RODRIGO DE OLIVEIRA MARQUES

**Cinética de floculação de água bruta com baixa turbidez utilizando sais de
alumínio e ferro como coagulante**

São Paulo

2016

RODRIGO DE OLIVEIRA MARQUES

Cinética de floculação de água bruta com baixa turbidez utilizando sais de alumínio e ferro como coagulante

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo no processo de obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil

São Paulo

2016

RODRIGO DE OLIVEIRA MARQUES

Cinética de floculação de água bruta com baixa turbidez utilizando sais de alumínio e ferro como coagulante

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo no processo de obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil

Área de Concentração: Engenharia Hidráulica e Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Sidney Seckler Ferreira Filho

São Paulo

2016

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 15 de fevereiro de 2016

Assinatura do autor *Rodrigo Marques*

Assinatura do orientador *[Assinatura]*

CATALOGAÇÃO-NA-FONTE

Marques, Rodrigo de Oliveira

Cinética de floculação de água bruta com baixa turbidez utilizando sais de alumínio e ferro como coagulante / R. O. Marques -- versão corr. -- São Paulo, 2016.

118 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental.

1.Tratamento de águas de abastecimento 2.Cinética de floculação
3.Cianobactérias I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental II.t.

MARQUES, R. O.. Cinética de floculação de água bruta com baixa turbidez utilizando sais de alumínio e ferro como coagulante. São Paulo. 2016. 118 p. (Mestrado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Sonia, minha irmã Julia e meu grande amigo Moretti, pelo apoio incondicional ao longo de todas as etapas da minha vida.

Ao meu pai Fernando, por me transmitir sua paixão pelas ciências exatas.

À Juliana Lisboa, minha companheira, por seu carinho e paciência inesgotáveis.

Ao Professor Doutor Sidney Seckler Ferreira Filho, que gentilmente me recebeu na Escola Politécnica, pela orientação, ensinamentos valiosos e disposição ímpar em responder minhas inúmeras perguntas.

Ao Eng. Ademar César Matos Ferreira e à Helen de Montille Ferreira, sócios-diretores da H₂O Engenharia, pela gentileza de me permitir realizar este mestrado em conjunto com seus projetos.

Ao Professor Doutor Roque Passos Piveli, grande mestre, pelos ensinamentos e conversas descontraídas sobre futebol.

Ao Professor Doutor Ernani Pinto Junior pela disponibilização de recursos para preparação dos cultivos utilizados nos ensaios experimentais.

À Kazumi e à Fernanda, ambas da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, pelo auxílio imprescindível no preparo dos cultivos.

Aos meus grandes amigos, listados aqui em ordem alfabética para não cometer nenhuma injustiça, pela companhia diária desde os tempos de faculdade: Alexandre Ribas, Cauê Soares, Evandro Pereira, Guilherme Mafra, Guilherme Paiva, Iruam Noronha, Leandro Antonelli, Lucas Mortari, Marcel Barbieri, Pedro Muniz e Rafael Muraro.

Ao Professor Doutor Leonardo Fernandes Fraceto e à Professora Doutora Maria Lúcia Pereira Antunes, ambos da UNESP – Campus de Sorocaba, pelas cartas de recomendação que me permitiram entrar no programa de mestrado.

Ao Professor Doutor Ronan Cleber Contrera, pelas valiosas contribuições no exame de qualificação.

Ao Fábio e ao Laerte, ambos do Laboratório de Saneamento “Lucas Nogueira Garcez”, pelo apoio nos ensaios experimentais.

À equipe do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (PHA), em especial à Wandréa Dantas, por todo auxílio durante a realização deste mestrado.

À Sheila, do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), pela elaboração das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Aos meus colegas de turma Lara, Natália, Kátia, André, Bruno e Eraldo, pela companhia e troca de experiências durante as aulas.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste mestrado.

Depois de dormir por cem milhões de séculos, nós finalmente abrimos nossos olhos em um suntuoso planeta, brilhando com cor, abundante com vida. Dentro de décadas, devemos fechar os olhos novamente. Não é uma forma nobre e iluminada de gastar nosso breve tempo sob o sol, trabalhando na compreensão do universo e como nós viemos a despertar nele?

Richard Dawkins

RESUMO

Este trabalho teve como propósito investigar a cinética de floculação de água bruta com baixa turbidez, utilizando o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) e o cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como coagulantes. Os resultados experimentais foram obtidos em ensaios de “jar test”. A água bruta utilizada nos ensaios foi preparada em laboratório, simulando um manancial superficial eutrofizado contendo células da cianobactéria *Microcystis aeruginosa*. Foram testadas 5 dosagens distintas de cada coagulante, 3 valores de G, 2 valores de TAS e 12 tempos de floculação. Utilizou-se a turbidez como medida principal de avaliação dos resultados experimentais. O valor de turbidez inicial (N_0) foi corrigido, levando-se em consideração o acréscimo de turbidez em função das dosagens de coagulante. Determinou-se que as dosagens mais efetivas, em termos de remoção de turbidez, foram 20 mg.L^{-1} para o sulfato de alumínio e 40 mg.L^{-1} para o cloreto férrico (ambas expressas como massa de coagulante). Para ambos os coagulantes, constatou-se que $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e $\text{TAS} = 27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ resultaram nas melhores eficiências de remoção de turbidez. Verificou-se também a variação do potencial zeta em função das dosagens de coagulante. Observou-se que o aumento da dosagem de coagulante leva à redução do potencial zeta, aproximando-o do ponto isoelétrico. Porém, o ponto isoelétrico não necessariamente coincide com a melhor eficiência em termos de remoção de turbidez. Com base nos resultados experimentais, foi proposta uma modificação ao modelo clássico da cinética de floculação de suspensões coloidais. Nesta, foi incluso um segundo termo referente à ruptura de flocos (quebra irreversível). O ajuste do modelo proposto foi obtido através de procedimentos de iteração numérica computacional com a função “Solver” do programa Microsoft Excel®. Foram calculados os valores das constantes K_A , K_B e K_C do modelo proposto. Amostras do lodo gerado nos ensaios de cinética de floculação foram caracterizadas visualmente através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Palavras-Chave: floculação, sulfato de alumínio, cloreto férrico, cinética, cianobactéria.

ABSTRACT

The purpose of this work was to investigate flocculation kinetics of low-turbidity raw water, using aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) and ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) as coagulants. Experimental results were obtained in jar tests. Raw water used in the jar tests was prepared in laboratory, simulating a eutrophic natural water source containing cells of the cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*. 5 different coagulant doses were tested for each coagulant, 3 G values, 2 SLR values and 12 flocculation times. Turbidity was selected as the major parameter for experimental results analysis. Initial turbidity values (N_0) were corrected taking into account turbidity increase due to coagulant dosing. In terms of turbidity removal, it was determined that the most effective dosage for aluminum sulfate was 20 mg.L^{-1} , and for ferric chloride, 40 mg.L^{-1} (both expressed as coagulant mass). For both coagulants, it was found that $G = 20 \text{ s}^{-1}$ and $\text{SLR} = 27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ resulted in the best turbidity removal efficiencies. Zeta potential variation, due to coagulant dosing, was also verified. It was noted that increasing coagulant dosing led to zeta potential reduction, bringing it closer to the isoelectric point. However, the isoelectric point does not necessary coincides with the best turbidity removal efficiency. Based on the experimental results, it was proposed a modification to the classic colloidal suspension flocculation kinetics model. In this modification, a second term regarding floc rupture (irreversible breakage) was included. Through computer numeric iteration using Microsoft Excel®'s "Solver" function, the proposed model adjustment was obtained. Kinetics constants K_A , K_B e K_C values, from the proposed model, were calculated. Sludge samples, generated during flocculation kinetics tests, were visually characterized through scanning electronic microscopy (SEM).

