

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CRÍSTOFER MELLO GERHARDT

UMA ALTERNATIVA DE SUBSTITUIÇÃO AO SULFATO DE ALUMÍNIO NO
TRATAMENTO DE ÁGUA POTÁVEL

Porto Alegre, 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CRÍSTOFER MELLO GERHARDT

UMA ALTERNATIVA DE SUBSTITUIÇÃO AO SULFATO DE ALUMÍNIO
NO TRATAMENTO DE ÁGUA POTÁVEL

Trabalho de conclusão apresentado junto à
atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do
Curso de Química Industrial Noturno como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Químico Industrial.

Prof.(a) Dr.(a) Tânia Mara Pizzolato

Orientadora

Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão

Coorientador

Porto Alegre, 2018

Dedico este trabalho em primeiro lugar a Deus e às pessoas mais importantes da minha vida e que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que foram importantes para que este momento acontecesse, desde o incentivo dos meus pais Claudiomar e Marisa, a minha irmã Críslei e ao cunhado Christian com a minha educação desde o ensino fundamental até a aprovação no vestibular da UFRGS; e que no decorrer da graduação sempre estiveram ao meu lado me apoiando em todas as dificuldades. Gostaria de agradecer à minha esposa Laís, que sempre esteve ao meu lado nas vitórias e nas derrotas, obrigado por me incentivar e me ajudar a acreditar que seria possível que este momento acontecesse.

Conciliar, durante toda a graduação, os estudos e o trabalho foi uma tarefa de dedicação e paciência, com muitos momentos de ausência da convivência familiar, dos amigos e do lazer, obrigado a todos por se fazerem compreensíveis e agradeço a Deus por sempre ter ao meu lado a minha esposa Laís e a minha família que sempre me apoiaram nos momentos difíceis.

Agradeço também aos meus orientadores, a prof. Dr (a) Tânia Mara Pizzolato e ao prof. Dr. Marcos Flôres Ferrão, por todos os ensinamentos, dedicação, tempo e paciência na realização deste projeto.

Agradeço também aos colegas da UFRGS do Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LQAA) e do Laboratório de Quimiometria e Instrumentação Analítica (LAQIA) por todos os ensinamentos e também pelos auxílios na realização da parte experimental deste trabalho.

Agradeço à CORSAN por disponibilizar a infraestrutura necessária para a realização do projeto; bem como também agradeço ao Dr. Renato Konrath, pela disponibilização do produto que foi testado nesta pesquisa e também por todos os ensinamentos, entusiasmo e por sempre estar disponível para sanar dúvidas durante o projeto.

Enfim agradeço a Deus por não me deixar desistir me concedendo saúde, força, ânimo e que alimentasse a minha esperança da vitória a cada dificuldade encontrada.

De coração: muito obrigado a todos!

“No que diz respeito ao empenho, ao compromisso, ao esforço, à dedicação, não existe meio termo. Ou você faz uma coisa bem-feita ou não faz.”

(Ayrton Senna)

RESUMO

A técnica de tratamento de água pelo método convencional é a mais utilizada desde o século XVIII. Geralmente a etapa da coagulação é realizada por sais de alumínio, sendo amplamente utilizado no tratamento da água, como agente coagulante, o sulfato de alumínio. Em especial o sulfato de alumínio é o coagulante mais utilizado até a atualidade nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) do Brasil e em diversos países do mundo. Ao decorrer dos anos, pouco se avançou em termos de conscientização ambiental, em geral até hoje o lodo gerado na etapa de coagulação do tratamento de água é disposto nos corpos d'água como destino final do resíduo. Outra preocupação das grandes cidades que possuem abastecimento público de água mediante ETA é a comum presença de residual de alumínio na água tratada. O residual de alumínio tem sido objeto de estudos científicos, pois pode estar ligado a diversas doenças neuro degenerativas. Portanto, a ingestão de água contendo alumínio mesmo a níveis legislados pode apresentar danos à saúde, devendo ser tomada medida preventiva para a minimização dos teores de alumínio no final do tratamento de água convencional realizado em ETA. É importante a busca por coagulantes naturais que possam ser utilizados no tratamento de água. Estes coagulantes apresentam vantagens em relação aos coagulantes químicos por serem biodegradáveis e não-tóxicos, e ainda produzirem lodo em menor quantidade e com menores teores de metais. Dentre os principais coagulantes naturais citados na literatura estudaremos o tanino extraído da acácia negra (*Acácia Mearsii*). Portanto o presente trabalho tem o objetivo de realizar uma comparação entre o sulfato de alumínio e o tanino através de “*jar-test*” utilizando um planejamento experimental Doehlert, variando como parâmetros as concentrações dos agentes coagulantes estudados e o pH, avaliando os efeitos dos parâmetros sobre as análises de turbidez, matéria orgânica e alumínio residual da água tratada nos experimentos com gráficos de probabilidade normal de efeitos padronizados (t-student) \times valor nominal esperado, e também através de um modelo matemático que foi utilizado para obter gráficos de superfície resposta e curvas de contorno. Também foi realizada uma análise de custos, na qual foi verificado um aumento de 37% no custo total do tratamento de água utilizando o tanino em comparação ao sulfato de alumínio. As vantagens na utilização do tanino são obter menor volume de lodo sendo isento de contaminantes de metais e ser biodegradável, além de não deixar residual de alumínio na água tratada.

Palavras-chave: tratamento de água, coagulação, tanino, sulfato de alumínio, Doehlert.

ABSTRACT

The technique of water treatment by conventional method is the most used since the 18th century. Usually the coagulation step is carried out by aluminum salts, being widely used for the treatment of water, as agent coagulant, the aluminum sulphate. In particular, the aluminum sulphate is the most commonly used coagulant until today in the Water Treatment Plants of Brazil and in various countries around the world. Over these years, there has been little progress in terms of environmental awareness, in general until today the sludge generated in the step of coagulation of water treatment is disposed in water bodies as the final destination of the residue. Another concern of large cities that have public water supply by ETA is the common presence of residual of aluminum in treated water. The aluminum residue has been the object of scientific studies, because it can be connected to several neurodegenerative diseases. Therefore, the ingestion of water containing aluminum even at legislated levels, can present harm to health, and preventive measures should be taken for the minimization of aluminum levels at the end of the conventional water treatment carried out in ETA. It is important to search for natural coagulants that can be used to treat water. These coagulants have advantages over chemical coagulants because they are biodegradable and non-toxic, and still produce sludge in smaller quantities and with lower levels of metal. Among the main natural coagulants cited in the literature we will study the tannin extracted from black wattle (*Acacia Mearsii*). Therefore, the objective of the present study is to conduct a comparison between the aluminum sulfate and the tannin through “jar-test” using a Doehlert experimental planning, ranging as parameters the concentrations of coagulating agents studied and the pH, evaluating the effects of the parameters on the analysis of turbidity, organic matter and residual aluminum of treated water in experiments with graphs of normal probability of standardized effects (t-test) \times expected nominal value, and also through a mathematical model used to obtain graphs of response surface and contour curves. A cost analysis was also performed, in which a increase of 37% in total cost of treatment of water was verified using the tannin in comparison to aluminum sulphate. The advantages in the use of tannin are to obtain lower volume of silt free of contaminants of metals and to be biodegradable, besides not leaving aluminum residual in the treated water.

Keywords: treatment, coagulation, tannin, aluminum sulphate, Doehlert.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico da distribuição do percentual da água doce disponível na terra.....	16
Figura 2 - Exemplo de substituição isomórfica.....	18
Figura 3 - Representação do polímero de hidróxido de alumínio que neutraliza os coloides e forma um floco denso que precipita.....	19
Figura 4 - Caminho para a coagulação por varredura utilizando sulfato de alumínio.....	21
Figura 5 - Representação esquemática da desestabilização de coloides pela ação de polímeros.....	22
Figura 6 - Diagrama de equilíbrio heterogêneo do hidróxido de alumínio.....	24
Figura 7 - Etapas gerais de processamento na preparação de coagulantes naturais à base de plantas.....	28
Figura 8 - Representação da estrutura de tanino condensado na forma básica em solução aquosa.....	29
Figura 9 - Reação de obtenção do polímero orgânico catiônico via reação de Mannich.....	31
Figura 10 - Quantificação de cloro residual livre utilizando o tanino como coagulante.....	32
Figura 11 - Quantificação de THM utilizando o tanino como coagulante.....	33
Figura 12 - Desempenho do tanino Tanfloc frente ao PAC em termos de redução de turbidez.....	34
Figura 13 - Comparação de coagulantes × % de redução de turbidez.....	35
Figura 14 - Concentração de tanino na água tratada.....	36
Figura 15 - Planejamento experimental Doehlert.....	38
Figura 16 - Gráfico de probabilidade normal para a turbidez, no planejamento experimental Doehlert com sulfato de alumínio.....	43
Figura 17 - Gráfico de probabilidade normal para a turbidez, no planejamento experimental Doehlert com tanino.....	44
Figura 18 - Gráficos de superfície resposta para a turbidez, quando variamos a concentração do coagulante. No Gráfico (A) temos a coagulação com sulfato de alumínio e no gráfico (B) coagulação com tanino.....	46
Figura 19 - Gráfico de probabilidade normal para a matéria orgânica, no planejamento experimental Doehlert com sulfato de alumínio.....	47
Figura 20 - Gráfico de probabilidade normal para a matéria orgânica, no planejamento Doehlert com tanino.....	48
Figura 21 - Gráfico de superfície resposta para a matéria orgânica, quando variamos a concentração do coagulante e o pH. No Gráfico (A) temos a coagulação com sulfato de alumínio e no gráfico (B) a coagulação com tanino.....	50
Figura 22 - Gráfico de probabilidade normal para o alumínio residual, no planejamento experimental Doehlert com sulfato de alumínio.....	51
Figura 23 - Gráfico de superfície resposta para o alumínio residual, quando variamos a concentração do coagulante sulfato de alumínio e o pH.....	52
Figura 24 - Variação da concentração de alumínio residual em Absorbância ao longo do intervalo de tempo.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura química dos taninos.	30
Tabela 2 - Características da água bruta utilizada nos experimentos.	40
Tabela 3 - Planejamento experimental Doehlert para experimentos realizados com sulfato de alumínio e tanino.	41
Tabela 4 - Resultados dos experimentos realizados com o coagulante sulfato de alumínio. ...	41
Tabela 5 - Resultados dos experimentos realizados com o coagulante tanino.	42
Tabela 6 – Resultados em absorvância do teste de estabilidade na análise de alumínio residual.	53
Tabela 7 - Tabela de comparação entre os coagulantes sulfato de alumínio e Acquapol C1...	54
Tabela 8 - Custo dos produtos químicos utilizados na etapa de clarificação por metro cúbico de água tratada para a ETA de Arroio dos Ratos.	55
Tabela 9 - Custo dos produtos químicos utilizados na etapa de clarificação em um dia de produção de água tratada para a ETA de Arroio dos Ratos.	55

LISTA DE SIGLAS

ETA – Estação de Tratamento de Água

PAC – do inglês *Poly Aluminum Chloride*

ANA - Agência Nacional da Água

COT – Carbono Orgânico Total

MON – Matéria orgânica natural

PZ – Potencial Zeta

CORSAN – Companhia Rio Grandense de Saneamento

ETE – Estação de Tratamento de Efluente

DEA – Dietanolamina

THM – Trihalometanos

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DBO₅ - Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

MO – Matéria Orgânica

DMAE – Departamento Municipal de Água e Esgoto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 CONTEXTO HISTÓRICO E DISPONIBILIDADE HÍDRICA BRASILEIRA.....	16
3.2 CLARIFICAÇÃO E COAGULAÇÃO	17
3.3 MECANISMOS DE COAGULAÇÃO	19
3.3.1 A dupla camada elétrica	20
3.3.2 Adsorção-neutralização	20
3.3.3 Varredura	21
3.3.4 Formação de pontes (“interparticle bridging”).....	22
3.4 COAGULANTES UTILIZADOS NAS ETAs	22
3.4.1 Sulfato de alumínio	23
3.4.2 A problemática do alumínio residual na água de abastecimento público.....	25
3.5 COAGULANTES NATURAIS	26
3.5.1 Tanino.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	37
4.2 EQUIPAMENTOS	37
4.3 AMOSTRAGEM.....	37
4.4 MÉTODOS.....	38
4.4.1 Planejamento Doehlert	38
4.4.2 Testes gerais.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA.....	40
5.2 PLANEJAMENTO DOEHLERT	40
5.3 ANÁLISE DE ALUMÍNIO RESIDUAL E TESTE DE ESTABILIDADE	52
6. ANÁLISE DE CUSTOS E IMPACTO AMBIENTAL	54
6.1 COMPARAÇÃO ENTRE O COAGULANTE SULFATO DE ALUMÍNIO E TANINO	54
6.2 IMPACTO AMBIENTAL.....	55
7. CONCLUSÃO	56

8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	58
REFERÊNCIAS.....	59
APÊNDICE A – OUTROS COAGULANTES UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA	62
APÊNDICE B – COAGULANTES UTILIZADOS COMO AUXILIARES DE COAGULAÇÃO.....	69
APÊNDICE C – OUTROS COAGULANTES NATURAIS UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA.....	71
APÊNDICE D – GRÁFICOS DE CURVAS DE CONTORNO	74
APÊNDICE E – METODOLOGIAS UTILIZADAS NA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	77

1. INTRODUÇÃO

A água potável é um produto de grande importância para todos os seres vivos. A água contém inúmeros nutrientes e substâncias indispensáveis para a manutenção e preservação da vida. As águas naturais contêm grande parte das substâncias absorvidas pelo organismo, sendo, portanto, uma fonte essencial ao desenvolvimento do ser humano.

No final do século XVIII, após a revolução industrial e a explosão demográfica, acabou acarretando na poluição dos mananciais em uma época em que ainda não se havia preocupação com o meio ambiente e preservação dos mananciais de água potável. Entre 1846 e 1862 uma epidemia de cólera matou 180 mil pessoas na Europa, tendo sido comprovada a sua origem na água, em Londres. A partir de então começaram a surgir as primeiras tecnologias de tratamento de água para abastecimento público.

A técnica mais utilizada no tratamento de água é basicamente a mesma desde o século XVIII, sendo as principais diferenças devidas a atualizações na legislação sanitária e ambiental, que tem por objetivo melhorar a qualidade da água consumida pela população.

O princípio desta técnica é denominada como tratamento convencional e consiste em desestabilizar partículas de poluentes e de uma variedade de impurezas, destacando-se as partículas coloidais, substâncias húmicas e organismos em geral. Estas substâncias estão em suspensão e apresentam carga superficial negativa, assim para que possam ser removidas é preciso alterar algumas características da água e das impurezas através das etapas de coagulação e floculação, permitindo a formação de agregados que possam ser então removidos por decantação.

A etapa da coagulação é realizada geralmente por sais de alumínio, sendo amplamente utilizado no tratamento da água como coagulante, na forma de sulfato de alumínio e Policloreto de Alumínio (PAC). Em especial o sulfato de alumínio que vem sendo utilizado desde o século XVIII até a atualidade nas ETAs do Brasil e em diversos países do mundo. Ao decorrer destes anos pouco se avançou em termos de conscientização ambiental, até hoje os resíduos gerados no tratamento de água são dispostos nos corpos d'água como destino final de resíduos. Outra preocupação das grandes cidades que possuem abastecimento público de água mediante ETA é a comum presença de residual de alumínio na água tratada. De acordo com a legislação Brasileira vigente que estabelece o limite máximo permitido de alumínio residual na água potável que é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$.

O residual de alumínio tem sido objeto de inúmeros estudos científicos, pois pode estar ligado a diversas doenças neuro degenerativas. O alumínio é frequentemente associado à doença de Alzheimer, no entanto, não sendo, ainda possível referir-se como elemento de causa

principal da doença. A ingestão de água contendo alumínio mesmo a níveis legislados pode apresentar danos à saúde, devendo ser tomada medida preventiva para a minimização dos teores de alumínio no final do tratamento de água convencional realizado em ETA.

Portanto, se faz importante a busca por coagulantes naturais que possam ser utilizados de forma individual ou juntamente com outros coagulantes tradicionais, agindo de modo a auxiliar no tratamento de água. Os coagulantes naturais apresentam vantagens em relação aos coagulantes químicos por serem biodegradáveis e não-tóxicos, e ainda produzirem lodo em menor quantidade e com menores teores de metais. Dentre os principais coagulantes naturais estudados podemos citar: tanino vegetal extraído da acácia negra (*Acácia Mearsii*), amido modificado, acácia branca (*Moringa Oleífera*) e o extrato de cactos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o processo de clarificação de água bruta em ETA utilizando diferentes coagulantes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Caracterizar os principais constituintes da água bruta: como: matéria orgânica, pH, turbidez, ferro, manganês, cor, alcalinidade e dureza.

b) Testar em *jar-test* e comparar a eficiência de diferentes agentes coagulantes comumente utilizados na etapa de coagulação no tratamento de água potável em ETA. Tais como: sulfato de alumínio e tanino.

c) Realizar análise da água tratada, a fim de determinar turbidez, matéria orgânica, alumínio residual e carbono orgânico total (COT).

d) Realizar avaliação de viabilidade econômica da utilização do tanino no tratamento de água potável e compara-lo ao sulfato de alumínio.

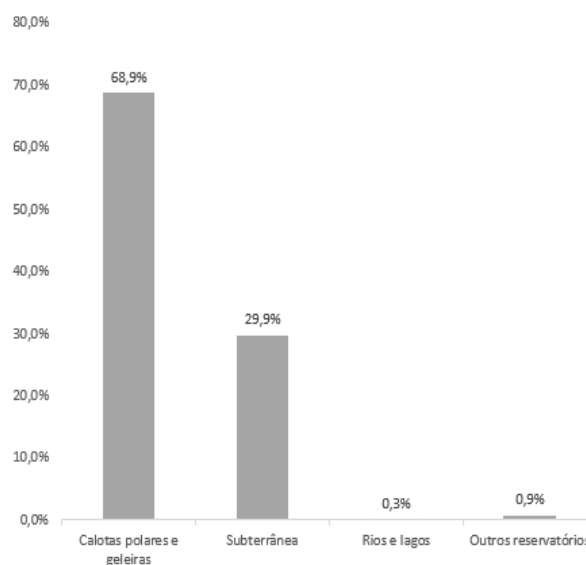
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica versará sobre o estado da arte das principais tecnologias empregadas no tratamento de água no Brasil, bem como os principais parâmetros de qualidade da água exigidos de acordo com a legislação Brasileira vigente, bem como uma discussão sobre os principais agentes coagulantes que foram avaliados no presente trabalho.

3.1 CONTEXTO HISTÓRICO E DISPONIBILIDADE HÍDRICA BRASILEIRA

A água ocupa aproximadamente 75% da superfície terrestre e é a substância mais abundante na matéria viva: no homem mais de 60% do seu peso é constituído por água e em alguns animais pode chegar a 98%. Portanto a água é fundamental para a manutenção da vida sendo que no planeta terra temos $1,36.10^{18}$ m³ de água distribuindo-se em 97% como água salgada, e os restantes 3% como água doce. No entanto, a parcela mais significativa de água doce está nas calotas polares, sendo inaproveitável, para abastecimento pela maior parte da população mundial, conforme é mostrado na Figura 1 (LIBÂNIO, 2016; SPERLING, 1996).

Figura 1 - Gráfico da distribuição do percentual da água doce disponível na terra.



Fonte: adaptado de (LIBÂNIO, 2016).

Os 0,3% correspondentes aos rios e lagos constituem a principal alternativa de abastecimento das cidades, porém também são o principal destino de lançamentos de esgotos industriais e domésticos. Em vista disso deve-se a grande importância de se preservar os

recursos hídricos e evitar a contaminação da pequena fração de água disponível (rios e lagos) (LIBÂNIO, 2016; SPERLING, 1996).

Dentre as principais utilizações da água são associadas ao tratamento de água o abastecimento doméstico e industrial, em vista da qualidade da água exigida para estas finalidades (SPERLING, 1996). De acordo com a Agência Nacional da Água (ANA) no Brasil 27% da água disponível é utilizada para abastecimento doméstico, 18% industrial, 3% doméstico rural, 6% pecuária e 46% para irrigação (AGENCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2007).

O Brasil é um país de várias realidades quanto a disponibilidade da água contendo regiões abundantes em água e outras com escassez. Um agravante é que muitos mananciais são impactados pelos lançamentos dos despejos domésticos e industriais, principalmente, pelo crescimento exacerbado das grandes cidades gerando degradação da qualidade da água, destacando-se nesta situação as regiões sul e sudeste (CORAL; BERGAMASCO; BASSETTI, 2009; LIBÂNIO, 2016). Embora o Brasil seja um país com disponibilidade hídrica privilegiada a desigualdade da mesma vinculada com a poluição dos mananciais e o mau uso por parte da população tende a progressivamente tornar mais conflituosa a prioridade de uso dos recursos hídricos (LIBÂNIO, 2016). Toda via que atualmente, a água doce de qualidade está escassa e cada vez mais possuindo um valor econômico mais elevado (CORAL; BERGAMASCO; BASSETTI, 2009).

