a estrutura a um material metálico garantidamente anódico, que consiste na chamada proteção catódica galvânica ou com eletrodos de sacrifício.



### 3.4 Questionário

1. Explicar o que se entende por potencial de eletrodo.
2. Conceituar corrosão.
3. Explicar o mecanismo da formação da ferrugem.
4. Que substâncias podem ser encontradas na água, no ar e no solo e que tornam esses meios corrosivos?
5. Que principais grupos de medidas podem ser tomadas para a atenuação de processo corrosivo de determinado material?
6. Que tipo de proteção contra a corrosão pode ser dada a uma tubulação de ferro ao atravessar sob uma via ferroviária? Explicar.
7. Calcular a força eletro-motriz que se desenvolve ao se construir uma pilha com Sn / Sn<sup>++</sup> (0,05 M) e Cu / Cu<sup>++</sup> (0,2 M)?
8. A que valor de pH deve ser mantido um reservatório de cobre contendo solução 0,3 M de CuSO<sub>4</sub> em equilíbrio com o ar atmosférico para que não seja corroído?

### 4. Referências Bibliográficas

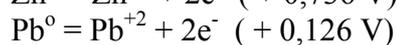
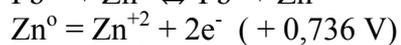
1. AGUDO, E.G., “Eletroquímica, Corrosão e Proteção”. Notas de aula da disciplina Fundamentos Químicos do Saneamento, Curso de Pós-Graduação em Saneamento Ambiental – Universidade Mackenzie. 1988.
2. CAMPOS, J.R., “Ensaio Sobre a Aplicação de Polieletrólitos na Floculação de Águas de Abastecimento”. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos – USP, 1972.
3. SAWYER, C.N. & McCARTY, P.L., “Chemistry for Environmental Engineers”. McGraw Hill Book Company, 3<sup>rd</sup> ed, 1982.
5. SCHUKIN, E.D., PERTSOV, A.V., “Química Coloidal”. Editorial Mir Moscú. Tradução de K. Steinberg, 1988.

**Questões de múltipla escolha – Aula 3**

1. O ponto isoelétrico de uma partícula coloidal:
  - a) É o valor de pH em que ela manifesta a menor quantidade de cargas elétricas
  - b) É a quantidade de cargas elétricas manifestada por uma partícula coloidal quando ela é inserida em um meio com pH=7,0
  - c) É o valor de pH em que a quantidade de cargas positivas de uma partícula coloidal se iguala à quantidade de cargas negativas
  - d) É o valor do pH do meio em que a partícula coloidal tem a sua carga elétrica primária invertida em termos de sinal, positiva ou negativa
  - e) n.d.a.
  
2. São fatores de estabilidade de uma partícula coloidal:
  - a) Carga elétrica e força de Van der Waals
  - b) Camada de solvatação e movimento browniano
  - c) Movimento browniano e força de Van der Waals
  - d) Carga elétrica e camada de solvatação
  - e) n.d.a.
  
3. Segundo a teoria da coagulação química, para a desestabilização de um colóide com carga primária negativa:
  - a) É preferível um sal com cátion trivalente positivo
  - b) É preferível um sal com cátion bivalente positivo
  - c) É preferível um sal com cátion monovalente positivo
  - d) Não há relação entre a valência do cátion e o resultado da coagulação
  - e) n.d.a.
  
4. Coagulação e floculação:
  - a) São sinônimos
  - b) São fenômenos de significados contrários
  - c) São fenômenos independentes entre si
  - d) São fenômenos seqüenciais
  - e) n.d.a.
  
5. Com relação ao fenômeno da floculação por varredura:
  - a) Decorre da adição de polieletrólito na água
  - b) Contribui apenas em casos raros de tratamento de água
  - c) Depende da presença de alcalinidade na água
  - d) É o único mecanismo que envolve a atuação do coagulante
  - e) n.d.a.
  
6. Quando se imerge um metal em uma solução aquosa contendo íons desse metal, ocorre:
  - a) A manifestação de uma diferença de potencial

- b) Corrosão do metal
- c) A alteração do estado de oxidação do metal em solução
- d) A precipitação dos íons metálicos da solução sobre o metal introduzido.
- e) n.d.a.

7. Quando combinamos um eletrodo padrão de chumbo e outro de zinco, ocorre a seguinte reação:



Qual o sentido da reação espontânea:

- a) da esquerda para a direita
- b) da direita para a esquerda
- c) a reação é espontânea nos dois sentidos
- d) a reação nunca ocorrerá espontaneamente
- e) n.d.a.

**QUADRO DE RESPOSTAS – AULA 3**

| Nº    | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| A     |     |     |     |     |     |     |     |
| B     |     |     |     |     |     |     |     |
| C     |     |     |     |     |     |     |     |
| D     |     |     |     |     |     |     |     |
| E     |     |     |     |     |     |     |     |
| Valor | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.0 |