Keywords: flocculation, aluminum sulfate, ferric chloride, kinetics, cyanobacteria.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Lago Taihu durante um florescimento de cianobactérias em 2007.	19
Figura 2 – Proliferação de cianobactérias no reservatório Funil, no município de Itatiaia (RJ), em novembro de 2014.	20
Figura 3 – Colônias de <i>Microcystis aeruginosa</i> isoladas na Nova Zelândia.....	23
Figura 4 – Barreira de contenção superficial no ponto de captação da SABESP, na represa de Guarapiranga, São Paulo (SP).	26
Figura 5 – Célula de <i>Microcystis aeruginosa</i> danificada pela cloração - dosagem 0,80 mg.L ⁻¹ , tempo de contato 120 min, aumento de 15.000 vezes.	27
Figura 6 – Fluxograma do tratamento convencional de águas de abastecimento público	29
Figura 7 – Digramas típicos de solubilidade do alumínio (a) e do ferro (b).	35
Figura 8 – Principais mecanismos de ruptura de flocos no processo de floculação.....	40
Figura 9 – Cultivo de células de <i>Microcystis aeruginosa</i> utilizado na bateria de ensaios com 10 mg.L ⁻¹ de sulfato de alumínio.....	47
Figura 10 – Caixa de água utilizada para preparo e armazenamento da água bruta.	48
Figura 11 – Equipamento de "jar test" utilizado na execução dos ensaios de cinética de floculação.....	50
Figura 12 – Dosagem simultânea de coagulante e alcalinizante, realizada no ensaio com dosagem de 80 mg.L ⁻¹ de cloreto férrico.....	51
Figura 13 – Acréscimo de turbidez decorrente de cada dosagem de sulfato de alumínio e cloreto férrico aplicada nos ensaios de cinética de floculação.	58
Figura 14 – Influência da dosagem de sulfato de alumínio na remoção de turbidez.	59
Figura 15 – Influência da dosagem cloreto férrico na remoção de turbidez.	59
Figura 16 – Variação do potencial zeta da água coagulada, em função das dosagens de coagulante testadas.	61
Figura 17 – Variação do potencial zeta das células de <i>Microcystis aeruginosa</i> , em função do período de cultivo e pH do meio.	63
Figura 18 – Influência do gradiente de velocidade na remoção de turbidez, nos ensaios com sulfato de alumínio.	64
Figura 19 – Influência do gradiente de velocidade na remoção de turbidez, nos ensaios com cloreto férrico.	65
Figura 20 – Influência da taxa de aplicação superficial na remoção de turbidez, nos ensaios com sulfato de alumínio.	66

Figura 21 – Influência da taxa de aplicação superficial na remoção de turbidez, nos ensaios com cloreto férrico.....	66
Figura 22 – Influência do uso de valores de taxa de aplicação superficial elevados na remoção de turbidez.....	67
Figura 23 – Influência do tipo de coagulante na eficiência de remoção de turbidez.	69
Figura 24 – a) Cloreto férrico, dosagem = 20 mg/L, $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e tempo de floculação de 40, 50 e 60 minutos (esquerda para direita, respectivamente) e b) Cloreto férrico, dosagem = 20 mg/L, $G = 60 \text{ s}^{-1}$ e tempo de floculação de 40, 50 e 60 minutos (esquerda para direita, respectivamente).....	70
Figura 25 – Visualização conceitual da modificação proposta.	71
Figura 26 – Ajuste do modelo para a dosagem de 20 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio.	75
Figura 27 – Ajuste do modelo para a dosagem de 40 mg.L^{-1} de cloreto férrico.	75
Figura 28 – Ajuste do modelo para a dosagem de 80 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio.	76
Figura 29 – Ajuste do modelo para a dosagem de 80 mg.L^{-1} de cloreto férrico.	77
Figura 30. Variação das constantes cinéticas K_A , K_B e K_C em função da dosagem de sulfato de alumínio. $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e $TAS = 27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$	82
Figura 31. Variação das constantes cinéticas K_A , K_B e K_C em função da dosagem de cloreto férrico. $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e $TAS = 27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$	82
Figura 32. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do cultivo de células de <i>Microcystis aeruginosa</i>	84
Figura 33. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do lodo gerado nos ensaios de cinética de floculação com sulfato de alumínio (a, b) e cloreto férrico (c, d). Dosagem de coagulante = 10 mg.L^{-1} , $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e $TAS = 27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$	86
Figura 34. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do lodo gerado nos ensaios de cinética de floculação com sulfato de alumínio (a, b) e cloreto férrico (c, d). Dosagem de coagulante = 20 mg.L^{-1} (sulfato de alumínio) e 40 mg.L^{-1} (cloreto férrico), $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e $TAS = 27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$	87
Figura 35. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do lodo gerado nos ensaios de cinética de floculação com sulfato de alumínio (a, b) e cloreto férrico (c, d). Dosagem de coagulante = 80 mg.L^{-1} , $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e $TAS = 27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$	88

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	17
3.	REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1	Algas e cianobactérias em mananciais superficiais destinados ao abastecimento público.....	18
3.1.1	Eutrofização em mananciais superficiais	18
3.1.2	Florescimentos de algas e cianobactérias	19
3.1.3	A problemática das cianobactérias	22
3.2	Manejo e prevenção de algas e cianobactérias em mananciais superficiais.....	24
3.2.1	Medidas preventivas	24
3.2.2	Medidas corretivas.....	25
3.3	O tratamento convencional de águas de abastecimento e a presença de algas e cianobactérias.....	28
3.3.1	O tratamento convencional de águas de abastecimento	28
3.3.2	Impacto de algas e cianobactérias no tratamento convencional de águas de abastecimento.....	30
3.4	Coagulação e floculação no tratamento convencional de águas de abastecimento..	31
3.4.1	Coagulação e o impacto no processo de floculação	32
3.4.1.1	Generalidades	32
3.4.1.2	Teoria da dupla camada elétrica	32
3.4.1.3	Interação entre duas partículas coloidais	33
3.4.1.4	Mecanismos de coagulação	34
3.4.1.5	Coagulantes mais utilizados	34
3.4.1.6	Potencial zeta e sua medição	35
3.4.2	Floculação – conceitos e modelagem matemática.....	36
3.4.2.1	Generalidades	36
3.4.2.2	Floculação pericinética.....	37
3.4.2.3	Floculação ortocinética.....	37
3.4.2.4	Floculação por sedimentação diferencial	38
3.4.2.5	Cinética de floculação - a equação geral de Smoluchowsky e suas premissas	39

3.5	Ruptura de flocos e o modelo clássico da cinética de floculação de suspensões coloidais	40
3.5.1	Metodologias para obtenção de constantes cinéticas	45
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1	Fase 1 – Cinética de floculação	46
4.1.1	Preparo dos cultivos	46
4.1.2	Preparo do estoque de água bruta.....	47
4.1.3	Preparo dos ensaios de cinética de floculação.....	49
4.1.4	Execução dos ensaios de cinética de floculação.....	50
4.1.5	Acréscimo de turbidez decorrente da dosagem de coagulante	52
4.1.6	Variação do potencial zeta.....	53
4.2	Fase 2 – Modelagem matemática	53
4.2.1	Desenvolvimento e calibração do modelo proposto.....	53
4.3	Fase 3 – Caracterização microscópica do lodo.....	54
5.	RESULTADOS.....	56
5.1	Fase 1 – Cinética de floculação	56
5.1.1	Caracterização qualitativa das águas utilizadas nos ensaios	56
5.1.2	Acréscimo de turbidez decorrente da dosagem de coagulante.....	57
5.1.3	Influência da dosagem de coagulante.....	59
5.1.3.1	Avaliação do potencial zeta.....	61
5.1.3.2	Variação do potencial zeta em função do período de cultivo e do pH do meio	63
5.1.4	Influência do gradiente médio de velocidade.....	64
5.1.5	Influência da taxa de aplicação superficial.....	66
5.1.6	Influência do tempo de floculação	68
5.1.7	Influência do tipo de coagulante.....	68
5.1.8	Observações visuais sobre o comportamento dos flocos	69
5.2	Fase 2 – Modelagem matemática	70
5.2.1	Ajuste do modelo proposto e análise das constantes cinéticas.....	74
5.3	Fase 3 – Caracterização microscópica do lodo.....	84
6.	CONCLUSÕES	89
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	90
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1. INTRODUÇÃO