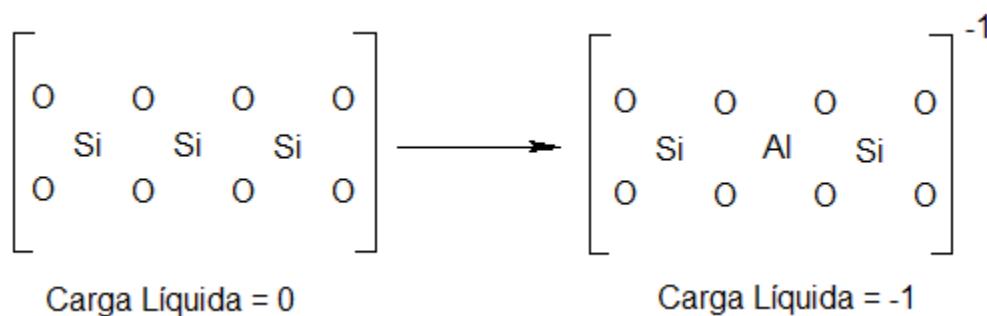
3.2 CLARIFICAÇÃO E COAGULAÇÃO

A clarificação é composta por 4 etapas, (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) (FILHO, 1987). A coagulação é responsável principalmente pela remoção da turbidez e matéria orgânica natural (MON) (JIAO et al., 2017), que pode funcionar como precursora na formação de subprodutos indesejáveis da desinfecção (HELLER, LÉO; PÁDUA, 2016). A água bruta pode conter uma grande variedade de impurezas e microrganismos que conferem à água cor, sabor, odor e turbidez. Em geral as impurezas são argilas, substâncias húmicas e partículas coloidais. Estas impurezas apresentam carga superficial negativa e para serem removidas é preciso que haja desestabilização das partículas coloidais suspensas por meio de reações químicas de coagulação e ações físicas de separação sólido-líquido (sedimentação e filtração). A coagulação depende das impurezas e características da água bruta que podem ser determinadas pelos parâmetros de cor, turbidez, pH, temperatura, condutividade, potencial Zeta (PZ), dureza, etc (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005; FILHO, 1987; LIBÂNIO, 2016; ZARCHI; FRIEDLER; REBHUN, 2013).

No processo de coagulação dois fatores são muito importantes: a dosagem de coagulante e o pH. A dosagem ideal reduz a quantidade de coagulante usado no tratamento de água (WEI et al., 2015) e o pH ideal minimiza, por exemplo no tratamento com sais de alumínio, a quantidade de alumínio residual. Quando se utiliza o sulfato de alumínio o pH ótimo geralmente é entre 5 e 6; com coagulantes férricos fica na faixa de 4 a 5 (FILHO, 1987). Quando a coagulação é realizada com água natural onde a alcalinidade é baixa, portanto são utilizados produtos como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO e NaOH para o ajuste do pH ótimo de coagulação.

Nos sistemas coloidais, a origem das cargas negativas pode ocorrer de diferentes formas (substituição isomórfica, adsorção superficial e funcionalização superficial). Na substituição isomórfica (Figura 2) ocorre um defeito na rede de cristais da matéria em suspensão, sendo principalmente nas argilas formadas por silicatos de alumínio (FILHO, 1987). Devido a isso, ocorre o aparecimento de carga superficial negativa associada as imperfeições na estrutura da partícula ou associada a substituição do átomo de silício por um átomo trivalente (alumínio) ou átomos bivalentes (ferro ou magnésio) na estrutura octaédrica, resultando na carga superficial negativa. A magnitude da carga resultante independe das características da fase aquosa, após a formação do cristal (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005; LIBÂNIO, 2016).

Figura 2 - Exemplo de substituição isomórfica.



Fonte: adaptado de (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005).

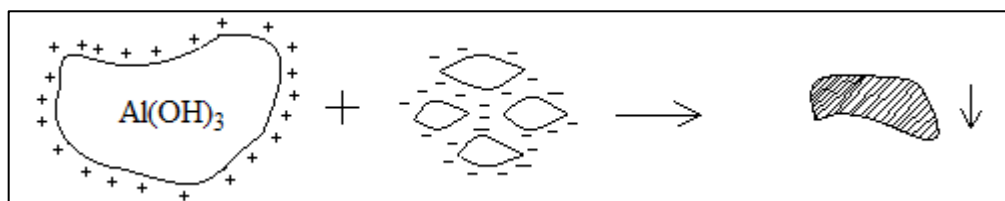
O segundo fenômeno refere-se ao fato de grupos funcionais de substâncias orgânicas que contém grupos amina, carboxílico e hidroxila presente na superfície das partículas, se dissociarem na água e dependendo do pH da água produzirem carga elétrica negativa. Substâncias orgânicas que contém grupos amina e carboxílico se apresentam-se negativos para valores acima de pH 4 e a matéria orgânica para valores de pH acima de 6 a 7 (FILHO, 1987).

3.3 MECANISMOS DE COAGULAÇÃO

O processo de clarificação da água é realizado pela neutralização de cargas negativas que se apresentam em suspensão na água bruta. A maioria dos coloides apresenta carga superficial negativa, porém a suspensão aquosa é eletricamente neutra devido a atração de íons positivos (exemplo: Na^+ , Ca^{2+} , K^+). Assim a superfície da partícula é negativa, portanto atraindo íons positivos que se acumulam na região de interface sólido-líquido e assim ocorre um balanço com íons de carga contrária (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005; FILHO, 1987).

Quando se adicionam os coagulantes a base de sais de alumínio ou de ferro na água ocorre a dispersão do coagulante, e são originadas espécies hidrolisadas que reagem quimicamente com as impurezas e com a alcalinidade para formar respectivamente os polímeros $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Os hidróxidos formados possuem carga superficial positiva. Então estes polímeros neutralizam as cargas negativas dos coloides que estão em suspensão na água, formando um floco denso que precipita deixando a água livre de partículas em suspensão, conforme é representado na Figura 3 (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005; FILHO, 1987; HELLER, LÉO; PÁDUA, 2016).

Figura 3 - Representação do polímero de hidróxido de alumínio que neutraliza os coloides e forma um floco denso que precipita.



Fonte. Adaptado de (FILHO, 1987).

Estes íons se aproximam da superfície dos coloides formando uma camada de íons positivo e negativo, denominada camada compacta ou camada de Stern. Esta camada é decorrente de forças de atração e repulsão eletrostática e de Van Der Waals. Ao redor da camada compacta ocorre a formação de uma segunda camada, a chamada camada difusa, onde a concentração de íons é menor.

A concentração de íons diminui ao redor da partícula, assim potenciais elétricos podem ser criados. O potencial de Nernst é um potencial elétrico criado pela presença do colóide na água e que está situado na interface entre as camadas compacta e difusa, diminuindo

linearmente com a distância a partir da superfície da partícula, sem seguida diminuindo exponencialmente e sendo chamado de PZ. Este potencial fornece o grau de estabilidade de um sistema coloidal. O conceito de coagulação faz referência a desestabilização energética, ou seja, quando a força iônica é pequena a energia resultante é de repulsão e atinge um valor máximo, sendo chamado de barreira energética, já quando a força iônica é grande, a energia resultante é mínima, sendo a barreira energética próximo a zero, ocorrendo a aproximação das partículas sem haver repulsão (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005; LIBÂNIO, 2016).

A formação dos flocos depende do tipo e da dosagem de coagulante, concentração, características das partículas e do cisalhamento na unidade de floculação. Para os coagulantes hidrolizantes a remoção de partículas coloidais se dá principalmente pelos métodos de varredura e neutralização de carga. Sob diferentes condições, é predominante a combinação de diferentes mecanismos de coagulação e o pH é o principal fator que afeta o mecanismo de coagulação (JIAO et al., 2017). Toda via, o processo de coagulação é explicado por quatro mecanismos diferentes. compressão da dupla camada elétrica, adsorção-neutralização, varredura e formação de pontes (interparticle bridging).

3.3.1 A dupla camada elétrica

O mecanismo de coagulação ocasiona a desestabilização das partículas coloidais através da adição de íons de carga contrária à das partículas coloidais. Sais como cloreto de sódio, não tem características de hidrólise e de adsorção (eletrólito indiferente), como ocorre com os sais de alumínio e ferro. O coloide é desestabilizado por um eletrólito indiferente por interação eletrostática: íons de carga contrária são atraídos e os de mesma carga são repelidos pelos coloides. Quanto maior a carga do íon positivo menor a quantidade necessária para ocorrer a coagulação (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005; LIBÂNIO, 2016).

3.3.2 Adsorção-neutralização

Ocorre após a dispersão do coagulante na água. Dependendo do pH do meio os coloides são desestabilizados quando espécies hidrolizadas de carga positiva adsorvem na superfície das partículas reduzindo ou eliminando a repulsão eletrostática entre as partículas coloidais (LIBÂNIO, 2016; ZHANG et al., 2017). A otimização da dosagem de coagulante é importante quando a coagulação ocorre pelo processo de neutralização de carga porque o

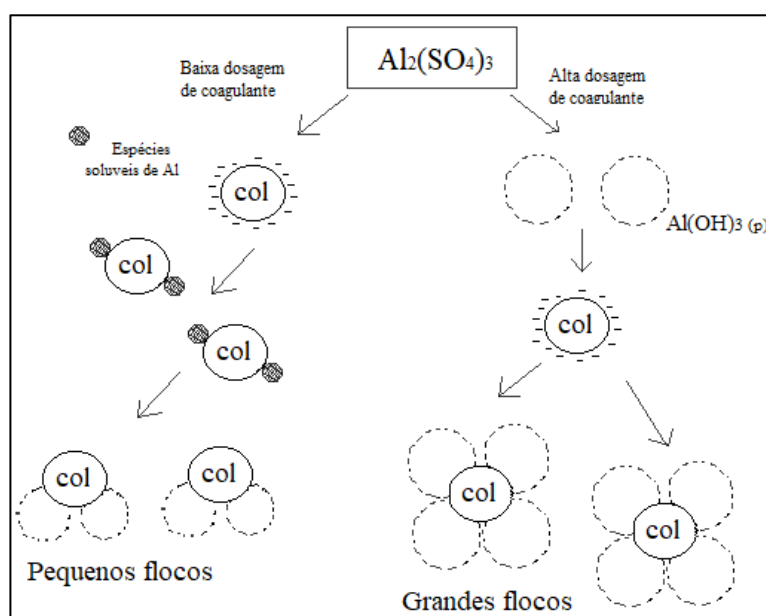
intervalo de dosagem ótima é estreito e ocorre em concentrações baixas de coagulante (LIBÂNIO, 2016; WEI et al., 2015).

Quando temos alta quantidade de argila na água bruta eleva-se o número de colóides com carga negativa, assim é necessária maior dosagem de coagulante para realizar a neutralização de cargas, sendo este o principal mecanismo para a remoção de partículas em pH baixo (JIAO et al., 2017). Para o processo de coagulação ser eficaz, por exemplo, com sais alumínio ou ferro é importante o controle de pH geralmente entre 4,5 e 6,5, pois os produtos de hidrólise destes sais são os principais agentes de coagulação (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005; LIBÂNIO, 2016).

3.3.3 Varredura

Nas estações de tratamento de água convencionais com floculação e sedimentação este é o mecanismo de coagulação que predomina, pois ocorre com dependência do pH da mistura e a partir da elevação da concentração de partículas coagulantes na água. A coagulação com alumínio ou ferro irá ocorrer respectivamente com a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O aumento de dosagem do coagulante acelera a agregação do floco, obtendo flocos com mais peso que serão maiores e sedimentaram mais rapidamente. Já empregando baixa dosagem de coagulante os flocos são menores e poderão ser separados por flotação com maior facilidade conforme é mostrado na figura 4 (JIAO et al., 2017; LIBÂNIO, 2016).

Figura 4 - Caminho para a coagulação por varredura utilizando sulfato de alumínio

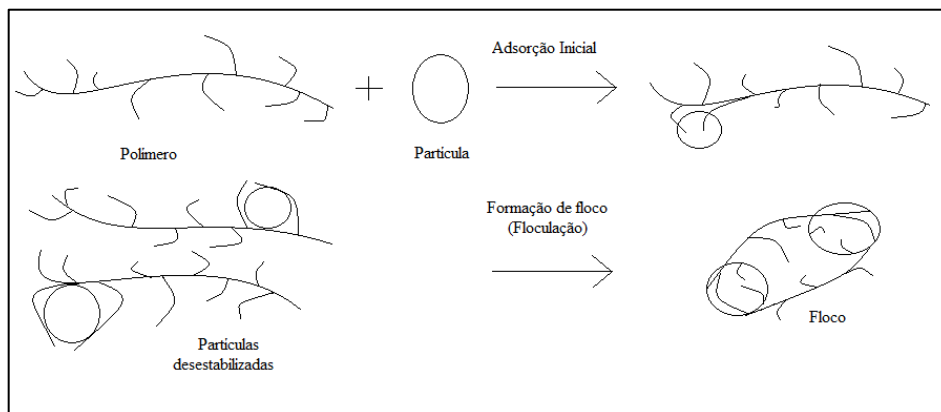


Fonte: adaptado de (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005).

3.3.4 Formação de pontes (“interparticle bridging”)

É um mecanismo de coagulação que ocorre quando empregamos polímeros orgânicos naturais ou sintéticos no processo industrial de produção de água. No emprego de polímeros a coagulação ocorre pela formação de ligações químicas, quando as partículas adsorvem na superfície dos polímeros que tendem a formar rotações que se estendem a uma certa distância da superfície fase aquosa fazendo movimentos (oscilações) que podem a vir entrar em contato com outra partícula coloidal e anexa-la. Assim, formando uma ponte entre as duas partículas conforme segue na Figura 5.

Figura 5 - Representação esquemática da desestabilização de coloides pela ação de polímeros.



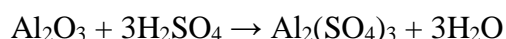
Fonte:(LIBÂNIO, 2016).

3.4 COAGULANTES UTILIZADOS NAS ETAs

Atualmente há grande variedade de produtos químicos a disposição para serem utilizados em ETA. Toda via é necessário estudar em planta piloto a utilização dos produtos com a água bruta a fim de definir as condições mais adequadas para realizar a coagulação. Os coagulantes mais empregados em ETA's são o sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso clorado, sulfato férrico e o PAC (HELLER, LÉO; PÁDUA, 2016). Abaixo é abordado o sulfato de alumínio e os coagulantes menos utilizados estão descritos no APÊNDICE A. São também descritos no APÊNDICE B os coagulantes mais utilizados como auxiliares de coagulação.

3.4.1 Sulfato de alumínio

O sulfato de alumínio é o agente coagulante mais empregado na indústria de água potável (ZARCHI; FRIEDLER; REBHUN, 2013). Em virtude de ele ser de fácil obtenção, transporte, armazenamento, manipulação e baixo custo operacional. É extraído do minério Bauxita, oriundo principalmente de Minas Gerais. Na qual o Brasil é o segundo maior produtor mundial. O sulfato de Alumínio é produzido pela seguinte reação:

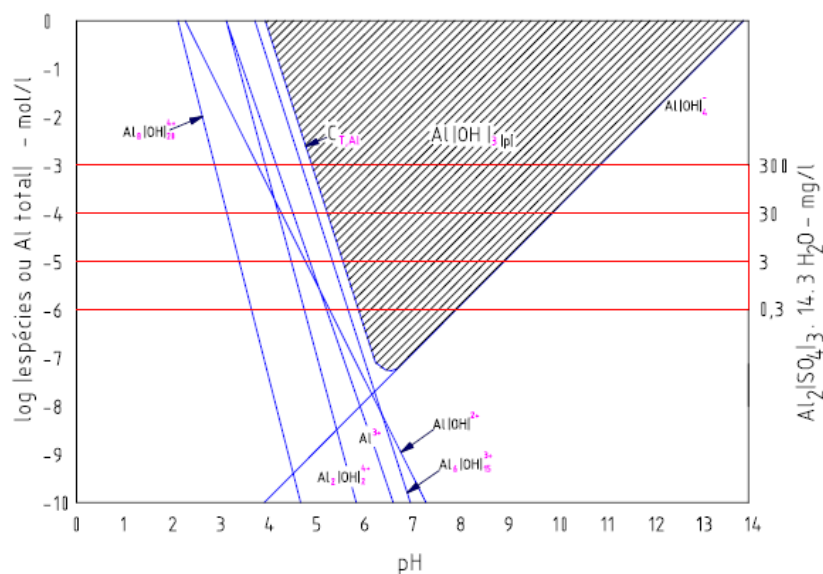


O sulfato de alumínio é representado como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde n igual a 14,3 ou 18 (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005). Em contato com a água, o sulfato de alumínio sofre reações de hidrólise formando espécies iônicas solúveis (complexos de hidróxido de alumínio, monomérico e polimérico) e um precipitado sólido. A quantidade de compostos poliméricos eficientes para a coagulação pode variar de acordo com as características da água bruta. A carga e tipo dominante de composto iônico de alumínio formado em solução é altamente dependente do pH, temperatura e turbidez, MON, íons específicos, etc (ZARCHI; FRIEDLER; REBHUN, 2013). Os mecanismos de coagulação estão correlacionados com as espécies químicas hidrolisadas e estão em equilíbrio com o precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$, tais como: $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+3}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$, Al^{+3} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. A concentração total de alumínio é dada por: (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005).

$$C_{T,\text{Al}} = [\text{Al}(\text{OH})^{+2}], [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}], [\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+3}], [\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}], [\text{Al}^{+3}], [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$$

O diagrama de solubilidade do Alumínio III (Figura 6) é apresentado como concentração molar das espécies formadas \times pH (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005).

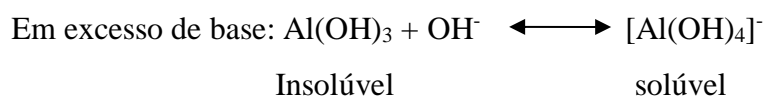
Figura 6 - Diagrama de equilíbrio heterogêneo do hidróxido de alumínio.

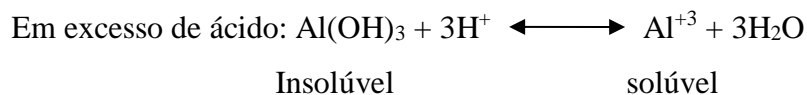


Fonte: (PAVANELLI, 2001) adaptado de (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005).

De acordo com (JIAO et al., 2017) o sulfato de alumínio hidrolisa imediatamente após a dosagem na água bruta e existe sob a forma de hidróxidos antes de reagir com a MON. E cita que de acordo com estudos (Duan e Gregory, 2003; Yang et al., 2010), em pH inferior a 5 é formado os produtos de hidrólise com carga positiva de Al^{3+} , incluindo $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$. No entanto, espécies de alumínio com carga elevada diminuem com o aumento do pH, e a concentração de alumínio dissolvido atinge um mínimo em pH 6,0 a 6,5 por causa do formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Portanto, a neutralização de carga é dominante quando o pH é inferior a 6,5. Como o pH continua a aumentar, os produtos de alta hidrólise polimérica aumentam, e as partículas são facilmente adsorvidas e co-precipitadas. Portanto, a coagulação por varredura é dominante até o pH atingir 8,0, quando se forma $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (JIAO et al., 2017).

O íon alumínio aparece nas águas de abastecimento e residuárias como resultante da utilização do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante. O hidróxido de alumínio é um composto anfótero, isto é, apresenta tanto característica ácida quanto básica, assim de acordo com o manual prático fornecido pela Companhia Rio Grandense de Saneamento (CORSAN), se estabelece o seguinte equilíbrio químico:





Excesso de íons Al^{3+} na água tratada pode revelar uma dosagem incorreta de coagulante, ou a não correção adequada do pH (CORSAN/SUTRA/DECA/DEPAN, [s.d.]).

3.4.2 A problemática do alumínio residual na água de abastecimento público

O alumínio apresenta uma concentração de cerca de 8% da crosta terrestre sendo o terceiro elemento mais elemento abundante, e está presente em todos os géneros alimentícios, água potável e na poeira do ar (FLATEN, 2001).

Segundo Bongiovani (BONGIOVANI et al., 2010) que cita (KAWAMURA, 1991; CLAYTON, 1989):

A possibilidade de dano indesejável ao organismo humano, em especial ao sistema nervoso, é fato cientificamente comprovado e alvo cada vez mais de pesquisas médicas no mundo inteiro, o que exige controle rígido da presença dos metais tanto na água potável como na água dos mananciais (BONGIOVANI et al., 2010).

Toda via são difíceis de conduzir estudos que relacionem o alumínio com a doença de Alzheimer devido ao número de formas nas quais estamos expostos ao alumínio. Até agora, a maioria dos estudos epidemiológicos que relacionam o alumínio e o Alzheimer se concentraram na exposição através da água potável. Sendo que existem duas fontes principais de alumínio na água potável conforme cita (FLATEN, 2001).

O alumínio está presente naturalmente nas águas sendo resultado da lixiviação de minerais presentes no solo e nas rochas. Quando o valor de pH da água é proximadamente neutro, os resultados das concentrações de alumínio dissolvido são geralmente muito inferiores a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. No entanto, a concentração de alumínio na água doce é aumentada quando ocorre a chuva ácida, pois o pH da água lixiviada é ácido.

A segunda fonte de alumínio ocorre, pois o alumínio é amplamente utilizado no tratamento da água como coagulante, na forma de sulfato de alumínio e PAC. Tendo por objetivo promover a coagulação das substâncias presentes na água bruta, sob a forma de suspensões coloidais. Estas substâncias em suspensão têm, em geral, uma carga elétrica negativa. Em presença de íons alumínio positivamente carregados, formam-se complexos, por atração eletrostática. Originam-se assim partículas complexas, cuja dimensão e peso próprio vão conduzir à sua decantação (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN; SUBRAMANIAN, 1999).

A presença de alumínio em excesso, em relação às normas adotadas para a água de consumo, conduz à degradação da sua qualidade, resultando em turvação e depósito nas canalizações. No que diz respeito à ingestão de alumínio pelo ser humano, no caso de este ser um indivíduo saudável, o alumínio é eliminado sem qualquer problema, enquanto que para indivíduos com insuficiência renal ou de elevada exposição a este metal, pode levar, entre outros problemas, a distúrbios orgânicos (BONGIOVANI et al., 2016; CLETO, 2008).

Nas cidades que possuem abastecimento público de água mediante tratamento em ETA é comum a presença de residual de alumínio na água tratada, principalmente pela frequente utilização de coagulantes à base de sais de alumínio no tratamento de água. De acordo com a legislação Brasileira vigente que estabelece o limite máximo permitido de alumínio residual na água potável que é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017). A presença deste metal na água de consumo que tem levantado dúvidas em relação aos efeitos que pode vir a ter na saúde. O residual de alumínio tem vindo a ser objeto de inúmeros estudos científicos, pois pode estar ligado a diversas doenças neuro degenerativas. O alumínio tem sido frequentemente associado à doença de Alzheimer, no entanto, não sendo, ainda possível referir-se como elemento de causa principal da doença. A ingestão de água contendo alumínio mesmo a níveis legislados pode apresentar danos à saúde, portanto devem ser tomadas medidas preventivas para a minimização dos teores de alumínio no final do tratamento de água convencional realizado em ETA (FIORENTINI, 2005; J. SÁNCHEZ-MARTÍN, M. GONZÁLEZ-VELASCO, 2009; VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011).

3.5 COAGULANTES NATURAIS

É importante a busca por coagulantes naturais que possam ser utilizados de forma individual ou juntamente com outros coagulantes tradicionais, agindo de modo a auxiliar no tratamento de água (BONGIOVANI et al., 2010). Os coagulantes poliméricos naturais mais estudados são polissacarídeos derivados de plantas, sendo alternativas aos coagulantes sintéticos (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005). Na literatura também encontramos registros de coagulantes derivados de algas, bactérias e mamíferos (MISHRA; CLARK, 2013). Os coagulantes naturais apresentam vantagens em relação aos coagulantes químicos por apresentarem segurança para a saúde humana, serem biodegradáveis, não-tóxicos e ainda produzirem lodo em menor quantidade 20% a 30% do volume obtido com sulfato de alumínio (ÖZACAR; SENGIL, 2003; VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011) e com menores teores de metais (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005). Os polímeros naturais também exibem melhor efeito na remoção da

matéria orgânica dissolvida quando comparados aos coagulantes sintéticos (BONGIOVANI et al., 2010).

Atualmente são estudados diversos coagulantes naturais que podem vir a substituir o sulfato de alumínio. Cada região possui plantas nativas que podem ser estudadas. Feno-grego (*Trigonella foenum-graecum*), nirmali (*Strychnos potatorum*), quiabo (*Hibiscus Esculentus*), malva (*Malva sylvestris*), tamarindo (*T. indica*), amido, cactos, algaroba (*Prosopis juliflora*), acácia branca (*Moringa Oleifera*), amido e tanino (MISHRA; CLARK, 2013).

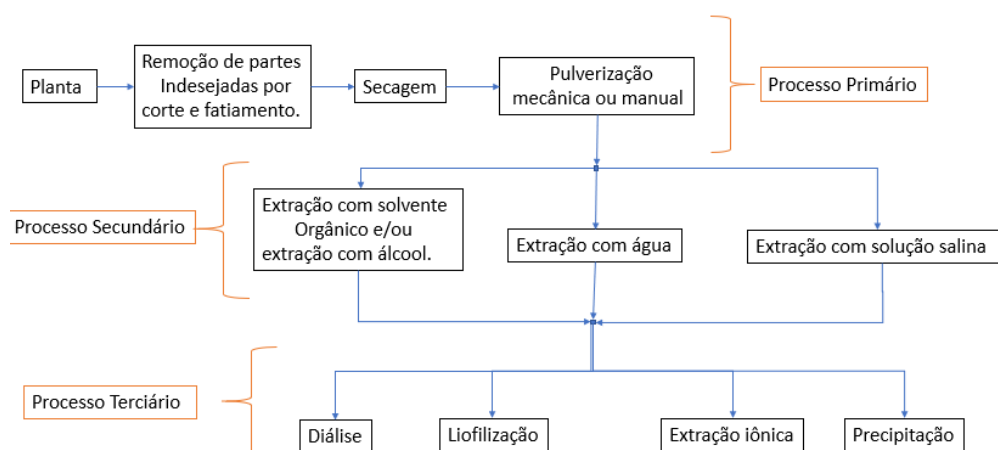
A utilização destes coagulantes é um esforço importante como iniciativa de desenvolvimento sustentável (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; GÓMEZ-MUÑOZ, 2010; VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011). Por exemplo, A. Diaz (DIAZ et al., 1999) comparou a utilização de dois extratos de plantas nativas da Venezuela *Cactus Latifaria* e a semente de algaroba (*Prosopis juliflora*), obtendo para ambas grande potencial para utilização como coagulante para tratamento de água. As suas dosagens ótimas foram semelhantes as obtidas com a acácia branca (*Moringa Oleifera*). Ambos os 3 coagulantes obtiveram dosagens menores quando foram comparadas as mesmas amostras frente ao sulfato de alumínio (DIAZ et al., 1999).

Embora existam estudos científicos com muitos tipos de coagulantes desenvolvidos a partir de plantas, apenas quatro tipos são geralmente bem conhecidas, são elas: cactos, amido, moringa oleifera e tanino (DIAZ et al., 1999; RAMAMURTHY, 2012; REBAH; SIDDEEG, 2017; VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011).

De acordo com (VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011), um ponto positivo da utilização dos coagulantes naturais é que eles são muito mais bem aceitos por ambientalistas em todo o mundo, uma vez que evitam o grande problema enfrentado pelo uso de biocombustíveis, onde os benefícios são superados pela escassez global de alimentos e desmatamento causado pelas plantações. Contudo, há muitos problemas que estão atrapalhando o desenvolvimento dos coagulantes naturais: que é a ausência de plantação em massa das plantas o que hoje permite um processamento industrial em baixa escala, gerando um mercado de baixo volume e o amparo por de leis é praticamente inexistente (VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011).

Na Figura 7, segue um exemplo de etapas gerais do processamento de coagulantes naturais.

Figura 7 - Etapas gerais de processamento na preparação de coagulantes naturais à base de plantas.



Fonte: adaptado de (VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011).

3.5.1 Tanino

Dentre os coagulantes naturais mais estudados podemos citar o tanino catiônico vegetal extraído da acácia negra que apresenta ampla cultivo no Rio Grande do Sul e que plantios comerciais ocorreram a partir de 1930, obtendo em 1941 o início da extração industrial do tanino (MORAES, 2009).

Uma das vantagens do uso desse produto é que, sendo natural, produzido a partir de tanino, poderia contribuir para melhorar as condições de tratamento dos resíduos gerados nas ETAs, principalmente se a solução considerada fosse sua disposição na rede de esgoto, para posterior tratamento em estação de tratamento de esgoto (ETE) (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005; ÖZACAR; SENGIL, 2003).

O tanino pode ser utilizado como coagulante único ou em conjunto com outros coagulantes convencionais. O autor (ÖZACAR; SENGIL, 2003), faz um estudo comparativo entre o sulfato de alumínio, polieletrólitos catiônicos e tanino, concluindo que quando atuando em conjunto poucas dosagens de polieletrólito e tanino diminui significativamente a quantidade de sulfato de alumínio utilizado no tratamento de água (ÖZACAR; SENGIL, 2003).

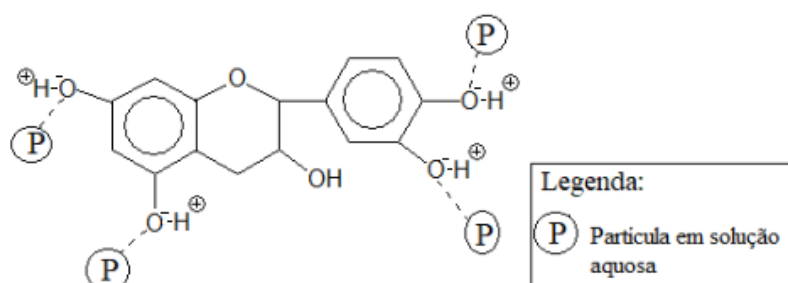
3.5.1.1 Estrutura química dos taninos

Taninos são compostos polifenólicos solúveis em água. Existem dois tipos: hidrolisável e condensado (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; GÓMEZ-MUÑOZ,

2010; MANGRICH et al., 2014). A eficiência dos taninos depende principalmente da sua estrutura e do seu grau de modificação. (ÖZACAR; SENGIL, 2003).

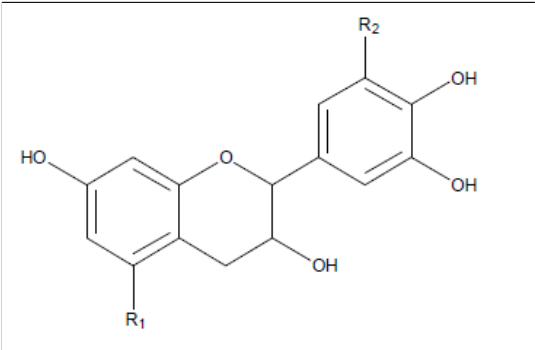
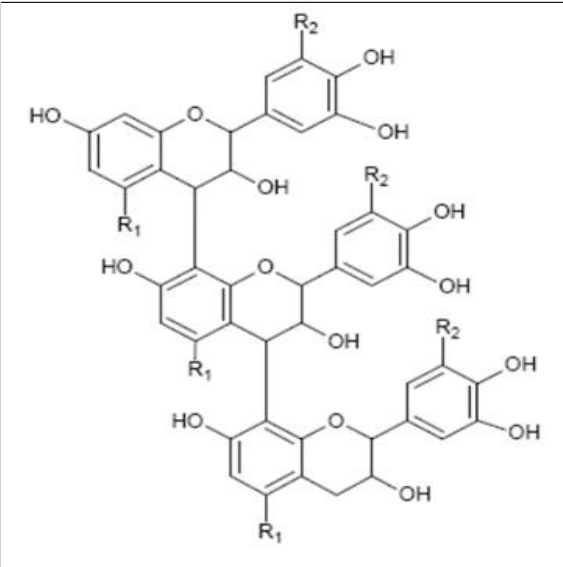
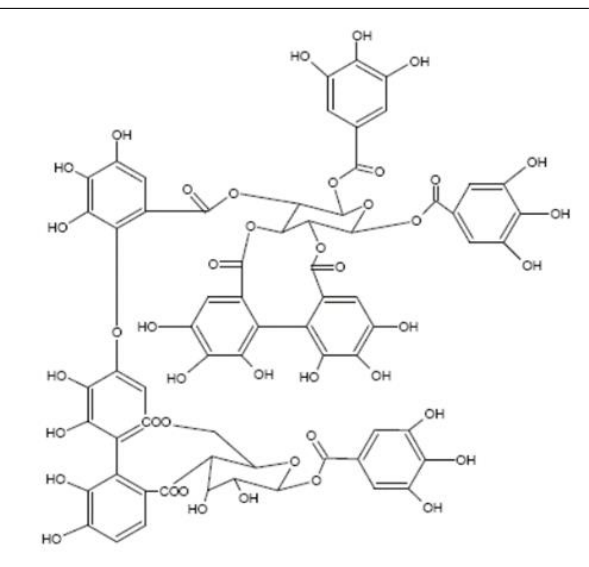
A presença de grupos fenólicos no tanino indica a sua natureza aniônica, uma vez que é um bom doador de hidrogênio. A Figura 8 mostra o esquema de representação da estrutura básica de tanino em solução e possíveis interações moleculares que induzem a coagulação. Os grupos fenólicos podem facilmente desprotonar para formar fenóxido que é estabilizado via ressonância. Esta desprotonação é atribuída à deslocalização de elétrons dentro do anel aromático que aumenta a densidade eletrônica do átomo de oxigênio. Assim, os grupos fenólicos na estrutura de tanino aumentam a capacidade de coagulação. (VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011).

Figura 8 - Representação da estrutura de tanino condensado na forma básica em solução aquosa.



Fonte: (VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011).

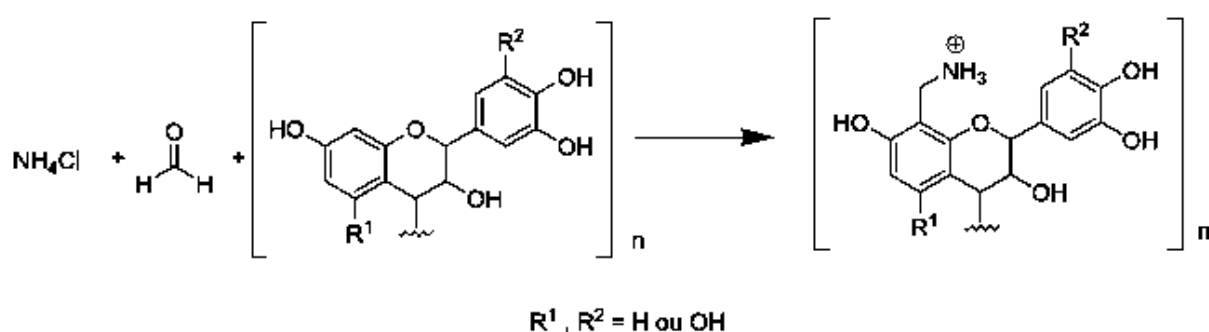
Tabela 1 - Estrutura química dos taninos.

Monômero da <i>Acácia Mearsii</i>	tanino condensado	tanino hidrolisável
		
<p>Radicais</p> <ul style="list-style-type: none"> • $R_1 = OH$ e $R_2 = H$. Catequina. <p>R_1 e R_2</p> <ul style="list-style-type: none"> • $R_1 = H$ e $R_2 = H$. Fisetinidol. • $R_1 = H$ e $R_2 = OH$. Obinetinidol. • $R_1 = OH$ e $R_2 = OH$. Galocatequina. 	<ul style="list-style-type: none"> • $R_1 = OH$ e $R_2 = H$ • $R_1 = H$ e $R_2 = H$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $R_1 = OH$ e $R_2 = H$ • $R_1 = H$ e $R_2 = H$

Fonte: adaptado de (MANGRICH et al., 2014).

Trabalhos realizados têm demonstrado que é possível sintetizar um coagulante derivado de taninos de polifenol cuja estrutura pode ser semelhante à de flavonoides a partir da reação de aminometilação de Mannich (reação de um aldeído com uma amina) (Figura 9). O polímero de tanino resultante da reação de Mannich possui um peso molecular mais elevado devido ao formaldeído e a ligação cruzada da base de Mannich. A partir de qualquer espécie de tanino pode-se aplicar reação de aminometilação de Mannich para que as espécies de tanino sejam catiônicas, pois os agentes coagulantes quando carregados positivamente podem desestabilizar colóides aniônicos quando misturados em solução aquosa.

Figura 9 - Reação de obtenção do polímero orgânico catiônico via reação de Mannich.



Fonte: (MANGRICH et al., 2014).

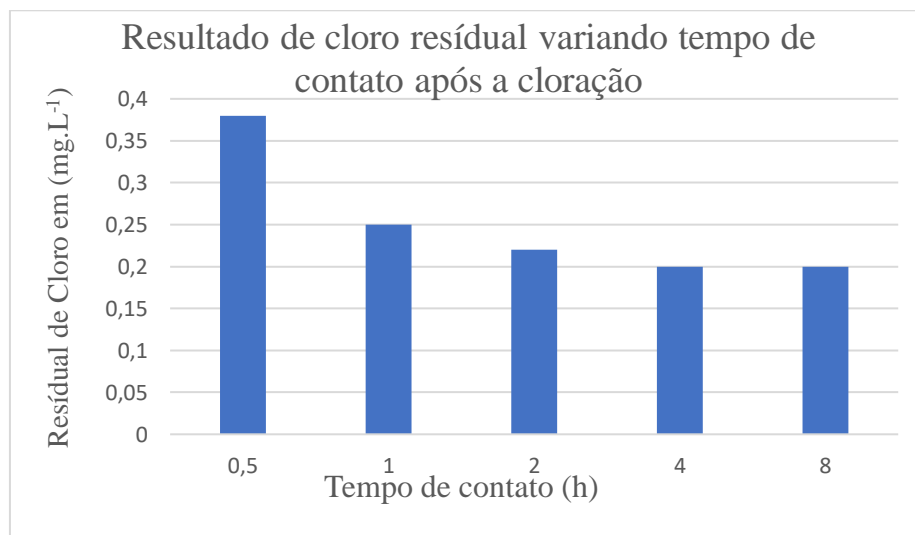
A reação de Mannich é descrita como a introdução de um nitrogênio quaternário na complexa estrutura do tanino. Há duas maneiras de realizar a reação de Mannich: a primeira é envolvendo o NH_4Cl e a segunda é envolvendo outros tipos de compostos nitrogenados, como por exemplo a mono ou dietanolamina (DEA). Em ambos os casos a reação é completada pela adição controlada de formaldeído. Altas doses de formaldeído ocasionam a gelificação tornando o produto insolúvel, após o cátion imínio, $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, é inserido na posição 6 ou 8 do anel do polímero condensado formando o polímero orgânico catiônico (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; GÓMEZ-MUÑOZ, 2010; MANGRICH et al., 2014).

3.5.1.2 Utilização do tanino no tratamento de água

Atualmente um dos problemas do tratamento de água com tanino é quando a MON que não foi completamente removida no tratamento reage com cloro livre, formando como subproduto Trihalometanos (THM). Sendo um foco de atenção no tratamento da água, uma vez que é relatado ter efeitos adversos à saúde (BONGIOVANI et al., 2016). Portanto uma das

principais preocupações com esse coagulante é o fato dele também reagir com cloro livre, pois possui amônio em sua molécula. Se a ETA utilizar a pré-cloração, não deve ter residual de cloro livre ao longo do tratamento de água para que não haja a formação de THM (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005; ÖZACAR; SENGIL, 2003). Por outro lado, o teor residual do coagulante também deve ser próximo de zero após a decantação e filtração, para que não haja formação de cloro combinado ou de consumo adicional de cloro na pós-cloração, tendo em vista de que deve ser atendido obrigatoriamente pelo menos $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro residual livre ao longo de qualquer ponto da rede de distribuição de água potável de acordo com o Ministério da Saúde. Conforme segue na Figura 10, temos resultados de cloro residual após a etapa de cloração, quando foi utilizado o tanino como agente coagulante (BONGIOVANI et al., 2016; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017; DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005; ÖZACAR; SENGIL, 2003).