O processo de eutrofização, juntamente com condições ambientais favoráveis, propicia a proliferação de algas e cianobactérias em mananciais superficiais, como lagos, represas e reservatórios. A presença destes microrganismos pode resultar em problemas para os possíveis usos da água como, por exemplo, o abastecimento público (CHAPRA, 2008; HO; SAWADE; NEWCOMBE, 2012; JANČULA e MARŠÁLEK, 2011; PFAFFLIN e ZIEGLER, 2006; POST; ATHERHOLT; COHN, 2011; WHO, 1999).

Segundo diversos autores, o método mais eficaz a longo-prazo no combate à proliferação de algas e cianobactérias em mananciais superficiais, é o controle do aporte de nitrogênio e fósforo nos mesmos, através do tratamento de esgotos sanitários a nível terciário. Entretanto, principalmente em países em desenvolvimento, como o Brasil, a remoção de nutrientes em estações de tratamento de esgoto (ETEs) ainda é pouco encorajada, principalmente devido a fatores políticos e econômicos. Como alternativa, usualmente são aplicados produtos químicos, popularmente conhecidos como algicidas, na remediação de mananciais eutrofizados. Porém, esta prática não é recomendável, uma vez que pode resultar na liberação de compostos intracelulares oriundos de algas e cianobactérias para o meio aquático. Soma-se a isso o fato de que diversos destes compostos, quando dissolvidos na água, pouco são removidos pelas operações unitárias utilizadas no tratamento convencional de águas destinadas ao abastecimento público, colocando em risco a saúde da população atendida. Desta forma, para estações de tratamento de água (ETAs) destinadas ao abastecimento público, cujos mananciais se encontrem eutrofizados, a presença de algas e cianobactérias na água bruta é uma realidade que deve ser enfrentada (GOMES e AZEVEDO, 2006; HENDERSON *et al.*, 2008; HENDERSON; PARSONS; JEFFERSON, 2008; HO *et al.*, 2011; HO; SAWADE; NEWCOMBE, 2012; JANČULA e MARŠÁLEK, 2011; PFAFFLIN e ZIEGLER, 2006; POST; ATHERHOLT; COHN, 2011; RANDALL; BARNARD; STENSEL, 1992; WANG *et al.*, 2012).

O tratamento convencional de águas de abastecimento depende principalmente do sucesso da formação de flocos passíveis de remoção por sedimentação. Isto também ocorre quando se está tratando águas oriundas de mananciais superficiais eutrofizados, uma vez que algas e cianobactérias podem ser entendidas como partículas coloidais que precisam ser removidas. Entretanto, o acréscimo de turbidez na água bruta, devido à presença destes microrganismos, é relativamente baixo, mesmo com altos valores de densidade celular. Além disso, é notório

que em águas com baixa turbidez, a formação de flocos passíveis de remoção por sedimentação é prejudicada. Sendo assim, a correta compreensão dos aspectos envolvidos na floculação de águas brutas oriundas de mananciais superficiais eutrofizados, contendo células de algas e/ou cianobactérias, é importante no tratamento convencional de águas de abastecimento (CRITTENDEN *et al.*, 2012; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; HADJOUJDA; DELUCHAT; BAUDU, 2010; HO; SAWADE; NEWCOMBE, 2012; LETTERMAN e YIACOUMI, 2011; SHEN *et al.*, 2011).

Modelos matemáticos que almejam descrever o processo de floculação têm sido utilizados como ferramentas auxiliares importantes na operação de ETAs. Entretanto, a floculação é um processo complexo, com diversos aspectos atuantes ainda pouco compreendidos em sua totalidade. Desta forma, um modelo matemático universal ainda está longe de ser uma realidade prática. Um dos aspectos relacionados ao processo de floculação ainda pouco compreendido e abordado, sob o prisma da modelagem matemática, é a ruptura permanente de flocos, aspecto este que pode influenciar diretamente a eficiência do processo de floculação (CLARK, 2009; CRITTENDEN *et al.*, 2012; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; JARVIS *et al.*, 2005; MORUZZI e OLIVEIRA, 2013; THOMAS; JUDD; FAWCETT. 1999).

2. OBJETIVOS

Neste trabalho, foram propostos três (03) objetivos gerais. O primeiro foi estudar a cinética de floculação de água bruta com baixa turbidez, simulando um manancial superficial eutrofizado contendo células da cianobactéria *Microcystis aeruginosa*, utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico como coagulante. Dentro deste objetivo geral, foram avaliados diversos aspectos relacionados ao processo de floculação, como: dosagem de coagulante; gradiente de velocidade aplicado na etapa de floculação; velocidade de sedimentação e comportamento do potencial zeta da água coagulada.

O segundo foi propor uma modificação ao modelo clássico da cinética de floculação de suspensões coloidais apresentado por Argaman e Kaufman (1970), incluindo neste um termo referente à ruptura permanente (quebra irreversível) de flocos. Dentro deste objetivo geral, almejou-se determinar as constantes cinéticas do modelo proposto (K_A , K_B , K_C) e discutir a pertinência do mesmo, tendo em vista o ajuste do modelo aos resultados experimentais.

O terceiro e último objetivo geral deste trabalho foi caracterizar visualmente o lodo gerado nos ensaios de cinética de floculação, buscando verificar a integridade das células de *Microcystis aeruginosa* “aprisionadas” nos flocos. Esta etapa foi realizada através do uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, serão mencionados aspectos gerais sobre eutrofização, florescimentos de algas e cianobactérias e os principais impactos destes microrganismos nas ETAs destinadas ao abastecimento público. Será apontada a importância das etapas de coagulação e floculação no tratamento convencional de águas de abastecimento. Por fim, serão apresentados aspectos relacionados à cinética do processo de floculação e sua modelagem matemática.

3.1 Algas e cianobactérias em mananciais superficiais destinados ao abastecimento público

3.1.1 Eutrofização em mananciais superficiais

O termo “eutrofização” originalmente foi criado para descrever o processo natural de envelhecimento de um lago, durante o qual, a presença de matéria orgânica no interior do mesmo ultrapassa certo nível crítico, e o lago passa a ser considerado um pântano. Este aumento no nível de matéria orgânica no interior do lago é resultado direto da decomposição de algas e plantas aquáticas que se desenvolvem em águas naturais (CHAPRA, 2008; PFAFFLIN e ZIEGLER, 2006). A lentidão com que a água de um lago é substituída é um dos principais fatores para a eutrofização natural ocorrer, uma vez que a renovação da massa de água poderia reverter o processo. Esta é, por exemplo, uma das razões pela qual as maiores preocupações com o processo de eutrofização se concentram em lagos, represas e reservatórios, como os utilizados para captação de água para abastecimento público (PFAFFLIN e ZIEGLER, 2006; POST; ATHERHOLT; COHN, 2011).