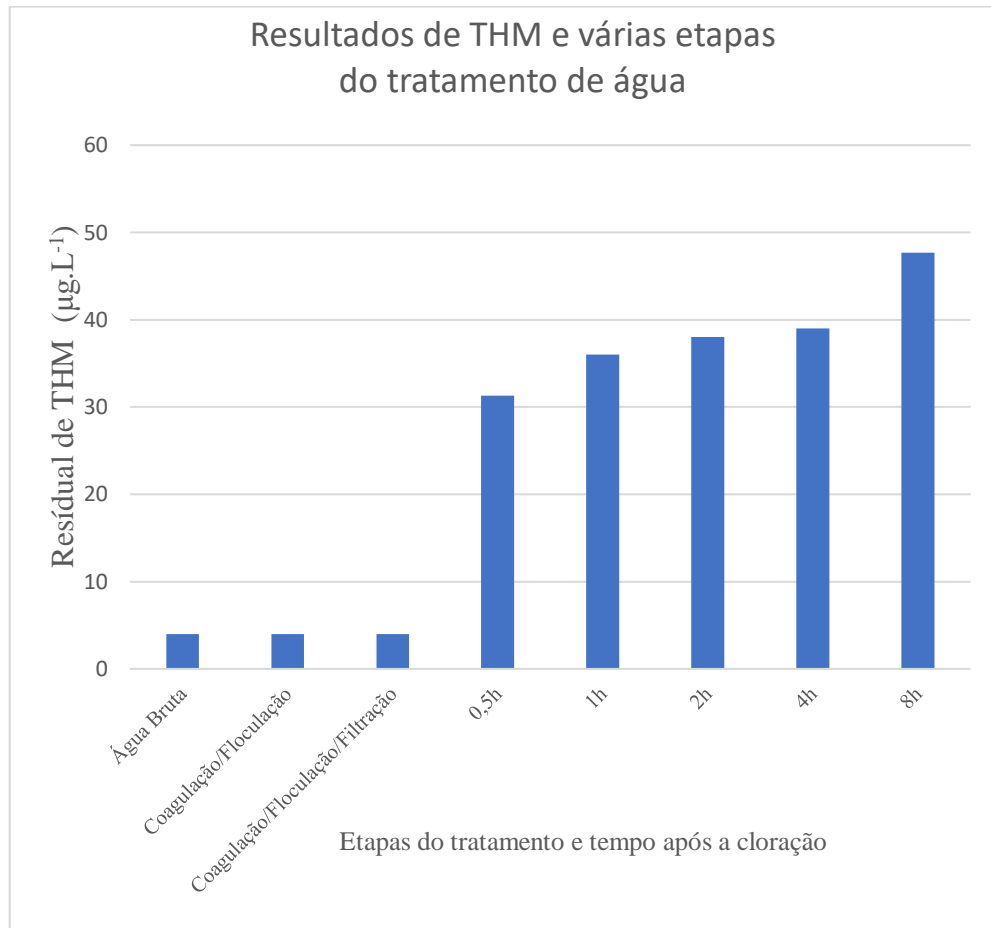
Figura 10 - Quantificação de cloro residual livre utilizando o tanino como coagulante.



Fonte: adaptado de (BONGIOVANI et al., 2016).

O autor (BONGIOVANI et al., 2016) realizou um estudo quantificando o THM na água bruta (anterior ao tratamento de água) e na água tratada (após o tratamento de água) utilizando como coagulante o tanino. A quantidade de THM na água bruta foi de $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$, e na água tratada variou de $31,3$ a $47,7 \mu\text{g L}^{-1}$. Embora esses valores estejam abaixo dos estipulado pela Portaria n°. 2914/2011, deve-se ter cuidado, pois a utilização de tanino aumentou as quantidades de THM ao longo do processo de tratamento de água (BONGIOVANI et al., 2016). Os resultados são apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Quantificação de THM utilizando o tanino como coagulante

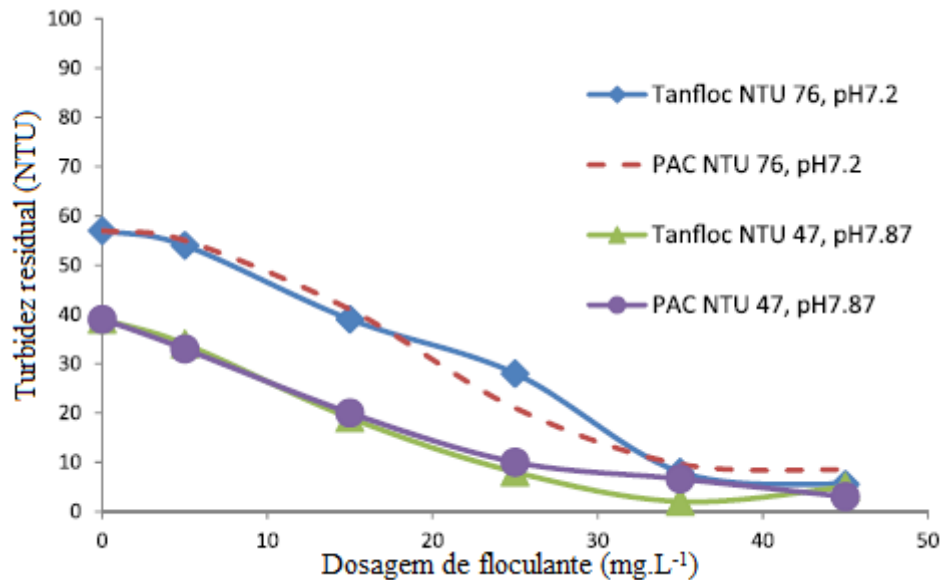


Fonte: adaptado de (BONGIOVANI et al., 2016).

Os taninos atuam em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre as partículas (*“interparticle bridging”*), sendo este processo responsável pela formação de flocos e consequente sedimentação (BONGIOVANI et al., 2010). O tanino não altera o pH da água tratada por não consumir alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma faixa de pH de 4,5 – 8,0 (TANAC, [s.d.]).

Segundo comparação realizada por Hameed (HAMEED et al., 2016), entre o PAC e o tanino (Tanfloc) (Figura 12), o produto Tanfloc foi capaz de mostrar um desempenho competitivo ao PAC, ao realizar a clarificação de duas amostras de água com diferentes valores de turbidez, também mostrou redução da demanda bioquímica de oxigênio em cinco dias (DBO₅), carbono orgânico dissolvido (COD), tamanho do flocos e volume de lodo (HAMEED et al., 2016).

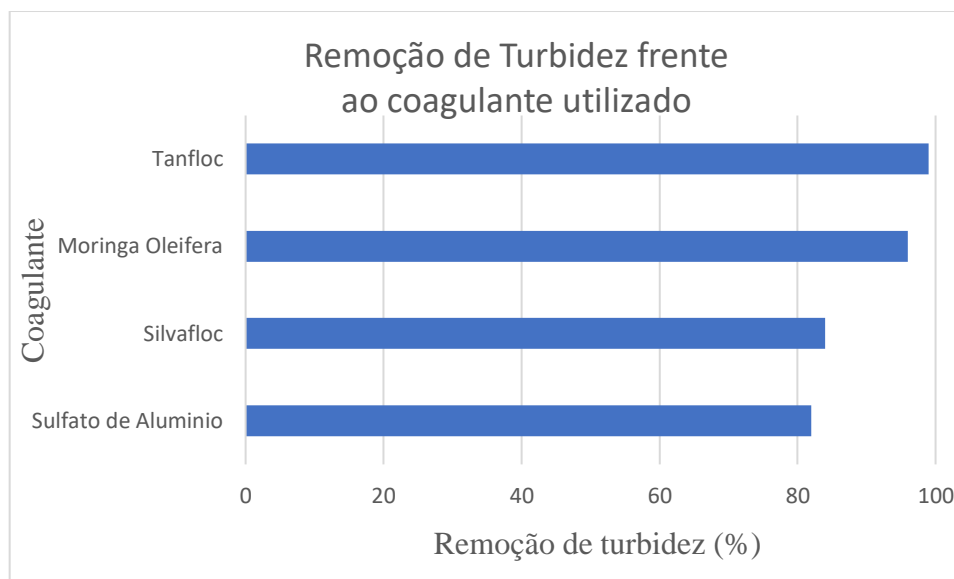
Figura 12 - Desempenho do tanino Tanfloc frente ao PAC em termos de redução de turbidez.



Fonte: adaptado de (HAMEED et al., 2016).

Sánchez Martín e colaboradores (SÁNCHEZ-MARTÍN; GONZÁLEZ-VELASCO; BELTRÁN-HEREDIA, 2010), comparam o quebracho vermelho (*Schinopsis balansae*), cujo o nome comercial do produto é Silvafloc, e foi comparado em termos de redução de turbidez ao tanino (Tanfloc), *Moringa Oleifera* e sulfato de alumínio (Figura 13). Assim Silvafloc se mostrou superior ao Sulfato de alumínio, porém inferior quando comparado a *Moringa Oleifera* e ao tanino (Tanfloc) (SÁNCHEZ-MARTÍN; GONZÁLEZ-VELASCO; BELTRÁN-HEREDIA, 2010).

Figura 13 - Comparação de coagulantes × % de redução de turbidez.

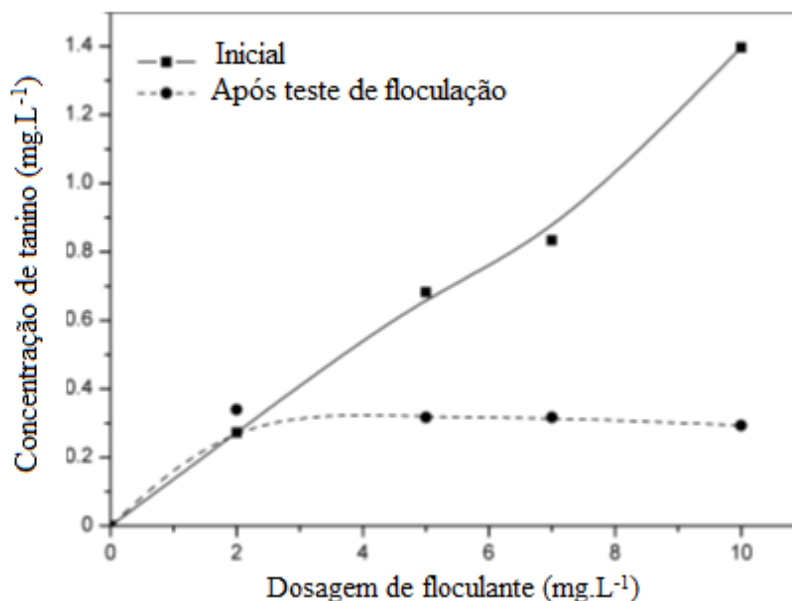


Fonte: adaptado de (SÁNCHEZ-MARTÍN; GONZÁLEZ-VELASCO; BELTRÁN-HEREDIA, 2010).

Sánchez Martín e colaboradores (J. SÁNCHEZ-MARTÍN, M. GONZÁLEZ-VELASCO, 2009) estudaram o tanino modificado do extrato da *Acácia Mearsii*. Obtiveram ótimos resultados atingindo uma redução de turbidez em 99% da quantidade inicial. A água tratada apresentou baixa quantidade de MO. Porém, em dosagens menores e maiores da dosagem ótima de coagulante obtiveram uma elevação nos resultados de MO (J. SÁNCHEZ-MARTÍN, M. GONZÁLEZ-VELASCO, 2009).

Determinaram também o teor de tanino antes do ensaio de coagulação (logo após a adição do coagulante), e o teor de tanino que permanece em equilíbrio após o ensaio. A Figura 14 mostra como a primeira variável aumenta com a dose inicial de coagulante, enquanto a segunda se mantém estável, apesar de aumentar a dose de coagulante. O nível de taninos residuais na água tratada é de cerca de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ (medido como o equivalente de ácido tânico mg L^{-1} , resultado muito inferior a valores obtidos para outra bebidas como por exemplo chá (J. SÁNCHEZ-MARTÍN, M. GONZÁLEZ-VELASCO, 2009).

Figura 14 - Concentração de tanino na água tratada.



Fonte: adaptado de (J. SÁNCHEZ-MARTÍN, M. GONZÁLEZ-VELASCO, 2009).

No APÊNDICE C são abordados outros coagulantes naturais que podem ser utilizados no tratamento de água.

Com base na revisão bibliográfica realizada, podemos inferir que o produto coagulante mais utilizado no Brasil é o sulfato de alumínio, sendo este obtido a partir da bauxita, um mineral de quantidade finita e por causa da problemática do alumínio residual nas águas de abastecimento que utilizam o sulfato de alumínio como agente coagulante. A proposta do trabalho é comparar a eficiência de coagulação do sulfato de alumínio com tanino.

Dentre os produtos coagulantes mais estudados que visam substituir o sulfato de alumínio podemos citar o cloreto férrico, sulfato ferroso clorado, sulfato férrico, PAC (APÊNDICE A), polímeros sintéticos: não iônico, catiônico, aniônico e anfótero (APÊNDICE B), polímeros naturais como: amido, cactos, *moringa oleífera* (APÊNDICE C) e tanino. O coagulante escolhido foi o tanino produzido pela empresa Acquaquímica Ltda, para a escolha do coagulante foi levado em consideração o potencial de utilização do mesmo no tratamento de água, conforme descrito na revisão bibliográfica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Nos experimentos realizados foram utilizados os seguintes coagulantes: sulfato de alumínio líquido, pureza 65%, fornecido pela CORSAN - Arroio do Ratos – RS; tanino, nome comercial: Acquapol C1 em pó, pureza de 94%, fornecido pela Acquaquímica Ltda. Para o ajuste do pH da água utilizada nos experimentos foi utilizado hidróxido de sódio P.A. da marca Merck Millipore, pureza $\geq 99,0\%$ e ácido sulfúrico P.A./ACS, pureza 98,0% da marca Neon. Para a análise de alumínio residual foi utilizado solução de ácido acético 30%; alizarina sódica em solução a 0,1%; bicarbonato de amônio em solução a 8,2% e padrão de cloreto de alumínio anidro da marca Fluka™, pureza $> 99,0\%$; para a análise de matéria orgânica foi utilizada solução de ácido oxálico na concentração de 0,0125N; solução de ácido sulfúrico 30% e solução de permanganato de potássio na concentração de 0,0125N; Nas análises realizadas na ETA de Arroio dos Ratos foi utilizada água destilada produzida no próprio local e nas análises realizadas na UFRGS foi utilizada água milli-Q.

4.2 EQUIPAMENTOS

Os ensaios de coagulação foram realizados em equipamento “*jar-test*” da marca Policontrol, modelo Floc Control, com capacidade para realizar simultaneamente a análise em 6 copos de coagulação contendo 1 L de água em cada copo.

A análise de turbidez foi realizada em turbidímetro da marca HACH modelo 2100P. A análise de matéria orgânica foi realizada por titulação em bureta graduada de 50 mL, o aquecimento das amostras foi realizado utilizando chapa elétrica da marca Velp Científica. A análise de alumínio residual foi realizada em UV-VIS da marca PerkinElmer Instruments modelo Lambda 25 UV/VIS Spectrometer. A análise do pH foi realizada em peagâmetro da marca Digimed modelo DM-2P.

4.3 AMOSTRAGEM

A amostragem foi realizada em bombona de plástico de 20L de água bruta sem cloração fornecida pela CORSAN na ETA de Arroio dos Ratos. A amostra foi homogeneizada e subdividida, onde 5 L foram para uma bombona de plástico para ajuste do pH em 5,0 e a mesma quantidade foi separada para outra bombona de plástico de 5 L para ajuste do pH em 7,0, os 10 L restantes ficaram na bombona de 20 L para ajuste do pH em 6,0.

4.4 MÉTODOS

4.4.1 Planejamento Doehlert

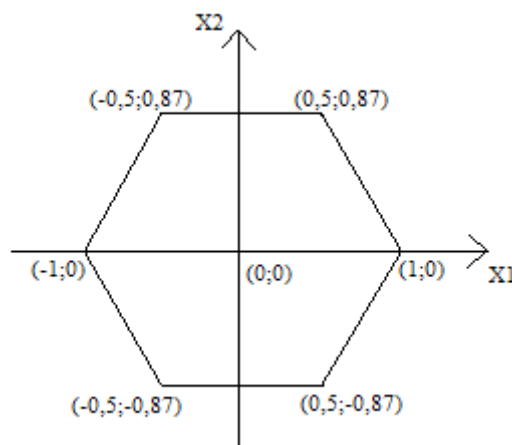
Para a comparação entre os agentes coagulantes sulfato de alumínio e tanino, foram estipulados dois parâmetros que podem influenciar na coagulação são eles: dosagem de coagulante e pH. Cada parâmetro foi avaliado em diferentes níveis.

- Concentração de coagulante em 5 níveis (variável de acordo com a amostragem).
- pH em 3 níveis (5, 6, 7).

A proposta inicial era avaliar individualmente os níveis de cada parâmetro, mantendo fixo os demais parâmetros. E para cada nível testado realizar as seguintes análises: turbidez, pH, matéria orgânica e alumínio residual.

Tendo em vista o quão trabalhoso seria executar este planejamento experimental optou-se por realizar um planejamento experimental com menor número de experimentos (mais eficiente), assim optou-se por realizar uma matriz Doehlert (Figura 15) com duas variáveis, onde manteve-se os mesmos parâmetros e níveis a serem avaliados. Porém, no planejamento Doehlert os níveis avaliados foram codificados em: concentração de coagulante = (X1), (-1; -0,5; 0; 0,5; 1) e pH = (X2), (-0,87; 0; 0,87).

Figura 15 - Planejamento experimental Doehlert



Fonte: o autor.

4.4.2 Testes gerais

Os ensaios de clarificação, determinação de turbidez e matéria orgânica, foram realizados no Laboratório da CORSAN unidade de Arroio dos Ratos-RS, seguindo a metodologia da American Public Health Association. Standard Methods for Examination of

Water and Wastewater. Washington, USA 22 th Edition, 2012, (EUGENE W. RICE; LAURA BRIDGEWATER, 2012) com exceção da matéria orgânica que segue o procedimento descrito por (CORSAN/SUTRA/DECA, 2018).

A determinação de alumínio residual também seguiu a norma da (EUGENE W. RICE; LAURA BRIDGEWATER, 2012) as análises foram realizadas na UFRGS campus do vale, Porto Alegre - RS. A descrição das metodologias utilizadas, estão descritas no APÊNDICE E.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA

A água bruta utilizada no presente trabalho foi analisada em determinados analitos conforme segue na Tabela 2. Os resultados experimentais obtidos neste trabalho estão relacionados exclusivamente com as características da água bruta amostrada, significando que para diferentes características da água amostrada possivelmente teremos comportamento distinto em termos dos analitos avaliados.

Tabela 2 - Características da água bruta utilizada nos experimentos.

Análises (Unidade)	Resultados
Turbidez (UT)	64
pH	6,5
Cor (mg L ⁻¹ Pt-Co)	100
Odor	Terroso
Alcalinidade (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	16
Matéria Orgânica (mg L ⁻¹ O ₂)	4,8
Dureza (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	11
Manganês (mg L ⁻¹ Mn ²⁺)	0,07
Ferro total (mg L ⁻¹ Fe ²⁺)	0,8

Fonte: o autor.

5.2 PLANEJAMENTO DOEHLERT

A partir da caracterização da água bruta foram definidos os níveis de coagulante para montar o planejamento experimental Doehlert, conforme segue na Tabela 3.

Tabela 3 - Planejamento experimental Doehlert para experimentos realizados com sulfato de alumínio e tanino.

Copo	X1= concentração (g m ⁻³)		X2= pH
	5 níveis tanino	5 níveis sulfato de alumínio	3 níveis
1	14	36	6
2	12	29	7
3	6	8	6
4	8	15	5
5	12	29	5
6	8	15	7
7	10	22	6
8	10	22	6
9	10	22	6

Fonte: o autor.

Os resultados dos experimentos de coagulação são apresentados na Tabela 4 (coagulante sulfato de alumínio) e na Tabela 5 (coagulante tanino).

Tabela 4 - Resultados dos experimentos realizados com o coagulante sulfato de alumínio.

Copo	X1 = concentração (g m ⁻³)	X2 = pH	Resultados das análises		
	5 níveis	3 níveis	Turbidez (UT)	Matéria orgânica (mg L ⁻¹ O ₂)	Alumínio residual (mg L ⁻¹ Al)
1	36	6	0,75	2,0	0,39
2	29	7	0,56	1,0	0,04
3	8	6	27,7	3,4	0,50
4	15	5	13,4	3,8	0,47
5	29	5	1,51	2,9	1,22
6	15	7	4,89	1,9	0,12
7	22	6	0,53	1,1	0,04
8	22	6	0,54	1,3	0,03
9	22	6	0,47	1,3	0,02

Fonte: o autor.

Tabela 5 - Resultados dos experimentos realizados com o coagulante tanino.

Copo	X1 = concentração (g m ⁻³)		X2 = pH	Resultados das análises	
	5 níveis	3 níveis		turbidez (UT)	matéria orgânica (mg L ⁻¹ O ₂)
1	14	6		0,52	1,9
2	12	7		0,58	2,3
3	6	6		14,8	3,9
4	8	5		0,41	1,5
5	12	5		1,50	2,5
6	8	7		7,83	3,2
7	10	6		0,36	1,7
8	10	6		0,37	1,6
9	10	6		0,38	1,7

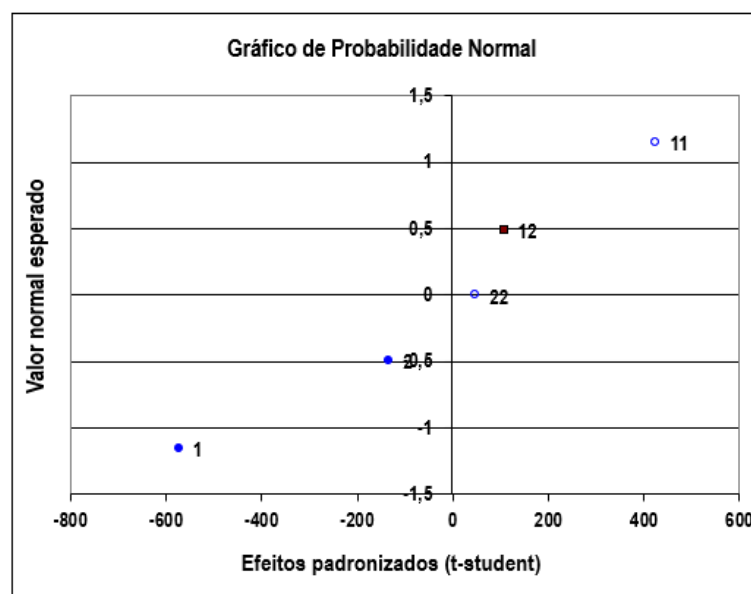
Fonte: o autor.

A partir dos resultados das análises dos experimentos foram criados gráficos de probabilidade normal de efeitos padronizados (t-student) × valor normal esperado. Assim foram graficados os efeitos de cada parâmetro analisado (X1 = concentração de coagulante e X2 = pH) × a influência de cada um nos parâmetros em termos de resultados de análise (turbidez, alumínio residual e matéria orgânica).

Portanto, conforme segue o gráfico de probabilidade normal (Figura16), a turbidez apresentou influência da concentração de coagulante (X1), mostrando efeito negativo, isto é, quanto maior a concentração de coagulante, menor é a turbidez. Porém não mostrou ser influenciado pelo pH (X2).

Entretanto neste caso (Figura 16) pode-se observar que o efeito de segunda ordem entre a concentração de coagulante (X1) e pH (X2) foi significativo, indicando sinergismo entre as variáveis, isto é, quando ambas as variáveis são experimentadas no nível superior (maior concentração e maior pH) a turbidez aumenta.

Figura 16 - Gráfico de probabilidade normal para a turbidez, no planejamento experimental Doehlert com sulfato de alumínio.



Fonte: o autor.

A partir dos dados da Tabela 4 é possível obter um modelo matemático descrito pela equação 1, podendo ser a partir desta obtido o gráfico de curvas de contorno (APÊNDICE D – Figura 1) e o gráfico de superfície resposta (Figura 18-A).

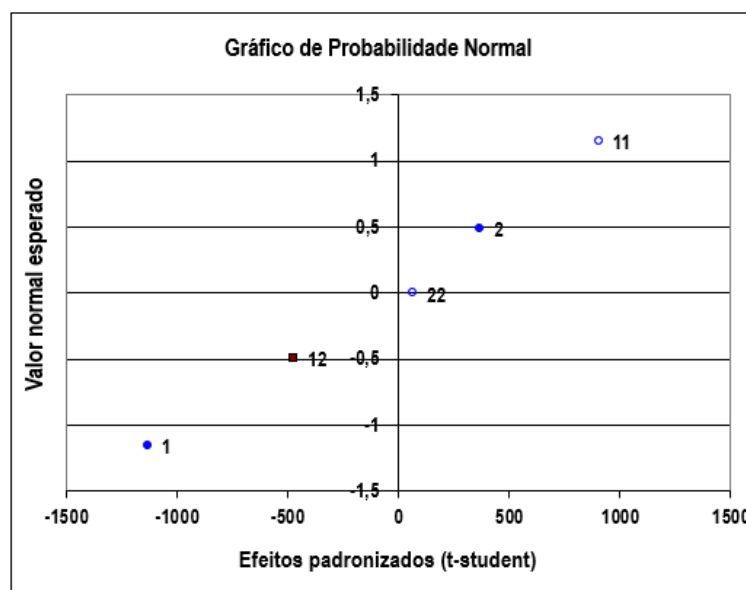
$$\text{Turbidez} = 0,513 - 11,69.X1 - 2,731.X2 + 13,71.X1^2 + 1,532.X2^2 + 4,365.X1.X2 \quad (\text{Equação 1})$$

Através da análise da Figura 18-A pode-se chegar as mesmas considerações descritas para o gráfico de probabilidade normal destacando-se como efeito representativo a concentração do coagulante (X1).

Assim, utilizando o tanino como coagulante (Figura 17), obtivemos que a turbidez mostrou ser dependente da concentração (X1), apresentando efeito negativo, onde quanto maior a concentração menor a turbidez, e também mostrou ser dependente do pH (X2), onde, apresentou efeito positivo, significando que quanto maior o pH maior a turbidez.

Neste caso, pode-se observar no gráfico de probabilidade normal (Figura 17) que o efeito de segunda ordem entre a concentração de coagulante (X1) e pH (X2) foi significativo, indicando antagonismo entre as variáveis, isto é, quando ambas as variáveis são experimentadas no nível superior (maior concentração e maior pH) a turbidez diminui.

Figura 17 - Gráfico de probabilidade normal para a turbidez, no planejamento experimental Doehlert com tanino.



Fonte: o autor.

A partir dos dados da Tabela 5 é possível obter um modelo matemático descrito pela equação 2, podendo ser a partir desta obtido o gráfico de curvas de contorno (APÊNDICE D – Figura 2) e o gráfico de superfície resposta (Figura 18-B).

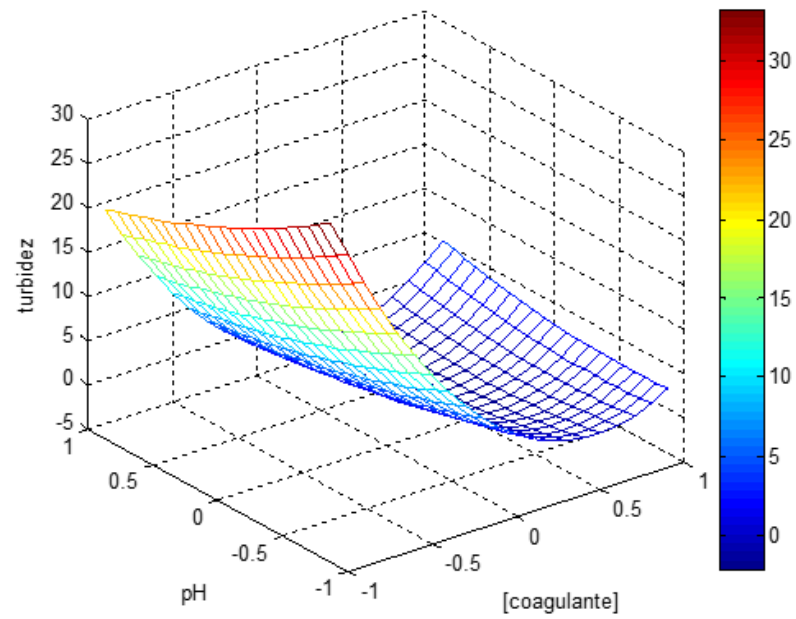
$$\text{Turbidez} = 0,37 - 5,787.X_1 + 1,876.X_2 + 7,29X_1^2 + 0,517.X_2^2 - 4,815X_1.X_2 \quad (\text{Equação 2})$$

Através do gráfico de curvas de contorno (APÊNDICE D – Figura 2) podemos perceber que para a coagulação com tanino a concentração (X_1) apresenta um efeito mais significativo do que o pH (X_2). E através do gráfico de superfície resposta da Figura 18-B podemos inferir que a alta turbidez apenas é atingida quando temos a mistura de fatores concentração de coagulante (X_1) no nível inferior e pH (X_2) no nível superior.

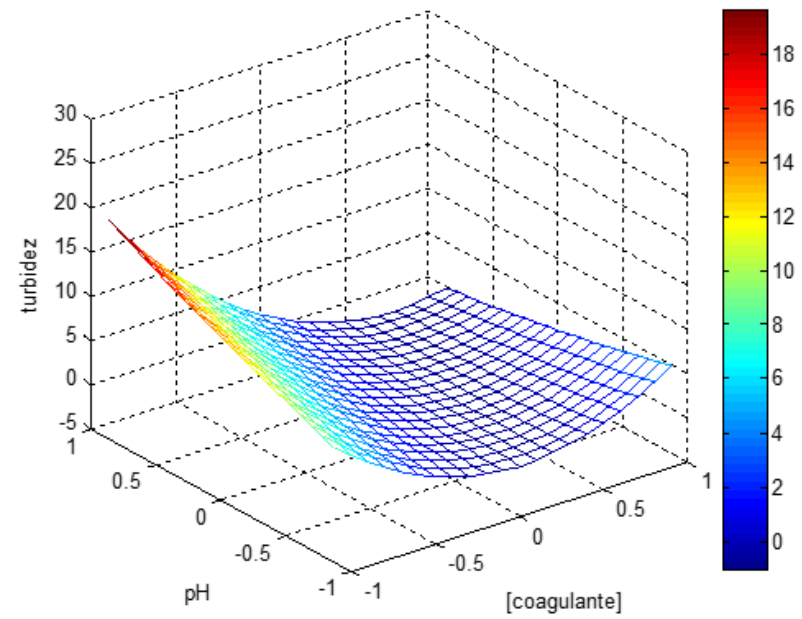
A partir da comparação dos gráficos de superfície resposta para a turbidez (Figura 18), verificamos que o coagulante sulfato de alumínio (Figura 18-A) mostrou ser mais sensível a variação da dosagem de coagulante apresentando acentuada variação nos valores de turbidez, obtendo um vale ou ponto de mínimo (região ótima) em pequena faixa da superfície resposta, já o gráfico de superfície resposta para o tanino (Figura 18-B) mostrou ter menor inclinação apresentando uma curvatura mais suave significando ter menor variação da turbidez quando é

experimentado em diferentes níveis do coagulante e apresentou um vale ou ponto de mínimo (região ótima) em maior área do que o mesmo gráfico quando comparado ao sulfato de alumínio. Com relação a variação do pH os coagulantes mostraram ser antagônicos entre si, uma vez que o tanino apresentou menor turbidez quando experimentado no nível inferior, já o sulfato de alumínio apresentou menor turbidez quando experimentado no nível superior.

Figura 18 - Gráficos de superfície resposta para a turbidez, quando variamos a concentração do coagulante. No Gráfico (A) temos a coagulação com sulfato de alumínio e no gráfico (B) coagulação com tanino.



(A)



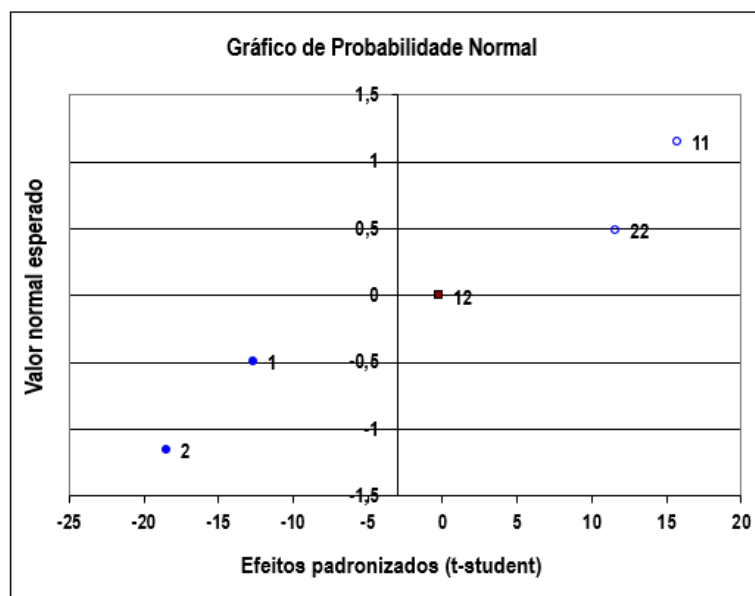
(B)

Fonte: o autor.

Avaliando a matéria orgânica, conforme segue no gráfico de probabilidade normal (Figura 19), onde neste caso verificamos que a matéria orgânica mostrou ser dependente da concentração de coagulante (X1), apresentando efeito negativo, onde quanto maior a concentração de coagulante, menor é a matéria orgânica, assim como mostrou ser dependente do pH (X2), onde também apresentou efeito negativo, ou seja, quanto maior é o pH, menor é a matéria orgânica.

Observa-se também no gráfico de probabilidade normal (Figura 19) que o efeito de segunda ordem entre a concentração de coagulante (X1) e pH (X2) não foi significativo, quando comparado aos efeitos individuais.

Figura 19 - Gráfico de probabilidade normal para a matéria orgânica, no planejamento experimental Doehlert com sulfato de alumínio.



Fonte: o autor.

A partir dos dados da Tabela 4 é possível obter um modelo matemático descrito pela equação 3, podendo ser a partir desta obtido o gráfico de curvas de contorno (APÊNDICE D – Figura 3) e o gráfico de superfície resposta (Figura 21-A).

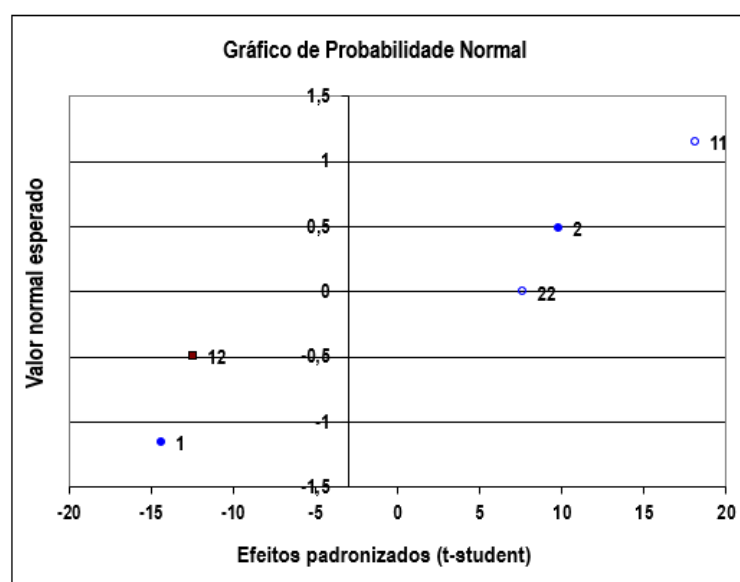
Matéria orgânica = $1.233 - 0.767.X1 - 1.097.X2 + 1.467.X1^2 + 1.067.X2^2 - 3E-16.X1.X2$
(Equação 3)

No gráfico de curvas de contorno (APÊNDICE D – Figura 3), pode-se perceber mais claramente que a matéria orgânica depende mais do pH (X2) do que da concentração do coagulante (X1), e que a região ótima é restrita a um pequeno intervalo de pH (X2) e concentração do coagulante (X1).

Utilizando o tanino como coagulante (Figura 20), obtivemos no gráfico de probabilidade normal onde a matéria orgânica mostrou ser dependente da concentração (X1), apresentando efeito negativo, onde quanto maior a concentração menor a matéria orgânica, e também mostrou ser dependente do pH (X2), onde, apresentou efeito positivo, significando que quanto maior o pH maior a matéria orgânica.

Neste caso, pode-se observar conforme segue no gráfico de probabilidade normal (Figura 20) que o efeito de segunda ordem entre a concentração de coagulante (X1) e pH (X2) foi significativo, indicando antagonismo entre as variáveis, isto é, quando ambas as variáveis são experimentadas no nível superior (maior concentração e maior pH) a matéria orgânica diminui.

Figura 20 - Gráfico de probabilidade normal para a matéria orgânica, no planejamento Doehlert com tanino.



Fonte: o autor.

A partir dos dados da Tabela 5 é possível obter um modelo matemático descrito pela equação 4, podendo ser a partir desta obtido o gráfico de curvas de contorno (APÊNDICE D – Figura 4) e o gráfico de superfície resposta (Figura 21-B).

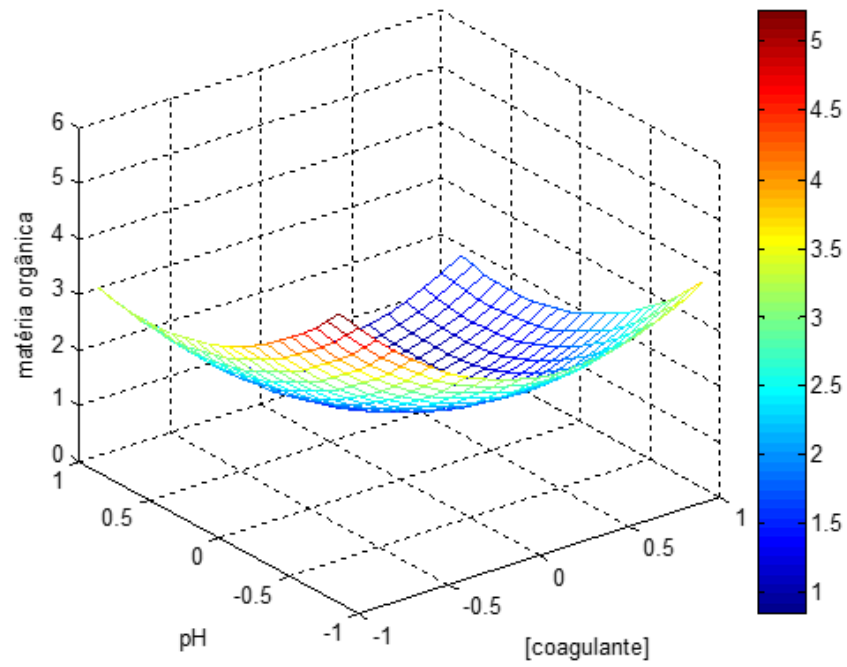
Matéria orgânica = $1.667 - 0.65X_1 + 0.433.X_2 + 1.233X_1^2 + 0.533.X_2^2 - 1.097X_1.X_2$ (Equação 4)

Através do gráfico de curvas de contorno (APÊNDICE D – Figura 4) podemos perceber que para a coagulação com tanino a concentração (X_1) apresenta um efeito mais significativo do que o pH (X_2). E através do gráfico de superfície resposta da Figura 21-B podemos afirmar que alta concentração de matéria orgânica apenas é obtida quando a concentração (X_1) é experimentada no nível inferior e o pH (X_2) é experimentado no nível superior.

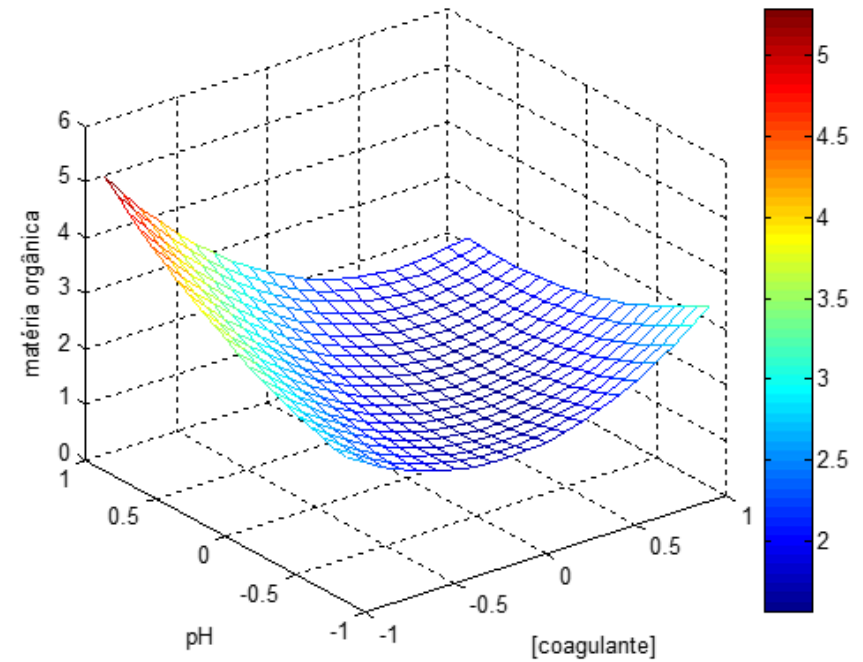
Avaliando a matéria orgânica através da comparação dos gráficos de superfície resposta (Figura 21), obtemos que a coagulação com sulfato de alumínio (Figura 21-A) apresentou maior redução nos teores de matéria orgânica, embora tenha uma região ótima menor do que a região ótima quando o ensaio de coagulação foi realizado com tanino (Figura 21-B). O modelo para o tanino obteve em valores absolutos de menor redução na matéria orgânica, embora que a região ótima do tanino tenha sido mais ampla podendo apresentar maior segurança na utilização deste coagulante.