Diversos fatores influenciam diretamente o crescimento de algas e plantas aquáticas, como intensidade luminosa, temperatura e a presença de micro e macronutrientes. Na comunidade científica, os macronutrientes nitrogênio e fósforo são apontados como elementos chave para o crescimento desses organismos e, consequentemente, para o processo de eutrofização de mananciais superficiais (CHAPRA, 2008; PFAFFLIN e ZIEGLER, 2006; POST; ATHERHOLT; COHN, 2011). Mas a eutrofização, que é um processo natural e extremamente lento, pode ser acelerada drasticamente devido às interferências antrópicas (CHAPRA, 2008; POST; ATHERHOLT; COHN, 2011). O principal aspecto relacionado ao crescimento de algas e plantas aquáticas, que pode ser influenciado pelas atividades humanas,

é o aporte “não natural” dos macronutrientes nitrogênio e fósforo. A influência antrópica é tão significativa que, atualmente, o termo eutrofização já contempla tanto o aporte natural quanto o aporte antrópico de nitrogênio e fósforo em corpos hídricos, aporte este referido como “eutrofização cultural” (CHAPRA, 2008; PFAFFLIN e ZIEGLER, 2006).

O aporte antrópico de nitrogênio e fósforo está diretamente ligado às questões de uso e ocupação do solo nos arredores dos mananciais superficiais. Justamente por isso, as principais fontes de nutrientes de origem antrópica são: descarte de efluentes industriais, escoamento superficial de áreas agrícolas que utilizam fertilizantes e descarte de efluentes sanitários tratados a nível secundário (CYBIS, *et al.*, 2006 ; JANČULA e MARŠÁLEK, 2011; PFAFFLIN e ZIEGLER, 2006; RANDAL; BARNARD; STENSEL, 1992).

3.1.2 Florescimentos de algas e cianobactérias

O processo de eutrofização, juntamente com condições ambientais favoráveis, propicia a proliferação de algas e cianobactérias em mananciais superficiais como lagos, represas e reservatórios. A presença destes microrganismos pode resultar em problemas para os possíveis usos da água como, por exemplo, o abastecimento público. Esta situação é agravada durante eventos denominados florescimentos, nos quais a população destes microrganismos aumenta consideravelmente, conforme pode ser observado na Figura 1 (HO; SAWADE; NEWCOMBE, 2012; POST; ATHERHOLT; COHN, 2011; WHO, 1999; ZHANG, 2010).

Figura 1 – Lago Taihu durante um florescimento de cianobactérias em 2007.

Fonte: ZHANG *et al.* (2010).

A Figura 1 apresenta a situação do Lago Taihu, localizado na cidade de Wuxi (China) durante um evento de florescimento da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* em 2007. De acordo com Zhang *et al.* (2010), autores do estudo em questão, o florescimento em questão (já em processo de decomposição natural) resultou em um grave problema de abastecimento na cidade de Wuxi.

No final do segundo semestre de 2014, o sudeste do Brasil passou a ser assolado por uma seca severa. Como consequência, o nível do reservatório Funil, no município de Itatiaia (RJ) caiu drasticamente (O GLOBO, 2014) e, em conjunto com a alta incidência de radiação solar no mês de novembro (HO; SAWADE e NEWCOMBE, 2012; PFAFFLIN e ZIEGLER, 2006), o cenário resultante é o visualizado na Figura 2.

Figura 2 – Proliferação de cianobactérias no reservatório Funil, no município de Itatiaia (RJ), em novembro de 2014.

Fonte: O GLOBO (2014).

Entretanto, a presença de algas e/ou cianobactérias não é alarmante apenas durante eventos de florescimentos, trata-se de uma problemática rotineira, abordada por diversos pesquisadores. Por exemplo, o estudo realizado por Henderson *et al.* (2008) indica uma sucessão sazonal de algas (o uso do termo “alga” pelos autores abrange também as cianobactérias), entre os anos 2000 e 2005, em oito estações de tratamento de águas no Reino Unido. Apesar das populações de algas não terem atingido os altos valores das décadas de 70 e 80, os valores máximos registrados foram considerados problemáticos pelos autores.

No Brasil, Barros *et al.* (2014) realizaram um monitoramento nos reservatórios operados pela Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE), destinados ao abastecimento público,

entre os meses de janeiro de 2010 e julho de 2011. No monitoramento realizado pelos autores, constatou-se uma predominância de cianobactérias no fitoplâncton total (muitas vezes superando 90%). Já a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) apresenta uma rotina de monitoramento constante da densidade celular de cianobactérias (sem especificação de espécies) na captação de água bruta da represa de Guarapiranga. A Tabela 1 apresenta as médias mensais das contagens de células de cianobactérias no ponto mencionado, realizada entre os anos de 2010 e 2013.

Tabela 1 – Médias mensais de contagens de cianobactérias na captação da represa de Guarapiranga.

Mês	2010 (células.mL ⁻¹)	2011 (células.mL ⁻¹)	2012 (células.mL ⁻¹)	2013 (células.mL ⁻¹)
Janeiro	9.219	5.332	8.930	9.332
Fevereiro	6.548	4.492	13.735	7.216
Março	6.679	9.387	11.293	5.781
Abril	7.195	6.379	6.046	2.576
Maio	-	4.496	5.176	4.362
Junho	3.806	10.149	3.040	6.131
Julho	1.956	6.137	3.060	5.427
Agosto	7.990	6.405	4.686	5.936
Setembro	3.193	8.474	24.044	6.986
Outubro	5.084	1.783	29.831	5.710
Novembro	3.959	15.750	15.635	9.683
Dezembro	3.802	12.499	14.094	15.307

Fonte: SABESP (2014).

É possível notar a presença de cianobactérias na captação de água bruta da represa de Guarapiranga ao longo de todos os meses dos anos monitorados (no mês de maio de 2010 não houve análise), ressoando com os dados apresentados no monitoramento extensivo realizado por Henderson *et al.* (2008) no Reino Unido.

A título de comparação, a Portaria n° 2.914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde, estabelece a frequência de monitoramento de cianobactérias na captação do manancial de abastecimento. De acordo com o Anexo XII da portaria em questão, a frequência de monitoramento deverá ser mensal quando a densidade celular de cianobactérias for menor que 10.000 células.mL⁻¹, e semanal quando for superior a 10.000 células.mL⁻¹. Além disso, a mesma portaria estabelece que, no momento em que a densidade celular de cianobactérias na captação do manancial superar 20.00 células.mL⁻¹, a frequência de análises de cianotoxinas na

água bruta deverá ser semanal. É possível notar na Tabela 1, que em diversos meses a contagem de cianobactérias superou o valor de 10.000 células.mL⁻¹ e, em alguns casos, superou inclusive o valor de 20.000 células.mL⁻¹ (BRASIL, 2011b).

Já em termos de classificação das águas naturais, a Resolução n° 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 17 de março de 2005, estabelece para águas doces classe 1, um valor máximo permitido de 20.000 células.mL⁻¹. Entretanto, valores mais elevados são aceitos para as águas doces classe 2 e classe 3 (50.000 e 100.000 células.mL⁻¹, respectivamente). Por sua vez, a Resolução n° 430 do CONAMA, de 13 de maio de 2011, atribui ao órgão ambiental a prerrogativa de definir padrões específicos de lançamento de fósforo em corpos receptores com histórico de proliferação de cianobactérias (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011a; BRASIL, 2011b).

Desta forma, pode-se dizer que a presença de algas e cianobactérias na água bruta de mananciais superficiais eutrofizados, destinados à produção de água para abastecimento público, já é uma realidade enfrentada em diversos países do mundo, incluindo o Brasil. Além disso, trata-se de uma problemática cada vez mais abordada em legislações ambientais específicas, ressaltando a gravidade do tema.

3.1.3 A problemática das cianobactérias

A presença de algas em mananciais superficiais causam diversos distúrbios nos processos de tratamento de águas para abastecimento. Entretanto, são as cianobactérias que vêm ganhando destaque na comunidade científica mundial nos últimos anos. Isto porque diversas espécies podem produzir, no interior de suas células, compostos tóxicos tanto para animais quanto para seres humanos, as chamadas cianotoxinas (HENDERSON *et al.*, 2008, 2010; HENDERSON; PARSONS; JEFFERSON, 2008; HO *et al.*, 2011; HO; SAWADE; NEWCOMBE, 2012; JANČULA e MARŠÁLEK, 2011; POST; ATHERHOLT; COHN, 2011; WHO, 1999).

As cianotoxinas são normalmente divididas em hepatoxinas e neurotoxinas. O grupo das neurotoxinas inclui as anatoxinas e saxitoxinas, enquanto o grupo das hepatoxinas inclui a cilindrospermopsina, as nodularinas e as microcistinas (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATI, 2006; DOS SANTOS e BRACARENSE, 2008; POST; ATHERHOLT; COHN, 2011; WHO, 1999). As últimas, devido à sua toxicidade e casos de intoxicação humana, têm sido extensamente abordadas na comunidade científica. Por exemplo, Dörr *et al.* (2010) apresentam uma compilação detalhada de diversos estudos relacionados à presença de microcistinas, e suas variantes, em corpos hídricos da América do Sul (incluindo o Brasil).

As microcistinas são consideradas causadoras de tumores no fígado, sendo que a variante microcistina-LR (MC-LR) é considerada a mais tóxica (HO *et al.*, 2011; DOS SANTOS e BRACARENSE, 2008; RODRÍGUEZ *et al.*, 2008). Justamente devido a esta toxicidade elevada, a Organização Mundial de Saúde (OMS) determina um valor máximo de $1,00 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a variante microcistina-LR em águas de abastecimento, enquanto a Austrália já determinou um valor máximo de $1,30 \mu\text{g.L}^{-1}$ considerando-se todas as variantes de microcistinas em termos de equivalentes de MC-LR (HENDERSON *et al.*, 2008; HO *et al.*, 2011; RODRÍGUEZ *et al.*, 2008; WHO, 1999). No Brasil, a preocupação com a presença de microcistinas em águas destinadas ao abastecimento público fica evidente na Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde, que limita a presença do somatório de todas as variantes de microcistinas em $1,00 \mu\text{g.L}^{-1}$. Além disso, esta portaria especifica que, caso seja detectada a presença de cianotoxinas na saída do tratamento, clínicas de hemodiálise e indústrias de injetáveis devem ser imediatamente avisadas (BRASIL, 2011b), tomando como referência o caso ocorrido em 1996, na cidade de Caruaru (PE), no qual 76 pessoas morreram em uma clínica de hemodiálise que utilizou água contaminada com cianotoxinas (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATI, 2006; DÖRR *et al.*, 2010; POST; ATHERHOLT; COHN, 2011). As microcistinas foram assim nomeadas, pois o primeiro organismo identificado como produtor destes compostos foi a cianobactéria *Microcystis aeruginosa*, espécie muito comum em mananciais superficiais eutrofizados. Hoje já se sabe que outras espécies também produzem essa cianotoxina (DÖRR *et al.*, 2010; WHO, 1999).

Figura 3 – Colônias de *Microcystis aeruginosa* isoladas na Nova Zelândia.

Fonte: NATURAL HISTORY MUSEUM (2014).

Uma vez que a espécie *Microcystis aeruginosa* é comumente encontrada em mananciais superficiais eutrofizados, e também é fato que a mesma produz microcistinas, diversos pesquisadores realizaram estudos focados no comportamento desta espécie, ou neste grupo de cianotoxinas, sendo possível citar os apresentados por Gonzalez-Torres *et al.* (2014), Hadjoudja; Deluchat e Baudu. (2010) Ho *et al.* (2011), Jiang; Wand e Ma (2010), Li *et al.* (2012), Ma *et al.* (2012), Ou *et al.* (2011), Rodríguez *et al.* (2008), Sun *et al.* (2013), Teixeira e Rosa (2006) e Zhang *et al.* (2010).

3.2 Manejo e prevenção de algas e cianobactérias em mananciais superficiais

As medidas mais usuais utilizadas no combate à proliferação de algas e cianobactérias em mananciais superficiais podem ser divididas entre medidas preventivas e corretivas (GOMES e AZEVEDO, 2006; PFAFFLIN e ZIEGLER, 2006).

3.2.1 Medidas preventivas

As medidas preventivas focam principalmente em evitar que os macronutrientes nitrogênio e fósforo sejam lançados nos mananciais superficiais, como reservatórios destinados ao abastecimento público. Conforme apresentado por Gomes e Azevedo (2006), podem ser usadas bacias de retenção de sedimentos ricos em nitrogênio e fósforo, ou manejo de áreas alagadas nos tributários do reservatório a ser protegido (desde que seja provido um devido controle ambiental nessas áreas). Mas, segundo diversos autores e especialistas, o método que se apresenta como mais eficaz a longo-prazo para evitar (ou reduzir) a proliferação de algas e cianobactérias em mananciais superficiais, é o controle do aporte de nitrogênio e fósforo através do tratamento de esgotos sanitários a nível terciário. Entretanto, principalmente em países em desenvolvimento, como o Brasil, a remoção de nutrientes em estações de tratamento de esgoto (ETEs) ainda é pouco encorajada, principalmente devido a fatores políticos e econômicos (GOMES e AZEVEDO, 2006; HENDERSON *et al.*, 2008; JANČULA e MARŠÁLEK, 2011; PFAFFLIN e ZIEGLER, 2006; RANDALL; BARNARD; STENSEL, 1992; WANG *et al.*, 2012).

Por exemplo, de acordo com o mapa de drenagem apresentado por Hoko e Makado (2011), diversas ETEs descartam os esgotos tratados nos afluentes ao Lago Chivero, principal manancial utilizado para captação de água bruta para a cidade Harare (Zimbábue). De acordo com os autores, a ETA Morton Jaffray, que capta água do Lago Chivero, operava inicialmente

com apenas três (03) produtos químicos (sulfato de alumínio, cal e cloro). Na época da publicação do estudo em questão, já eram necessários sete (07) produtos químicos distintos, entre eles carvão ativado e algicida.

Em países considerados desenvolvidos, já existe inclusive uma preocupação com o fato de que apenas a redução do aporte de nutrientes não seja suficiente para evitar a proliferação de algas e cianobactérias em mananciais superficiais, conforme mencionam Henderson *et al.* (2008). De acordo com os autores, medidas adicionais são necessárias, uma vez que outros fatores também contribuem para a proliferação desses microorganismos, como velocidade do vento e presença de zooplâncton. Os autores apresentam dados que indicam uma sucessão sazonal de florescimento de algas e cianobactérias no Reino Unido, apesar da Diretiva de Tratamento de Esgoto Urbano instaurada em 1995 (cujo propósito é a redução do aporte de nutrientes no meio ambiente) e de práticas locais de tratamento (como precipitação de fósforo, através do emprego de sais de ferro, e desestratificação dos mananciais). Já Shen *et al.* (2011), por sua vez, demonstram a influência da incidência de luz e da temperatura superficial da água na proliferação de algas e cianobactérias. Conforme dados apresentados pelos autores, a densidade celular de algas (sem especificação de espécie) no rio Qiantang passou de $40,0 \times 10^6$ células.L⁻¹ para $4,8 \times 10^6$ células.L⁻¹ quando a temperatura superficial da água diminuiu de 33,9 para 27,2 °C.

Portanto, nota-se que a compreensão do processo de eutrofização em sua totalidade ainda não foi atingida. Porém, apesar de toda a complexidade existente no estudo deste processo, o tratamento de esgotos a nível terciário permanece como o método mais indicado e duradouro no combate à proliferação de algas e cianobactérias em mananciais superficiais, principalmente naqueles destinados ao abastecimento público (HENDERSON *et al.*, 2008; PFAFFLIN e ZIEGLER, 2006; GOMES e AZEVEDO, 2006; RANDALL. BARNARD; STENSEL, 1992).