Avaliando o parâmetro pH vemos que o comportamento é semelhante ao obtido com a turbidez, onde temos que os menores resultados de MO ocorrem quando o coagulante sulfato de alumínio é experimentado no maior nível e o tanino é experimentado no menor nível de pH.

Figura 21 - Gráfico de superfície resposta para a matéria orgânica, quando variamos a concentração do coagulante e o pH. No Gráfico (A) temos a coagulação com sulfato de alumínio e no gráfico (B) a coagulação com tanino.



(A)



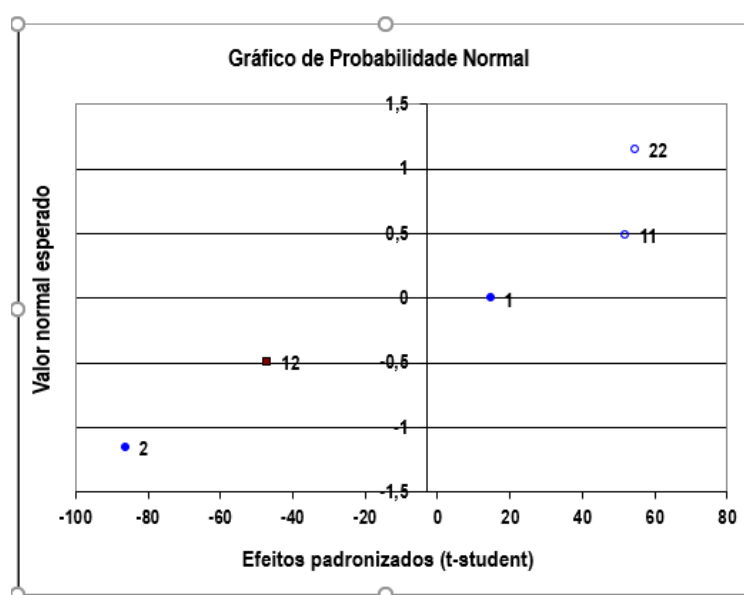
(B)

Fonte: o autor.

Conforme é apresentado no gráfico de probabilidade normal (Figura 22) o alumínio residual mostrou ser dependente do pH (X2) apresentando efeito negativo, isto é quanto maior o pH, menor é o alumínio residual. E a concentração de coagulante (X1) apresentou efeito positivo, isto é, quanto maior a concentração de coagulante, maior é o alumínio residual.

Neste caso, pode-se observar no gráfico de probabilidade normal (Figura 22) que o efeito de segunda ordem entre a concentração de coagulante (X1) e pH (X2) foi significativo, indicando antagonismo entre as variáveis, isto é, quando ambas as variáveis são experimentadas no nível superior (maior concentração e maior pH) o alumínio residual diminui.

Figura 22 - Gráfico de probabilidade normal para o alumínio residual, no planejamento experimental Doehlert com sulfato de alumínio.



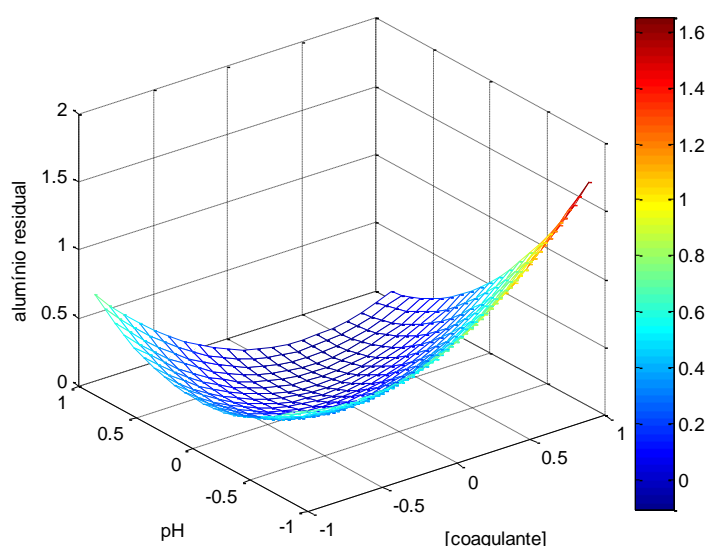
Fonte: o autor.

A partir dos dados da Tabela 4 é possível obter um modelo matemático descrito pela equação 5, podendo ser a partir desta obtido o gráfico de curvas de contorno (APÊNDICE D – Figura 5) e o gráfico de superfície resposta (Figura 23).

Alumínio residual = $0.03 + 0.075.X1 - 0.442.X2 + 0.415X1^2 + 0.438X2^2 - 0.479X1.X2$ (Equação 5)

Pode-se chegar as mesmas considerações descritas para o gráfico de probabilidade normal destacando-se que a região ótima de alumínio residual ocorre quando há o efeito do antagonismo, ou seja, quando a concentração de coagulante (X1) e o pH (X2) aumentam, o alumínio residual diminui. E que fora da região ótima o alumínio residual tende a estar fora do padrão permitido pela legislação ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$) (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017).

Figura 23 - Gráfico de superfície resposta para o alumínio residual, quando variamos a concentração do coagulante sulfato de alumínio e o pH.



Fonte: o autor.

5.3 ANÁLISE DE ALUMÍNIO RESIDUAL E TESTE DE ESTABILIDADE

Foi realizado teste de estabilidade afim de verificar a estabilidade do complexo formado na análise de alumínio residual. Portanto, foram realizados 3 pontos da curva de calibração em duplicata (o ponto mais baixo: $0,05 \text{ mg L}^{-1}$; o ponto mais alto: $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ e um ponto intermediário: $0,20 \text{ mg L}^{-1}$) e mais duas amostras distintas de água tratada com sulfato de alumínio. De acordo com o método de análise deve-se adicionar o bicarbonato de amônio e a alizarina e esperar 10 minutos para então adicionar o ácido acético. Após a adição do ácido acético iniciou-se a cronometrar o tempo. A primeira leitura foi realizada após 10 minutos e as leituras seguintes foram realizadas a cada 15 minutos conforme segue na Tabela 6. Os resultados das leituras estão expressos em absorvância.

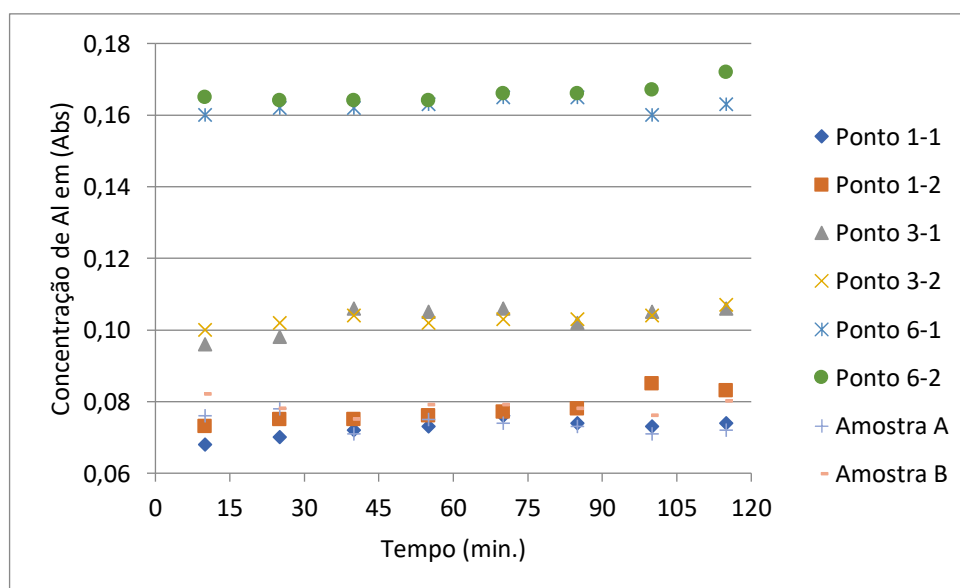
Tabela 6 – Resultados em absorvância do teste de estabilidade na análise de alumínio residual.

Ponto mg.L ⁻¹	Tempo em minutos								media	desvpad	
	10	25	40	55	70	85	100	115			
0,05	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,00
0,05	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,00
0,20	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,10	0,11	0,11	0,10	0,10	0,00
0,20	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,10	0,10	0,00
0,50	0,16	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,16	0,16	0,16	0,16	0,00
0,50	0,17	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,00
Amostra 1	0,08	0,08	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,00
Amostra 2	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,00

Fonte: o autor.

Os resultados das leituras (em absorvância) de cada ponto apresentaram para a maioria das leituras um desvio padrão menor do que 0,002, não sendo uma variação significativa no intervalo de até 115 minutos, sendo então considerado um método adequado para a leitura das amostras de alumínio residual. Abaixo na Figura 24 segue a variação de cada ponto analisado, bem como das duas amostras de água tratada.

Figura 24 - Variação da concentração de alumínio residual em Absorvância ao longo do intervalo de tempo.



Fonte: o autor.

6. ANÁLISE DE CUSTOS E IMPACTO AMBIENTAL

6.1 COMPARAÇÃO ENTRE O COAGULANTE SULFATO DE ALUMÍNIO E TANINO

Neste trabalho foi realizado um estudo da viabilidade econômica de utilização dos coagulantes estudados. O objetivo deste estudo é verificar se o coagulante proposto para substituir o sulfato de alumínio apresenta custo competitivo para ser utilizado no tratamento de água para abastecimento público, conforme segue na tabela 7.

Tabela 7 - Tabela de comparação entre os coagulantes sulfato de alumínio e Acquapol C1

Característica	Sulfato de alumínio	Acquapol C1
Empresa produtora	CORSAN	Acquaquimica
Estado físico	líquido	líquido
Disponibilidade de entrega	caminhão 10m ³	caminhão 12m ³
Concentração (m V ⁻¹)	65%	30%
Concentração ótima (g m ⁻³) ⁽¹⁾	22 ⁽¹⁾	08 ⁽¹⁾
Preço dos coagulantes (Kg)	R\$ 0,75	R\$ 3,26
Dosagem de cal hidratada (g m ⁻³)	2,5	0,0
Preço da cal hidratada (Kg)	R\$ 0,60	R\$ 0,60
Volume de lodo recolhido ⁽²⁾	100% ⁽²⁾	30% ⁽²⁾
Preço do recolhimento do lodo (km.m ³) ⁽³⁾	R\$ 0,10 ⁽³⁾	R\$ 0,10 ⁽³⁾

Fonte: o autor.

Portanto, com base nos valores apresentados foi parametrizado o custo dos produtos químicos utilizados na etapa de clarificação por metro cúbico de água produzida (Tabela 8), após foi estimado o valor do custo global da etapa de clarificação para um dia de produção de água tratada (Tabela 9), para tanto foi considerada a vazão média de 51 L s⁽⁴⁾, operando por 14h34min⁽⁴⁾ que totaliza o montante de 2674,14m³⁽⁴⁾ de água produzida por dia. Segundo informações operacionais da ETA de Arroio dos Ratos – CORSAN⁽⁴⁾. Durante o período, o montante de resíduo gerando foi 110m³ de lodo seco e o cálculo do recolhimento do mesmo foi realizado considerando a distância percorrida da ETA até o destino final totalizando 84,4 Km.

¹ Dosagem ótima do coagulante sulfato de alumínio: 22 g m³ (experimentos de ponto central, tabela 4). Dosagem ótima do coagulante tanino: 8 g m³ (experimento copo 4, tabela 5).

² Valor teórico de acordo com a revisão bibliográfica.

³ O preço do lodo recolhido é calculado de acordo com a equação: Custo do recolhimento de lodo seco = Distância percorrida (Km) × Volume de lodo seco (m³) × R\$ 0,10.

Fonte: http://www.pregaoonlinebanrisul.com.br/editais/0080_2017/222986.

⁴ Valores médios estimados baseados em 255 dias compreendidos entre 31/03/2017 e 10/12/2017.

Tabela 8 - Custo dos produtos químicos utilizados na etapa de clarificação por metro cúbico de água tratada para a ETA de Arroio dos Ratos.

Produto	Sulfato de alumínio	Tanino
Coagulante	R\$ 0,0165000	R\$ 0,026080
Ca(OH) ₂	R\$ 0,0015000	R\$ -
Recolhimento do lodo	R\$ 0,0013615	R\$ 0,000408

Fonte: o autor.

Tabela 9 - Custo dos produtos químicos utilizados na etapa de clarificação em um dia de produção de água tratada para a ETA de Arroio dos Ratos.

Produto	Sulfato de alumínio	Tanino
Coagulante	R\$ 44,1	R\$ 69,7
Ca(OH) ₂	R\$ 4,01	R\$ 0,00
Recolhimento do lodo	R\$ 3,64	R\$ 1,09
Custo total	R\$ 51,8	R\$ 70,8

Fonte: o autor.

Como pode-se observar na Tabela 9 o coagulante proposto no presente estudo apresenta custo 1,58 vezes superior ao sulfato de alumínio, porém o tratamento de água com tanino não necessita de alcalinizante reduzindo o custo deste produto. Além de que o recolhimento do lodo para o destino final torna-se uma vantagem uma vez que de acordo com (VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011), o volume de lodo gerado no tratamento de água quando realizado com coagulantes naturais pode chegar entre 20 a 30% do volume de lodo gerado com sulfato de alumínio, ou seja uma redução de no mínimo 70%.

Portanto, considerando-se todos os custos de um dia de produção de água tratada para a ETA de Arroio dos Ratos, o coagulante proposto obteve um aumento de 37% no custo total quando comparado ao tratamento de água realizado com sulfato de alumínio.

6.2 IMPACTO AMBIENTAL

Com relação aos impactos ambientais, pode se considerar que o coagulante proposto apresenta baixo impacto, já que os resíduos gerados são biodegradáveis e a sua utilização pode levar a uma redução de no mínimo 70% no volume total de lodo gerado quando comparado ao tratamento com o sulfato de alumínio.

7. CONCLUSÃO

O sulfato de alumínio gera um residual de alumínio que de acordo com a literatura mesmo abaixo da quantidade máxima permitida está sendo associado a doenças neuro degenerativas. Portanto se faz necessário estudar coagulantes alternativos.

O tanino foi comparado experimentalmente com o sulfato de alumínio, variando-se os parâmetros de concentração coagulante (X1) e pH (X2), obtendo resultados significativos, onde os gráficos de superfície resposta mostraram equivalência com os gráficos de probabilidade normal, apresentando para a turbidez efeito negativo para ambos coagulantes quando variamos a concentração de coagulante (X1) significando que quanto maior a concentração de coagulante menor a turbidez (efeito desejado) e o tanino apresentou menor variação na turbidez quando experimentado em diferentes níveis de concentração de coagulante (X1). Já para a MO o sulfato de alumínio apresentou maior redução nos teores, embora tenha obtido uma região ótima menor quando comparada a região ótima quando o ensaio foi realizado com o tanino, portanto para o tanino, embora não tenha obtido a mesma redução nos teores de MO, uma região ótima mais ampla pode representar maior segurança na utilização deste coagulante.

Ambos os coagulantes mostraram ser dependentes do pH (X2) apresentando entre si efeitos antagônicos, pois o sulfato de alumínio obteve melhores resultados em pH elevado (7,0) e o tanino obteve melhores resultados em pH baixo (5,0), estando de acordo com a literatura que cita que quando o tratamento é realizado com sulfato de alumínio o mesmo necessita da dosagem de alcalinizante. Uma vantagem da utilização do tanino é que o mesmo não necessita da dosagem de alcalinizante, apresentando bons resultados quando experimentado em pH 5,0.

A análise de custos verificou que o coagulante proposto tanino é aproximadamente 4,4 vezes mais caro que o coagulante sulfato de alumínio, contudo o processo realizado com tanino requer menos da metade da dosagem de coagulante, além de não necessitar de produto alcalinizante e possivelmente gerar 70% menos do volume de lodo do que o tratamento realizado com sulfato de alumínio. Portanto o tratamento de água quando realizado com tanino apresentou um aumento global de custos de 37% em relação ao tratamento de água utilizando o sulfato de alumínio.

O tratamento de água quando realizado com tanino apresenta vantagem ambiental já que o mesmo é obtido através de reflorestamento (processo renovável), e o coagulante sulfato de alumínio é extraído da bauxita através de mineração (processo não renovável), além de que o Rio Grande do Sul apresenta potencial para o cultivo de acácia negra. Outra vantagem do tanino é que o lodo produzido pela coagulação é biodegradável e isento de metais, todavia que quando utilizado o sulfato de alumínio o lodo representa a contaminação de alumínio.

Com base nos resultados obtidos, através da proposta de utilização de um coagulante natural para realizar a coagulação da água bruta em ETA, pode-se concluir que a proposta da utilização do tanino apresentou viabilidade técnica e não apresentou viabilidade econômica para ser implementada na ETA de Arroio dos Ratos – CORSAN.

8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Novos trabalhos devem ser realizados a fim de investigar melhor a utilização do tanino no tratamento de água, um importante aspecto que não foi abordado no trabalho é um comparativo do consumo de cloro residual \times MO para ambos os coagulantes e a sua relação com o Carbono Orgânico Total (COT) na água tratada.

Poderá ser estudado se a utilização de tanino na ETA requer maior quantidade de gás cloro na etapa de desinfecção devendo também verificar se haverá geração de trihalometanos (THM), devendo haver atendimento da legislação para o COT e o THM. E realizar nova avaliação de custos englobando o consumo de gás cloro.

Sugere-se realizar novos estudos de viabilidade econômica em sistemas que utilizem grande quantidade de alcalinizante quando o tratamento de água é realizado com sulfato de alumínio afim de comparar o custo com o tratamento de água com o tanino.

REFERÊNCIAS

- A. AMIRTHARAJAH KIRK M. MILLS. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. **American Water Works Association**, Minnesota, v. 74, p. 210–216, 1982.
- AGENCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. Demanda e disponibilidade de recursos hídricos no Brasil. **Cadernos de Recursos Hídricos**, Brasília, v. 2, p. 123, 2007.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Improvement of water treatment pilot plant with Moringa oleifera extract as flocculant agent. **Environmental Technology**, v. 30, n. 6, p. 525–534, 2009.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GÓMEZ-MUÑOZ, M. C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal**, Badajoz, v. 162, n. 3, p. 1019–1025, 2010.
- BONGIOVANI, Milene Carvalho et al. Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para a obtenção de água potável. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 32, n. 2, p. 167–170, 2010.
- BONGIOVANI, Milene Carvalho et al. Removal of natural organic matter and trihalomethane minimization by coagulation/flocculation/filtration using a natural tannin. **Desalination and Water Treatment**, Maringá, v. 57, n. 12, p. 5406–5415, 2016.
- CLETO, Catarina Isabel Terenas Pinto. **O alumínio na água de consumo humano**. 2008. p. 98. Dissertação (Mestrado). Departamento de química. 2008.
- CORAL, L. A.; BERGAMASCO, R.; BASSETTI, F. J. 2 International Workshop Advances in Cleaner Production. 20 a 22 maio 2009, São Paulo. **Estudo da Viabilidade de Utilização do Polímero Natural (TANFLOC) em Substituição ao Sulfato de Alumínio no Tratamento de Águas para Consumo**. São Paulo, p. 1–9, 2009.
- CORSAN/SUTRA/DECA/DEPAN. **Curso básico de tratamento de água e esgoto**. Porto Alegre: CORSAN.
- CORSAN/SUTRA/DECA. **Procedimentos operacionais**. 1. ed. Porto Alegre: CORSAN, 2018. v. 1
- CORSAN. Edital de pregão eletrônico para registro de preços nº. 0080/2017. Disponível em: <http://www.pregaoonlinebanrisul.com.br/editais/0080_2017/222986>. Acesso em: 07/12/2018.
- DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, Luiz; **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005. v. 1 e 2.
- DIAZ, A. et al. A preliminary evaluation of turbidity removal by natural coagulants indigenous to Venezuela. **Process Biochemistry**, Maracaibo, v. 35, n. 3–4, p. 391–395, 1999.
- EUGENE W. RICE; LAURA BRIDGEWATER. **Standard methods for the examination of**

- water and wastewater**. 22. ed. Washington, USA: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2012. v. 1.
- FERMINO, Lilian De Souza; RIBEIRO, Rosa Maria. VIII Mostra interna de Trabalhos de Iniciação Científica I Mostra Interna de Trabalhos de Iniciação Tecnológica e Inovação. **Tratamento de águas com coagulante convencional e coagulante alternativo**. Maringá. 23 a 26 outubro de 2016. Maringá, p. 1-5, 2016.
- FILHO, Davino Francisco dos Santos. **Tecnologia de Tratamento de água: água para indústria**. 3. ed. São Paulo: Nobel, 1987. v. 1
- FIORENTINI, Viviane. **Uso do tanino no processo de tratamento de água como melhoria em sistema de gestão ambiental**. 2005. p. 124. Dissertação (Mestrado). Programa de pós graduação em engenharia de produção. Santa Maria, 2005.
- FLATEN, Trond Peder. Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. **Brain Research Bulletin**, v. 55, n. 2, p. 187–196, 2001.
- FRIGHETTO, R. T. S. et al. O potencial da espécie *Moringa oleifera* (Moringaceae). I. A planta como fonte de coagulante natural no saneamento de águas e como suplemento alimentar. **Revista Fitos Eletrônica**, São Paulo, v. 3, p. 78–88, 2013.
- GHEBREMICHAEL, Kebeab a. **Moringa Seed and Pumice As Alternative Natural Materials For Drinking Water Treatment**. 2004. p 70. Tese (Doutorado), KTH Land and Water Resources Engineering. 2004.
- HAMEED, Yasir Talib et al. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 494–503, 2016.
- HELLER, LÉO; PÁDUA, Valter Lúcio De. **Abastecimento de água para consumo humano**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2016. v. 1 e 2
- J. SÁNCHEZ-MARTÍN, M. GONZÁLEZ-VELASCO, Beltrán-Heredia. Acacia mearnsii de Wild Tannin-Based Flocculant in Surface Water Treatment. **Journal of Wood Chemistry and Technology**. 2009, p. 119–135, 2009.
- JIAO, Ruyuan et al. Influence of coagulation mechanisms and floc formation on filterability. **Journal of Environmental Sciences**, v. 57, p. 338–345, 2017.
- LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 4. ed. Campinas: Átomo, 2016. v. 1
- MANGRICH, Antonio S. et al. Química verde no tratamento de águas: Uso de coagulante derivado de tanino de acacia mearnsii. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 2–15, 2014.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. MINISTÉRIO DA SAÚDE DE 03 DE OUTUBRO DE 2017. [s. l.], p. 20, 2017.