3.2.2 Medidas corretivas

As medidas corretivas são utilizadas já prevendo a ocorrência da proliferação de algas e cianobactérias. Gomes e Azevedo (2006) apresentam uma série de medidas que podem ser utilizadas, como desestratificação, aeração artificial, descarga de sedimentos do fundo dos reservatórios e barreiras físicas. Um exemplo desta ultima medida pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 – Barreira de contenção superficial no ponto de captação da SABESP, na represa de Guarapiranga, São Paulo (SP).

Fonte: Autor.

Entretanto, a medida corretiva mais usual no controle de algas e cianobactérias em mananciais superficiais eutrofizados, é aplicação de produtos químicos que atuam como algicidas. Jančula e Maršálek (2011) apresentam uma compilação detalhada dos principais produtos químicos utilizados para esta finalidade, entre eles o sulfato de cobre. Porém, segundo os autores do estudo mencionado, o cobre apresenta efeitos tóxicos a outras comunidades de seres vivos e pode acumular no sedimento do manancial, contaminando-o. Conforme mencionam Gomes e Azevedo (2006), qualquer técnica preventiva, ou de remediação, deve considerar os possíveis impactos a curto, médio e longo prazo no ambiente em questão.

Jančula e Maršálek (2011) também mencionam que em países europeus, o sulfato de cobre tem sido substituído por sais de alumínio e ferro. Menos tóxicos e benéficos, ainda auxiliam na recuperação do meio aquático, pois atuam na precipitação do fósforo. Porém, estes sais são normalmente mais caros que o sulfato de cobre e, uma vez que o fator econômico é relevante em remediações de meios aquáticos eutrofizados, sua aplicação em larga escala acaba sendo descartada. Por fim, os autores ainda abordam a problemática de compostos químicos derivados de organismos vivos que também podem atuar como algicidas. Atualmente, o alto custo envolvido na manufatura destes algicidas praticamente inviabiliza a aplicação em grandes mananciais.

Buscando alternativas, Wang *et al.* (2012) avaliaram a aplicação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), juntamente com sulfato férrico polimérico e argila do sedimento do Lago Chaochu (província de Anhui, China) para a remoção de colônias de *Microcystis* (sem a determinação

da espécie). A aplicação de H_2O_2 demonstrou-se eficaz em inativar as células de *Microcystis*, e a aplicação do sulfato férrico polimérico, em conjunto com a argila atuando como “lastro”, apresentou resultados satisfatórios. Porém, os autores citam danos ao fitoplâncton e zooplâncton como um possível efeito colateral resultante da dosagem de peróxido de hidrogênio em corpos hídricos, remetendo às recomendações apresentadas em Gomes e Azevedo (2006) sobre impactos nos ambientes remediados.

Li *et al.* (2012), por sua vez, mencionam que a inativação de algas em remediações de corpos hídricos eutrofizados não é recomendável, uma vez que podem ocorrer danos à membrana celular das algas, levando à liberação da matéria orgânica intracelular (MOI) destas, deteriorando a qualidade da água. No caso específico de mananciais que contenham cianobactérias, esta prática torna-se ainda menos recomendável, conforme mencionam Jančula e Maršálek (2011). De acordo com os autores, a aplicação de sulfato de cobre como algicida em reservatórios pode causar lise celular de cianobactérias, resultando na liberação de cianotoxinas para o meio aquático. O estudo apresentado por Ma *et al.* (2012), por exemplo, aponta para a influência da etapa de pré-oxidação, muitas vezes realizadas in loco nos mananciais eutrofizados, na liberação de cianotoxinas. A Figura 5 apresenta a imagem de uma célula de *Microcystis aeruginosa* danificada pela ação do cloro.

Figura 5 – Célula de *Microcystis aeruginosa* danificada pela cloração - dosagem $0,80 \text{ mg.L}^{-1}$, tempo de contato 120 min, aumento de 15.000 vezes.

Fonte: MA *et al.* (2012).

Henderson, Parsons e Jefferson (2008) e Post, Atherholt e Cohn (2011) também citam que a liberação de cianotoxinas para o meio aquático geralmente ocorre devido a danos na estrutura

da membrana celular das cianobactérias, que tendem a ocorrer principalmente através da ação de produtos químicos adicionados às águas contaminadas, cisalhamento mecânico ou envelhecimento e morte natural das células. Ho *et al.* (2012) mencionam, inclusive, a liberação de compostos intracelulares de cianobactérias para o sobrenadante gerado no manejo do lodo de ETAs após 3 dias de armazenamento, provavelmente em função da decomposição natural das células.

A preocupação com a liberação de cianotoxinas em mananciais destinados ao abastecimento público devido à ação de algicidas é evidenciada também, por exemplo, no §6º do artigo 40 da Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011b). De acordo com o parágrafo mencionado, é proibido utilizar algicidas em mananciais para o controle de algas e cianobactérias.

3.3 O tratamento convencional de águas de abastecimento e a presença de algas e cianobactérias

Os itens anteriores evidenciam as dificuldades existentes no combate à proliferação de algas e cianobactérias em mananciais superficiais eutrofizados, assim como a remediação dos mesmos. Desta forma, para ETAs destinadas ao abastecimento público, cujos mananciais se encontrem eutrofizados, a presença de algas e cianobactérias na água bruta é uma realidade que deve ser enfrentada (GOMES e AZEVEDO, 2006; HO *et al.*, 2011; HO; SAWADE; NEWCOMBE, 2012; POST; ATHERHOLT; COHN, 2011).

3.3.1 O tratamento convencional de águas de abastecimento

Em sua essência, o tratamento convencional de águas destinadas ao abastecimento público almeja a remoção de partículas suspensas e coloidais. Normalmente, essas partículas possuem massa específica inferior a da água, de modo que a separação direta não é possível. Sendo assim, o principal objetivo do tratamento convencional é combinar processos que possibilitem a separação destas partículas de modo economicamente viável. Assim, gera-se uma água suficientemente livre de partículas, aumentando a eficiência do processo de desinfecção final, atendendo às exigências de potabilidade, e garantindo a segurança da população atendida (DI BERNARDO e SAGOBAL PAZ, 2008; ELDER e BUDD, 2011; RICHTER, 2009).

O fluxograma do processo de tratamento convencional de águas de abastecimento público, incluindo as operações unitárias normalmente aplicadas no tratamento da fase sólida, pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma do tratamento convencional de águas de abastecimento público

Fonte: FERREIRA FILHO e PIVELI (2013).

A primeira operação unitária de tratamento nas ETAs é a coagulação, cujo foco principal é a desestabilização de partículas coloidais. Em seguida, a floculação tem como objetivo promover o encontro entre as partículas desestabilizadas previamente, permitindo que as mesmas se agreguem e formem flocos de massa específica superior à da água. Os flocos formados na floculação são removidos, em sua grande maioria, na sedimentação. As partículas coloidais desestabilizadas remanescentes na água clarificada são então removidas na filtração. A desinfecção final garante a inativação de microrganismos patogênicos. A mesma é realizada após a remoção das partículas da água, pois assim o risco de alojamento dos patógenos nas partículas é reduzido, aumentando a eficiência do agente desinfetante. Após a desinfecção, pode ser necessário dosar flúor e ajustar o pH final da água tratada. O lodo gerado na sedimentação é enviado para adensamento e desidratação. A água de retrolavagem dos filtros é encaminhada para um tanque de equalização para regularização da vazão, antes de seguir também para adensamento e desidratação. Os clarificados gerados no adensamento e desidratação do lodo, além do clarificado gerado na equalização da água de

retrolavagem dos filtros, seguem para o início do processo de tratamento (CRITTENDEN, *et al.*, 2012; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; DI BERNARDO e SAGOBAL PAZ, 2008; ELDER e BUDD, 2011; RICHTER, 2009).