MISHRA, Anuradha; CLARK, James. **Green Materials for Sustainable Water Remediation and Treatment**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2013.

MORAES, LEILA CRISTINA KONRADT. **Estudo dos processos de coagulação e floculação seguidos de filtração com membranas para a obtenção de água potável**. 2009, p. 223. Tese (Doutorado), programa de pós-graduação em engenharia química Universidade Estadual de Maringá. 2009.

ÖZACAR, Mahmut; SENGIL, I. Ayhan. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 229, n. 1–3, p. 85–96, 2003.

PAVANELLI, Gerson. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. 2001, p. 233. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos 2001.

RAMAMURTHY, Chitteti. Evaluation of eco-friendly coagulant from *Trigonella foenum-graecum* seed. **Advances in Biological Chemistry**, Puducherry, v. 02, n. 01, p. 58–63, 2012.

REBAH, F. Ben; SIDDEEG, S. M. Cactus an eco-friendly material for wastewater treatment : A review. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, v. 8, n. 5, p. 1770–1782, 2017.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansae*). **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 3, p. 851–858, 2010.

SPERLING, Marcos Von. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos (princípios do tratamento biológico de águas residuárias)**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1996. v. 1.

SRINIVASAN, P. T.; VIRARAGHAVAN, T.; SUBRAMANIAN, K. S. Aluminium in drinking water. **Water SA**, Ontario, v. 25, n. 1, p. 5, 1999.

TANAC. **Tanfloc sg**. Montenegro, Brasil.

VALVERDE, Karina Cardoso et al. Coagulation diagram using the *Moringa oleifera* Lam and the aluminium sulphate, aiming the removal of color and turbidity of water. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 35, n. 3, 2013.

VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, T. Vimal Kumar. Application of Plant Based Coagulants for Waste Water Treatment. **International Journal of Advanced Engineering Research and Studies**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 88–92, 2011.

WEI, Ning et al. Coagulation behavior of polyaluminum chloride: Effects of pH and coagulant

- dosage. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, China, v. 23, n. 6, p. 1041–1046, 2015.
- ZARCHI, Idit; FRIEDLER, Eran; REBHUN, Menahem. Polyaluminium chloride as an alternative to alum for the direct filtration of drinking water. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 34, n. 9, p. 1199–1209, 2013.
- ZHANG, Zhongguo et al. Hydrolysis of polyaluminum chloride prior to coagulation: Effects on coagulation behavior and implications for improving coagulation performance. **Journal of Environmental Sciences**, v. 57, p. 162–169, 2017.

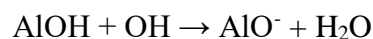
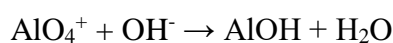
APÊNDICE A – OUTROS COAGULANTES UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA

1. Policloreto de alumínio (PAC)

O Policloreto de alumínio (PAC) é um coagulante inorgânico catiônico pré-polymerizado (ZHANG et al., 2017). A proporção de polímeros para monômeros, bem como a estabilidade das espécies poliméricas, depende das condições de produção do PAC (ZARCHI; FRIEDLER; REBHUN, 2013). Assim os produtos podem diferir quanto o seu grau de neutralização, sendo um parâmetro muito importante do PAC que se refere ao número médio de íons hidroxila por átomo de alumínio ($[OH]/[Al]$), este grau pode variar de 0 (baixa basicidade) a 3 (alta basicidade) (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005; ZARCHI; FRIEDLER; REBHUN, 2013). Depois do sulfato de alumínio é o coagulante mais comum e está se tornando cada vez mais popular no processo de coagulação/floculação. O PAC tem muitos benefícios sobre a convencional utilização de sais de alumínio ou ferro. O PAC apresenta melhor desempenho em baixa temperatura, menos resíduos de alumínio, menor volume de lodo, menor efeito no pH da água durante o processo de tratamento da água, e a etapa de coagulação ocorre mais rapidamente quando utilizado o PAC (ZHANG et al., 2017).

A sua fórmula química geral é $Al_x(H_2O)_{(6x-2y)}(OH)_yCl_{3x-y}$ ou $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ para $0 < m < 3n$.

Wei e col. (WEI et al., 2015) estudaram a turbidez residual e o potencial Zeta (PZ) para variações de dosagens do coagulante PAC com pH constante. O efeito do pH sobre o PZ pode ser explicado pela reação de ionização que ocorre na superfície coagulada. Por exemplo, as seguintes reações ocorrem para o óxido de alumínio hidratado, onde o Al apresenta um sítio ionizável na superfície sólida.



A produção de precipitados de PAC afeta a coagulação por neutralização de carga. O pH ótimo para coagulação de PAC está relacionado ao valor de pH no qual a formação do precipitado é maximizada. Baseada na teoria da coagulação, os precipitados de PAC possuem três funções no processo de coagulação.

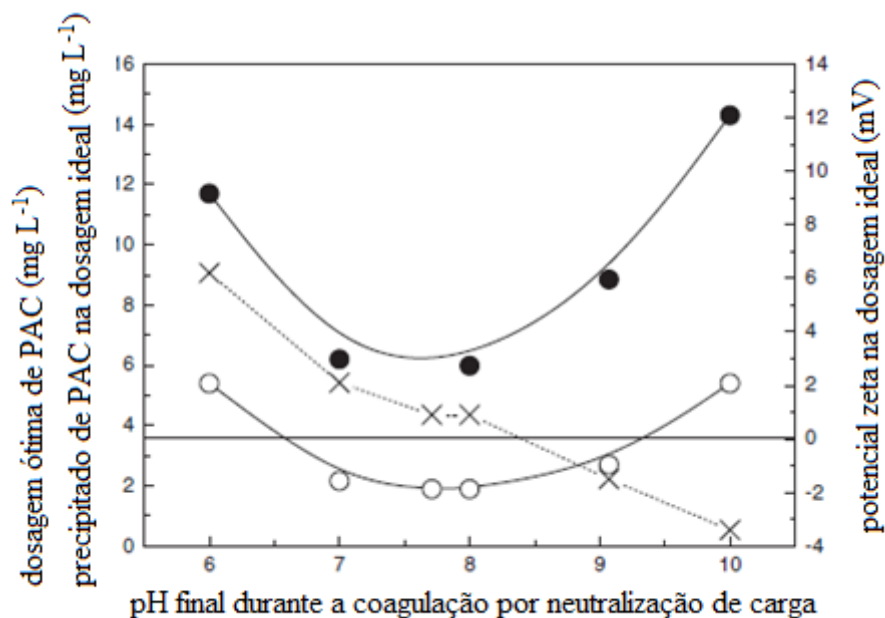
- A superfície precipitada com carga positiva pode neutralizar as cargas nas superfícies de partículas primárias suspensas na água (isto é, precipitação por adsorção-neutralização).

- Os precipitados aumentam em número e tamanho de partículas durante o processo de floculação e, em seguida, melhoram a eficiência de floculação baseada na teoria da floculação orto-cinética.

- Os precipitados estão envolvidos e emaranhados na camada eletrostática facilitando a coagulação por neutralização de carga (WEI et al., 2015).

A Figura 1 apresenta, o efeito do pH e do potencial Zeta na dosagem ideal de PAC, e a influencia na precipitação e na dosagem ideal durante a coagulação por neutralização de carga, utilizando como água bruta uma amostra contendo caulim na concentração inicial de 100 mg L⁻¹.

Figura 1 - Relação entre a dosagem de coagulante, potencial zeta e a quantidade de precipitado formado.



Dosagem ótima de PAC ● precipitações de PAC na dosagem ótima; × potencial zeta na dosagem ideal.

Fonte: adaptado de (WEI et al., 2015).

O potencial Zeta (PZ) na dose ideal de PAC é de 0 mV e de acordo com a teoria de coagulação por neutralização de carga, o ZP ótimo deve ser 0 mV, porque não há repulsão eletrostática entre duas partículas diferentes. Na Figura 1 visualizamos que precipitados de PAC formam-se quando PZ é próximo de zero, otimizando assim o desempenho da coagulação, como ocorre no pH 8,0 com o ZP de +0,9 mV, são necessários menos precipitados de PAC

assim menos quantidade de PAC é necessário para a eficiência ideal de coagulação. Quando o ZP de partículas está longe de 0, como no pH 6,0 (com ZP de +2,1 mV) ou pH 10,0 (com ZP de -3,4 mV), mais precipitados de PAC são necessários, portanto, maior quantidade de PAC é necessária para a eficiência ideal de coagulação (WEI et al., 2015).

Léo Heller e Valter Lúcio de Pádua mostram que é possível obter turbidez remanescente de 0,5uT mesmo reduzindo a dosagem de coagulante de 15 mg L⁻¹ para 5 mg L⁻¹, desde que o pH de coagulação fosse alterado de 6,0 para 4,4 respectivamente (FILHO, 1987).

2. Coagulantes contendo Ferro

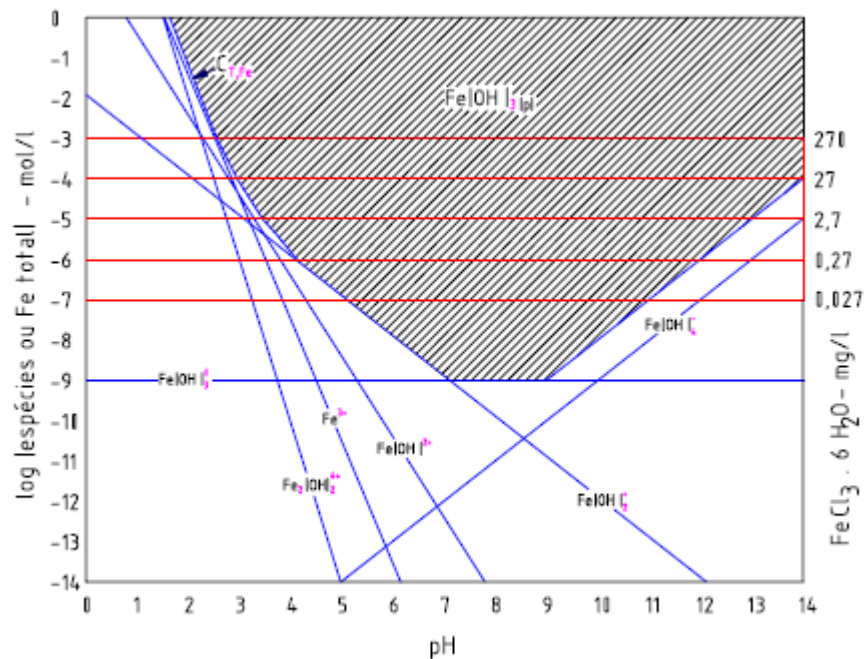
2.1 Cloreto Férrico

No Brasil também é muito utilizado o Cloreto Férrico como coagulante sua fórmula química é FeCl₃.6H₂O. A dissolução do cloreto férrico na água gera Fe(OH)₃ como precipitado e espécies hidrolisadas em equilíbrio Fe⁺³, Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe₂(OH)₂⁴⁺, Fe(OH)₄⁻, Fe(OH)₃⁰. A concentração total de ferro é dada por:

$$C_{T, Fe} = [Fe^{+3}] + [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe_2(OH)_2^{4+}] + [Fe(OH)_4^-]$$

E o diagrama de solubilidade do Ferro III (Figura 2) é apresentado como concentração molar das espécies × pH (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005).

Figura 2 - Diagrama de equilíbrio heterogêneo do hidróxido de ferro III.



Fonte: (PAVANELLI, 2001) adaptado de (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005).

2.2 Sulfato Ferroso Clorado e Sulfato Férnico

O sulfato ferroso clorado e o sulfato férrico são utilizados como coagulantes em algumas estações de tratamento de água. A suas fórmulas químicas são respectivamente $[\text{FeCl}_3 \times \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ e $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}]$ (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005).

3. Comparação entre o PAC e Sulfato de Alumínio

Os coagulantes de PAC são menos dependentes do pH e da temperatura do que o sulfato de alumínio. Zarchi e colaboradores (ZARCHI; FRIEDLER; REBHUN, 2013) mostraram que o desempenho do coagulante é mais influenciado pelas espécies presentes durante o processo de coagulação do que especificamente as espécies presentes nos reagentes originais. O PAC é um coagulante mais eficiente que o sulfato de alumínio, pois obtém-se mesma eficiência de coagulação utilizando uma dosagem menor de PAC do que de sulfato de alumínio para o mesmo valor de pH. Sem necessidade de adição de ácido ou base para ajuste de pH. Conseqüentemente, em seu estudo o custo com produtos químicos necessários para o

processo de tratamento de água foi 86% menor com PAC do que com sulfato de alumínio (ZARCHI; FRIEDLER; REBHUN, 2013).

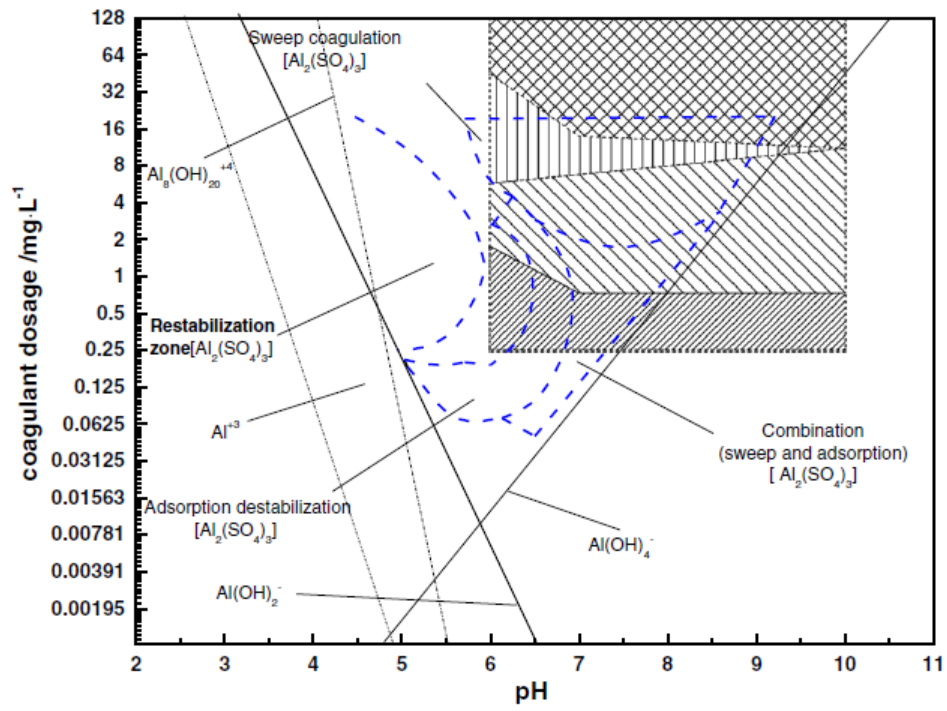
Nos experimentos de coagulação realizados Zarchi e colaboradores (ZARCHI; FRIEDLER; REBHUN, 2013), utilizaram 8 compostos de PAC com diferentes graus de basicidade, obtendo diferentes resultados para alumínio residual quando os mesmos foram comparados ao sulfato de alumínio. Quando utilizou PAC de alta basicidade não obteve aumento na concentração de alumínio residual na água. Enquanto que o PAC de baixa basicidade aumentou em aproximadamente $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ a concentração de alumínio residual quando comparado a utilização com sulfato de alumínio.

A relação entre basicidade e alumínio residual pode ser explicada pela razão de monômero/polímero, complexação com partículas na água (ZARCHI; FRIEDLER; REBHUN, 2013).

Wei e colaboradores (WEI et al., 2015) citam o artigo de (A. AMIRTHARAJAH KIRK M. MILLS, 1982) onde as zonas de coagulação utilizando sulfato de alumínio foram graficados (Figura 3) para comparação com as zonas de coagulação do PAC. Existem diferenças entre as zonas de coagulação dos dois coagulantes. Em primeiro lugar, uma dosagem maior de PAC é necessária em relação ao sulfato de alumínio para ocorra a coagulação pelos mecanismos de neutralização de carga e varredura. Em segundo lugar, devido aos valores ótimos de pH para a formação de precipitados a coagulação eficiente ocorre a um pH mais alto para PAC (pH 8,3) contra o pH 4,5 a 5,5 para o sulfato de alumínio. Em terceiro lugar, a zona de reestabilização desaparece a um pH mais alto para PAC do que o sulfato de alumínio, porque o PAC forma menor quantidade de precipitado do que o sulfato de alumínio.

Portanto, o PAC possui uma faixa mais ampla de dosagem de coagulação do que o sulfato de alumínio. Além disso, PAC realiza muito bem a coagulação em zonas onde o sulfato de alumínio não pode induzir a coagulação, como as zonas abaixo da linha de equilíbrio entre Al(OH)_3 e Al(OH)^{-4} (WEI et al., 2015).

Figura 3 - Relação entre as espécies formadas na hidrólise do coagulante.



Fonte: (WEI et al., 2015).

APÊNDICE B – COAGULANTES UTILIZADOS COMO AUXILIARES DE COAGULAÇÃO

1. Coagulantes como auxiliares de coagulação

Polímeros sintéticos e naturais são utilizados como auxiliares de coagulação, possuem a finalidade de reduzir as dosagens de coagulante melhorando a qualidade da água decantada e filtrada, conferem maior densidade ao floco aumentando a velocidade de sedimentação dos mesmos. Reduzem o volume de lodo gerado e auxiliam na desidratação do mesmo, reduzem os gastos com alcalinizantes para correção do pH final e diminuem o tempo de carreira média dos filtros (redução do período de trabalho do filtro sem precisar lavar gerando economia no volume total de água gasto na sua lavagem em determinado período). Redução da quantidade de sólidos suspensos na água tratada aumentando a eficiência na desinfecção e diminuindo a deposição de lodo na rede de distribuição e reservatórios da cidade (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005; HELLER, LÉO; PÁDUA, 2016; LIBÂNIO, 2016).

Os polímeros auxiliares de coagulação são chamados de polieletrólitos e são originários de proteínas e polissacarídeos. Possuem grupos funcionais ionizáveis capazes de serem adsorvidos na superfície dos coloides (DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005). Quanto mais atuante o grupo funcional mais facilitará a adsorção das partículas no polímero (FILHO, 1987). É caracterizado por empregar polímeros de elevada massa molar na ordem de $>10^6$. O polímero deve ser longo o suficiente para diminuir o efeito repulsivo da dupla camada quando ocorre a aproximação de mais de uma partícula e assim permitir a adsorção da partícula e posteriormente formar ligações químicas com as cadeias poliméricas (LIBÂNIO, 2016).

2. Coagulantes sintéticos

Os coagulantes sintéticos são utilizados como auxiliares de floculação como coagulantes coadjuvantes no processo e podem ser classificados de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Principais tipos de coagulantes sintéticos utilizados no tratamento de água.