3.3.2 *Impacto de algas e cianobactérias no tratamento convencional de águas de abastecimento*

A presença de algas e cianobactérias na água bruta causam diversas complicações operacionais em ETAs, sendo que as principais a serem citadas são (HENDERSON *et al.*, 2008, 2010; HENDERSON; PARSONS; JEFFERSON, 2008; HO *et al.*, 2012; HOKO e MAKADO, 2011; LI *et al.*, 2012; SHEN *et al.*, 2011):

- Aumento da demanda de coagulante;
- Diminuição da carreira de filtração (devido à colmatação);
- Aumento do potencial de formação de subprodutos de desinfecção;
- Liberação de compostos causadores de gosto e odor;
- Liberação de compostos tóxicos.

O aumento da dosagem de coagulante está atrelado à carga negativa, geralmente predominante, da superfície de algas e cianobactérias. Segundo Shen *et al.* (2011), algas e cianobactérias tendem a apresentar potencial zeta negativo superior a -40,0 mV, dificultando a ação de desestabilização do agente coagulante, o que resulta na necessidade de dosagens mais elevadas. Nos estudos de bancada conduzidos por Hoko e Makado (2011), por exemplo, a eficiência de remoção de algas subiu de 60% para 80% com o aumento da dosagem de coagulante de 65 mg.L⁻¹ para 80 mg.L⁻¹ (em termos de alumínio). Além do caráter negativo intrínseco das algas e cianobactérias, a própria diversidade de espécies, e suas características morfológicas, podem trazer complicações adicionais à questão de dosagem de coagulante, conforme relatado por Ho *et al.* (2012). Nos testes realizados pelos autores, cujo objetivo era determinar a dosagem ótima de cloreto de polialumínio para a coagulação de águas contaminadas com *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Anabaena circinalis*, observou-se que a dosagem ótima de 40,0 mg.L⁻¹ para a primeira espécie não resultou em eficiências similares para a segunda.

Outra operação unitária muito afetada pela presença de algas e cianobactérias é a filtração, principalmente quando estão presentes microrganismos do tipo filamentosos. Conforme apontado por Henderson; Parsons; Jefferson (2008), devido à presença de 2.700 células.mL⁻¹

da diatomácea filamentosa *Melosira* no reservatório Wahnbach (Alemanha), o tempo de filtração na ETA avaliada pelos autores reduziu de 30 horas para apenas 8 horas.

Já o surgimento de compostos causadores de gosto e odor ocorre, principalmente, durante a degradação anaeróbia da matéria orgânica intracelular (MOI) de algas e cianobactérias. Isto tende a ocorrer em mananciais eutrofizados, no qual o nível de oxigênio dissolvido é reduzido, conforme mencionam Li *et al.* (2012). Os autores ainda mencionam que a MOI da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* apresenta uma maior relação entre carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio orgânico dissolvido (NOD) do que a matéria orgânica natural (MON). Desta forma, águas contaminadas com estes microrganismos apresentam um maior potencial de formação de subprodutos de desinfecção nitrogenados, caso seja usado cloro durante o processo de tratamento.

A problemática da liberação de compostos tóxicos gira em torno da presença de cianotoxinas na água destinada ao abastecimento público, conforme já mencionado. Esta preocupação é potencializada uma vez que, assim como diversos compostos intracelulares de algas (MOI, 2-metilisoborneol, geosmina, etc.), as cianotoxinas dissolvidas na água pouco são removidas pelas operações unitárias normalmente utilizadas no tratamento convencional de águas para o abastecimento público. Isto coloca em risco a população atendida (LI *et al.*, 2012; HO *et al.*, 2011; HO; SAWADE; NEWCOMBE, 2012; POST; ATHERHOLT; COHN, 2011). Por exemplo, Li *et al.* (2012) concluíram que os compostos intracelulares da cianobactéria *Microcystis aeruginosa*, entre eles as microcistinas, apresentam caráter hidrofílico, de modo que a remoção destes por processos como coagulação, floculação e sedimentação é prejudicada. Já Ho *et al.* (2011) citam que a remoção de microcistinas, já dissolvidas na água, exige processos de tratamento avançados como carvão ativado, nanofiltração e ozonização (geralmente mais caros).

3.4 Coagulação e floculação no tratamento convencional de águas de abastecimento

Os itens apresentados previamente indicam que, para ETAs destinadas ao abastecimento público, cujos mananciais se encontrem eutrofizados, a presença de algas e cianobactérias na água bruta é uma realidade que deve ser enfrentada. O tratamento convencional de águas de abastecimento depende principalmente do sucesso da formação de flocos passíveis de remoção por sedimentação. Isto também ocorre quando se está tratando águas oriundas de mananciais superficiais eutrofizados, uma vez que algas e cianobactérias podem ser entendidas como partículas coloidais que precisam ser removidas. Entretanto, o acréscimo de

turbidez na água bruta, devido à presença destes microrganismos, é relativamente baixo, mesmo com altos valores de densidade celular. Além disso, é notório que, em águas com baixa turbidez, a formação de flocos passíveis de remoção por sedimentação é prejudicada. Sendo assim, a correta compreensão dos aspectos envolvidos na floculação de águas brutas oriundas de mananciais superficiais eutrofizados, contendo células de algas e/ou cianobactérias, é importante no tratamento convencional de águas de abastecimento (CRITTENDEN *et al.*, 2012; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; GOMES e AZEVEDO, 2006; HADJOUJDA; DELUCHAT; BAUDU, 2010; HENDERSON *et al.*, 2008; HENDERSON; PARSONS; JEFFERSON, 2008; HO *et al.*, 2011; HO; SAWADE; NEWCOMBE, 2012; JANČULA e MARŠÁLEK, 2011; LETTERMAN e YIACOUMI, 2011; PFAFFLIN e ZIEGLER, 2006; POST; ATHERHOLT; COHN, 2011; RANDALL; BARNARD; STENSEL, 1992; SHEN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2012).

3.4.1 *Coagulação e o impacto no processo de floculação*

3.4.1.1 *Generalidades*

A maior parcela das partículas encontradas nas águas naturais é de natureza coloidal (cujos diâmetros variam principalmente entre 10^{-3} μm e 1 μm), e estas não são passíveis de remoção por sedimentação. No tratamento convencional de águas de abastecimento, a floculação tem como propósito propiciar o choque entre essas partículas, possibilitando a formação de flocos, que então podem ser separados da fase líquida, em sua grande maioria, por sedimentação. Entretanto, as partículas coloidais possuem carga negativa, o que gera uma força de repulsão entre as mesmas, dificultando a agregação e formação de flocos. Resumidamente, são três (3) os fatores descritos como causadores de carga negativa nas partículas coloidais: presença de grupos funcionais ionizáveis, adsorção específica de íons e imperfeições na estrutura cristalina, também chamada de substituição isomórfica (CRITTENDEN *et al.*, 2012; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; DI BERNARDO e SAGOBAL PAZ, 2008; LETTERMAN e YIACOUMI, 2011; STUMM E MORGAN, 1996).