Classificação	Coagulantes sintéticos Descrição	Exemplo
Coagulante não iônico	É um polímero que não se ioniza em água, assim não apresenta sítios ionizáveis. Essa classe de polímeros não é considerada polieletrólito, mas é incluída na categoria devido a semelhança de aplicações.	poliacrilamida e óxido de polietileno
Coagulante catiônico	É aquele coagulante que quando dissolvido na água se ioniza e adquire sítios ionizáveis positivos, atuando como um cátion.	Brometo de polivinilpirídio, polidialil-dimetil amônia, policloreto de alumínio (PAC), poli[N-(dimetilaminopropil) metacrilamida]
Coagulante aniônico	É aquele que quando dissolvido na água se ioniza e adquire sítios ionizáveis negativos, atuando como um anión apresenta sítios ionizáveis negativos.	Poliestireno sulfonato de sódio, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico.
Coagulante anfótero	Apresenta sítios ionizáveis negativos (aniônicos) e positivos (catiônicos).	Cloreto de N-(3-metilacrilamidopropil)-N,N,N-trimetilamonio (MAPTAC)

Fonte: Adaptado de ((DANTAS, ANGELA DI BERNARDO; DI BERNARDO, 2005);(FILHO, 1987; MISHRA; CLARK, 2013).

APÊNDICE C – OUTROS COAGULANTES NATURAIS UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA

1. Amido

Este grupo inclui dois principais polissacarídeos industriais, amido e celulose. O amido é o principal polissacarídeo de reserva alimentar das plantas e serve como principal fonte de carboidratos na dieta do homem e dos animais. É uma mistura de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina. A utilização de amido se caracteriza pela alta viscosidade de sua solução e características de gelificação. Essas propriedades podem ser alteradas por modificações químicas (MISHRA; CLARK, 2013).

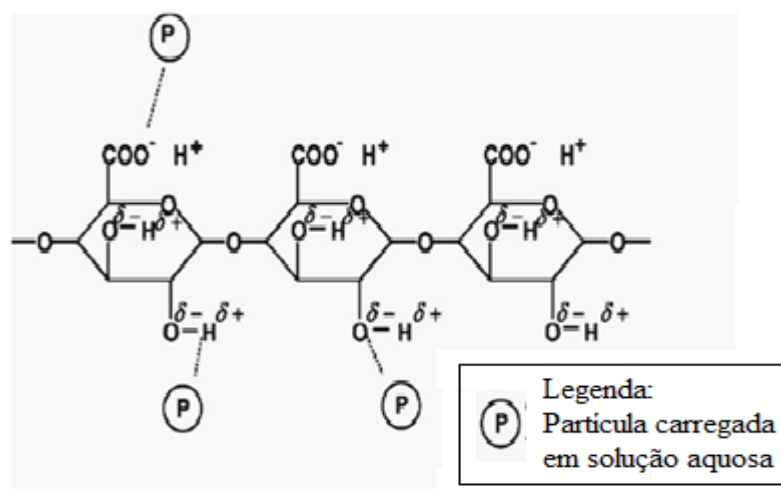
O amido é utilizado como um coagulante; no entanto, sua eficiência de coagulação é baixa. O amido é geralmente modificado para obter produtos com boa eficiência de coagulação (MISHRA; CLARK, 2013).

2. Cactos

Diferentes espécies de cactos foram testadas, podendo ser utilizadas no tratamento de água e efluentes. Porém deve-se ter atenção para implementar em regiões em que os cactos são amplamente disponíveis, assim não gerando impacto ambiental (REBAH; SIDDEEG, 2017).

A aplicação de espécies de cactos para tratamento de água é bastante recente em comparação com outros coagulantes naturais. As espécies de cactos mais estudadas são *Opuntia*, *Cactus latifaria*. A capacidade de coagulação dos cactos é mais provável atribuída à presença um carboidrato viscoso e complexo que confere à planta grande capacidade de retenção de água. O ácido galacturônico é possivelmente o ingrediente ativo que proporciona a capacidade de coagulação apesar de representar apenas 50% de remoção da turbidez. Segundo Vijayaraghavan (VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011) possivelmente o ácido galacturônico existe predominantemente na forma polimérica [ácido poligalacturônico] realizando a coagulação no mecanismo “*interparticle bridging*”, entre as partículas adsorvendo as impurezas. As interações associadas à adsorção e formação de ponte entre a superfície a qual estão aderidos e outras partículas, na coagulação, são mostradas na (Figura 1), a estrutura de ácido poligalacturônico evidentemente indica que é aniônico devido à desprotonação parcial de grupo funcional carboxílico em solução aquosa. A existência de tais grupos funcionais ao longo da cadeia de ácido poligalacturônico implica que pode ocorrer quimissorção entre partículas carregadas entre os grupos $-COO^-$. A presença de grupos $-OH$ ao longo de sua cadeia polimérica também infere possível interação intra molecular podem distorcer a linearidade da cadeia polimérica (VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011).

Figura 1 - Representação do ácido poligalacturônico em solução aquosa e possível predomínio interações moleculares associadas à adsorção e à “*interparticle bridging*”.



Fonte: (VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011).

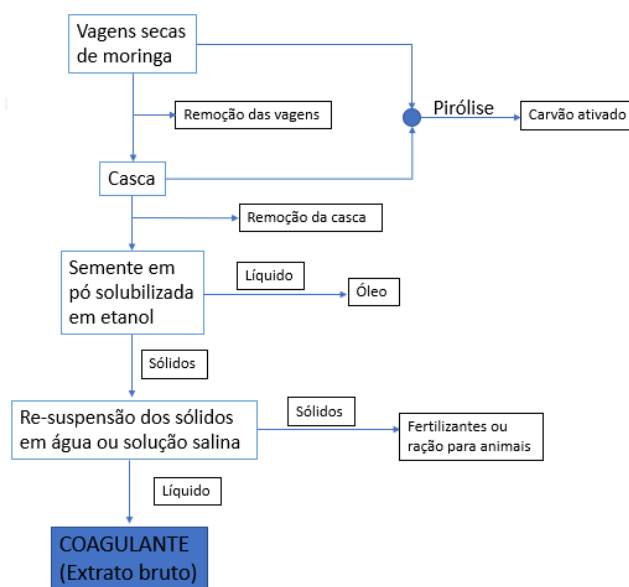
3. Acácia Branca (*Moringa Oleifera*)

A *Moringa Oleifera* pertence à a família *Moringaceae*, ela é composta apenas por um gênero (*Moringa*) e 14 espécies. É uma pequena árvore, nativa do norte da Índia, tem crescimento rápido, e se adapta a diversos tipos de solo e é tolerante a seca (MISHRA; CLARK, 2013; VALVERDE et al., 2013; VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011). Sendo possível aplica-la a regiões do nordeste do Brasil onde há escassez de água potável (FRIGHETTO et al., 2013).

É um dos coagulantes naturais mais estudados. Entre muitas outras propriedades, as sementes de *Moringa Oleifera* possuem uma proteína coagulante catiônica que pode ser usada tanto na clarificação da água para uso doméstico como também no tratamento de águas residuais. Contudo, se utilizarmos o extrato bruto da moringa como coagulante haverá problemas no residual de carbono orgânico dissolvido (COD) podendo tornar seu uso na água potável não viável, esse aumento acontece pelo fato do extrato ter alta concentração de matéria orgânica, nutrientes e vitaminas, podendo interferir no processo de coagulação, consequentemente aumentando os valores de matéria orgânica, cor e turbidez. Sendo, portanto, necessário purificar o coagulante. Contudo, a aplicação direta do coagulante purificado ainda não é possível sob a hipótese de sustentabilidade não havendo tecnologia apropriada para baratear o custo. Portanto, deve-se buscar procedimentos de purificação simples e de baixo

custo, ou a combinação deste produto com outros coagulantes (FERMINO; RIBEIRO, 2016; VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, 2011).

Figura 2 - Purificação e processo produtivo da moringa.

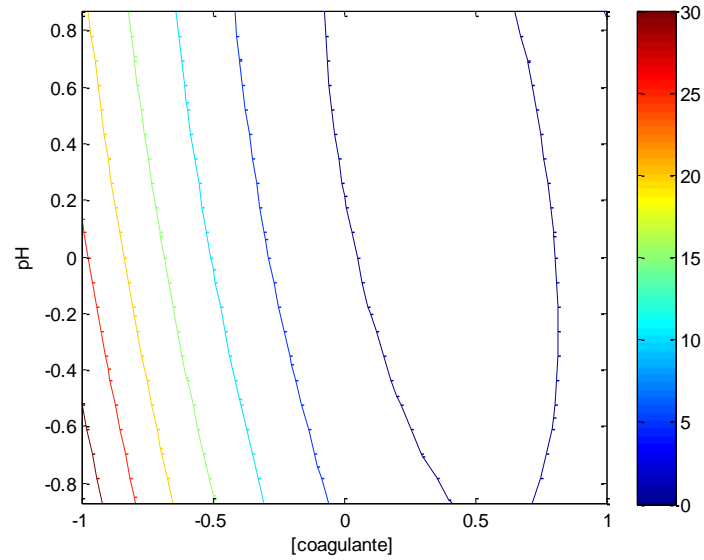


Fonte: (GHEBREMICHAEL, 2004).

Beltrán Heredia e colaboradores (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009) estudaram 5 tipos diferentes de água bruta, obtendo 70% de remoção de turbidez, sendo pouco satisfatórios, apenas foi removida totalmente a turbidez quando foi aplicado um filtro lento de areia (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009). O tratamento para águas que apresentam baixa turbidez é difícil, porque os flocos formados apresentam baixa sedimentação, ou seja, as sementes *de Moringa Oleífera* são menos eficazes em águas de baixa turbidez (FERMINO; RIBEIRO, 2016; VALVERDE et al., 2013). Quando testado não coagulou para água com turbidez inferior a 20 NTU (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009). Contudo um ponto positivo da Moringa é que além de atuar em uma extensa faixa de pH, ela não altera significativamente o pH da água após a realização da coagulação (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009; FERMINO; RIBEIRO, 2016; VALVERDE et al., 2013).

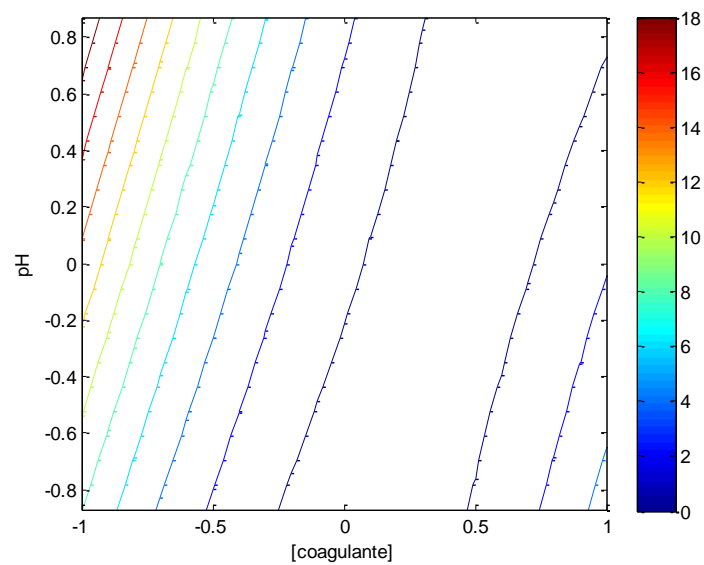
APÊNDICE D – GRÁFICOS DE CURVAS DE CONTORNO

Figura 1 - Gráfico de curvas de contorno para a turbidez, quando variamos a concentração do coagulante sulfato de alumínio e o pH.



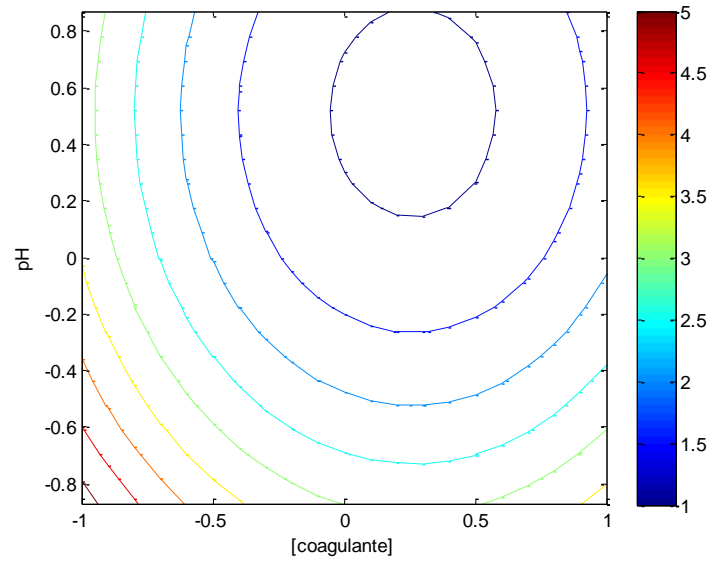
Fonte: o autor.

Figura 2 - Gráfico de curvas de contorno para a turbidez, quando variamos a concentração do coagulante tanino e o pH.



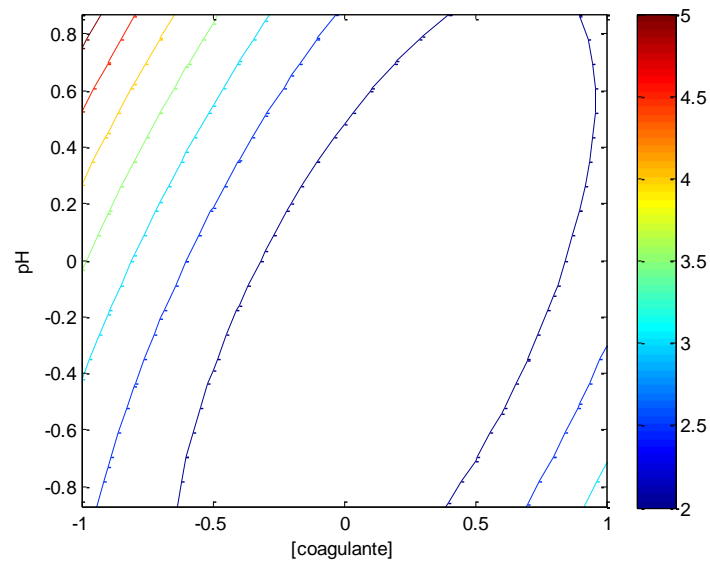
Fonte: o autor.

Figura 3 - Gráfico de curvas de contorno para a matéria orgânica, quando variamos a concentração do coagulante sulfato de alumínio e o pH.



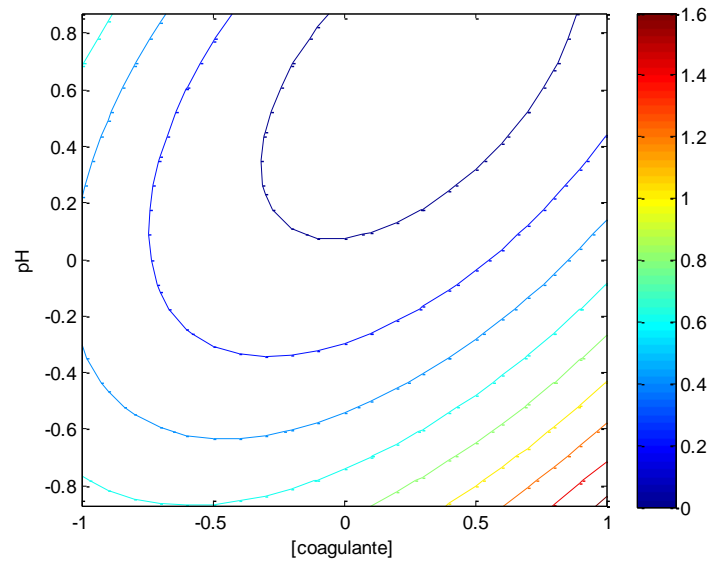
Fonte: o autor.

Figura 4 - Gráfico de curvas de contorno para a matéria orgânica, quando variamos a concentração do coagulante tanino e o pH.



Fonte: o autor.

Figura 5 - Gráfico de curvas de contorno para o alumínio residual, quando variamos a concentração do coagulante sulfato de alumínio e o pH.



Fonte: o autor.

APÊNDICE E – METODOLOGIAS UTILIZADAS NA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

1. Teste de clarificação, “*jar-test*”.

Os testes de clarificação foram realizados na CORSAN unidade de Arroio dos Ratos - RS, seguindo a metodologia de análise publicada em: (EUGENE W. RICE; LAURA BRIDGEWATER, 2012).

O teste de clarificação é realizado com a finalidade de determinar a melhor concentração de coagulante.

Etapas da execução do ensaio:

1. A coleta da amostra deverá ser armazenada em recipiente adequado para a segregação da amostra nos copos de coagulação. O equipamento de “*jar-test*” possui 6 copos de coagulação, onde cada copo possui capacidade de 1 L de água bruta.

2. Preparar soluções dos coagulantes em concentrações a 1%. A cada 1 mL desta solução corresponderá a concentração de 10 mg L^{-1} do coagulante estudado.

3. Colocar todos os copos no agitador e abaixar as hastes do equipamento. A quantidade de coagulante em cada copo é adicionada com pipeta, antes de iniciar a agitação. A adição do coagulante em todos os copos deverá ocorrer antes de iniciamos a agitação e a cronometrar o tempo do ensaio. Os 6 copos de coagulação são agitados simultaneamente na velocidade máxima por 1 minuto e o tempo é cronometrado.

4. Após 1 minuto a velocidade é regulada entre 70 e 80 RMP até o final de 5 minutos.

5. Após este período a velocidade é regulada entre 50 e 60 RPM até completar 15 minutos de ensaio.

6. Após deve-se desligar e levantar as hastes do agitador e aguardar 10 minutos para que ocorra a sedimentação dos flocos formados.

7. A água de cada copo de coagulação é filtrada em filtro de algodão em quantidade suficiente para a realização das análises de turbidez, cloro residual, matéria orgânica e alumínio residual.

2. Análise de turbidez

As análises de turbidez foram realizadas na CORSAN unidade de Arroio dos Ratos - RS, seguindo o método de análise nefelométrico publicado em: (EUGENE W. RICE; LAURA BRIDGEWATER, 2012).

O princípio da determinação da turbidez baseia-se na comparação da luz transmitida pela suspensão, com a luz dispersa pela mesma, quando se faz incidir um feixe luminoso sobre a amostra.

No método nefelométrico é colocada uma alíquota de água em cubeta cilíndrica de 20 mL e realizada a leitura no turbidímetro HACK 2100P.

Os resultados são expressos em unidades de turbidez (UT).

3. Análise da matéria orgânica

As análises da matéria orgânica foram realizadas na CORSAN unidade de Arroio dos Ratos – RS, seguindo método de análise publicado em: (CORSAN/SUTRA/DECA, 2018).

Este método permite avaliar a quantidade de matéria passível de ser oxidada por um agente químico oxidante. O material oxidado pode ser de origem orgânica proveniente de despejos industriais e cloacais, excremento de animais e vegetais em decomposição.

Etapas da execução do ensaio:

1. Homogeneizar a amostra.
2. Medir 100 mL de amostra em proveta.
3. Transferir a amostra para Erlenmeyer.
4. Adicionar 5 mL de solução de ácido sulfúrico 30%.
5. Adicionar 10 mL de solução de permanganato de potássio 0,0125 N.
6. Homogeneizar, adicionar pedras de ebulição, levar à chapa elétrica, previamente aquecida. Ferver por 10 minutos e retirar da chapa.
7. Deixar esfriar por 1 minuto.
8. Adicionar 10 mL de solução de ácido oxálico 0,0125 N.
9. Titular com solução de permanganato de potássio 0,0125 N, até primeira coloração rósea persistente. Os resultados são expressos em $\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$.

4. Análise de alumínio residual

As análises de alumínio residual foram realizadas na UFRGS, campus do vale, Porto Alegre - RS, seguindo o método de análise colorimétrico publicado em: (EUGENE W. RICE; LAURA BRIDGEWATER, 2012).

O método baseia-se na adição de solução saturada de bicarbonato de amônio, onde provoca a precipitação de hidróxido de alumínio, que na presença do corante Alizarina, forma um complexo de coloração amarela. A presença do íon amônio provoca a formação de um

complexo avermelhado, o qual é substituído pelo complexo formado pelo alumínio e o ácido acético, que é mais estável.

Etapas de execução do ensaio.

1. Realizar a adição de 50 mL de amostra em proveta volumétrica de 50 mL e fazer um branco com água destilada, dando o mesmo tratamento das amostras.

2. Adicionar 1 mL do reagente bicarbonato de amônio 8,2% em cada uma das provetas e homogeneizar através de movimentos circulares.

3. Adicionar 1 mL do reagente alizarina 0,1% em cada uma das provetas e homogeneizar através de movimentos circulares.

4. Aguardar 10 minutos e após adicionar ácido acético 30%.

5. Realizar a leitura das amostras em UV-VIS e registrar os resultados em mg L^{-1} .