3.4.1.2 *Teoria da dupla camada elétrica*

Em um sistema aquoso não pode haver um desbalanceamento elétrico, ou seja, o sistema deverá contrabalancear a carga negativa da partícula coloidal. A teoria da dupla camada

elétrica, baseada no modelo de Gouy-Chapman, é a mais utilizada para explicar a estabilidade coloidal. Como a partícula coloidal apresenta carga negativa, íons positivos se acumulam, através de forças eletrostáticas e de adsorção, na região interfacial e/ou na superfície da partícula, criando ao redor da mesma uma camada fixa de carga oposta. Esta camada é referida como camada de Helmholtz ou camada de Stern. Nas imediações desta camada fixa, surge um campo elétrico que atrai o excesso de cátions da solução aquosa e repele os ânions, criando a chamada camada difusa, que se estende até uma distância suficiente da partícula coloidal, a partir da qual o potencial elétrico é eliminado e as condições de eletroneutralidade são satisfeitas. A somatória das duas camadas (fixa e difusa) compõe a chamada dupla camada elétrica (CRITTENDEN *et al.*, 2012; JENSEN, 2003; LETTERMAN e YIACOUMI, 2011; STUMM e MORGAN, 1996).

3.4.1.3 Interação entre duas partículas coloidais

Quando ocorre a interação entre duas partículas coloidais (objetivo da etapa de floculação, por exemplo), ocorre o surgimento de forças repulsivas. A teoria DLVO (assim nomeada em homenagem aos pesquisadores criadores da mesma, Derjaguin, Landeau, Verwey e Overbeek) apresenta o tratamento quantitativo para essa interação. De acordo com esta teoria, quando duas partículas coloidais similares se aproximam, suas camadas difusas se sobrepõem e interagem, criando uma energia potencial repulsiva que é função da distância entre as partículas. Quanto menor a distância entre as partículas, maior essa energia potencial de repulsão. Mas, forças atrativas, como as forças de van de Waals, agem no sentido contrário, atraindo as partículas coloidais. Sendo assim, a teoria DLVO descreve justamente o balanço entre as forças atrativas e as forças repulsivas. Quando a repulsão eletroestática se sobrepõe às forças atrativas, a suspensão coloidal é dita estável (CRITTENDEN *et al.*, 2012; LETTERMAN e YIACOUMI, 2011; STUMM e MORGAN, 1996). A etapa de coagulação tem como objetivo, desestabilizar a suspensão coloidal, reduzindo assim as forças de repulsão eletroestática entre as partículas coloidais, permitindo que as mesmas se choquem, iniciando a formação de flocos. No âmbito do tratamento de águas de abastecimento, a desestabilização da suspensão coloidal é obtida, na maioria das vezes, através da dosagem de sais de alumínio e ferro em dispositivos de mistura rápida (como calhas Parshall), que permitem a correta dispersão dos produtos químicos na água bruta (DI BERNARDO e DANTAS, 2005, DI BERNARDO e SAGOBAL PAZ, 2008; RICHTER, 2009).

3.4.1.4 Mecanismos de coagulação

A desestabilização da suspensão coloidal é obtida, principalmente, através da ação de três (3) mecanismos de coagulação. O primeiro é denominado compressão da dupla camada. Neste, os íons do sal adicionado na etapa de coagulação (Al^{3+} ou Fe^{3+} , por exemplo) comprimem a camada difusa, reduzindo a energia necessária para aproximar duas partículas coloidais. Entretanto, esse mecanismo é pouco significativo no tratamento de águas de abastecimento, pois os metais dos sais normalmente utilizados não permanecem em sua forma solúvel, uma vez que são formadas espécies hidrolisadas que interagem com as partículas coloidais (CRITTENDEN *et al.*, 2012; DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Letterman e Yiacoumi (2011) citam, por exemplo, que utilizando NaCl para a compressão da dupla camada, provavelmente seria necessária uma concentração de sal próxima à encontrada na água do mar, o que torna esta opção economicamente inviável. Além disso, à exceção de suspensões muito concentradas, a taxa de agregação seria relativamente lenta, o que ressalta a pouca praticidade desse mecanismo no tratamento de águas de abastecimento.

O segundo mecanismo é denominado adsorção-neutralização. Neste, os produtos hidrolisados de carga positiva dos sais utilizados como coagulantes, são adsorvidos na superfície das partículas coloidais, neutralizando a carga negativa destas. Em águas que apresentem baixa carga negativa, pode ocorrer o fenômeno de reversão de carga, caso a dosagem de coagulante não seja bem controlada (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

O terceiro mecanismo é denominado varredura. Em águas com alta carga negativa, o mecanismo de adsorção-neutralização pode não ser suficiente para neutralizar a carga das partículas coloidais. Sendo assim, a dosagem de coagulante deverá ser mais elevada, superando o produto de solubilidade do metal, que precipitará na forma de hidróxido sobre as partículas coloidais, reduzindo a carga das mesmas. Os eventos moleculares que agem no mecanismo de varredura ainda não são bem compreendidos, mas estipula-se que em dosagens elevadas, é provável que ocorra a nucleação dos precipitados na superfície das partículas coloidais, levando à formação de precipitados amorfos que “aprisionam” a partícula coloidal (CRITTENDEN *et al.*, 2012; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

3.4.1.5 Coagulantes mais utilizados

No âmbito do tratamento de águas de abastecimento, os principais produtos químicos utilizados na etapa de coagulação são os sais de alumínio e ferro, especificamente o sulfato de

alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, e o cloreto férrico $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. No caso do sulfato de alumínio, a menor concentração solúvel de Al^{3+} é obtida quando o pH é mantido próximo a 6,0, enquanto a menor concentração solúvel de Fe^{3+} , quando utilizado o cloreto férrico, é obtida quando o pH é mantido próximo a 8,0. A influência do pH na solubilidade dos metais em questão, e os mecanismos de coagulação envolvidos, podem ser observados nos digramas de solubilidade apresentados nas Figuras 7a e 7b, respectivamente (CRITTENDEN *et al.*, 2012; DI BERNARDO e SAGOBAL PAZ, 2008).

Figura 7 – Digramas típicos de solubilidade do alumínio (a) e do ferro (b).

Fonte: CRITTENDEN *et al.* (2012).

3.4.1.6 Potencial zeta e sua medição

O sucesso da coagulação, e consequentemente da floculação, depende da correta utilização de coagulantes para reduzir ao máximo, de forma economicamente viável, a repulsão eletrostática entre as partículas coloidais. Porém, a determinação da dosagem correta depende de inúmeros fatores, como características do coagulante utilizado, tipo de partículas coloidais em questão, qualidade da água, temperatura, entre outros (CRITTENDEN *et al.*, 2012). A teoria DLVO não proporciona um tratamento quantitativo que permita determinar as dosagens de coagulante requeridas. Sendo assim, com o avanço recente de equipamentos de medição e controle, o potencial zeta passou a ser utilizado como parâmetro de controle do processo de coagulação (LETTERMAN e YIACOUMI, 2011). No uso do potencial zeta, a obtenção do chamado ponto isoelétrico (ponto no qual o potencial zeta é zero) é o objetivo. Neste método de controle, o ponto isoelétrico simboliza a redução máxima da repulsão eletroestática entre as partículas coloidais, permitindo assim a aproximação das mesmas e formação de flocos.

Entretanto, o uso do potencial zeta como parâmetro de controle absoluto do processo de coagulação vem sendo questionado, principalmente devido ao mesmo não representar o potencial de repulsão eletrostático total e apresentar inconstâncias nas medições realizadas (LETTERMAN e YIACOUMI, 2011; STUMM e MORGAN, 1996).

3.4.2 Floculação – conceitos e modelagem matemática

3.4.2.1 Generalidades

Conforme mencionado previamente, a floculação tem como objetivo promover o encontro entre as partículas desestabilizadas previamente na coagulação, permitindo que as mesmas se agreguem e formem flocos. O domínio sobre o processo de floculação é vital no tratamento convencional de águas de abastecimento. Modelos matemáticos que almejam descrever esse processo têm sido utilizados como ferramentas auxiliares importantes na operação de ETAs (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Fundamentalmente, a modelagem matemática do processo de floculação é baseada em dois conceitos básicos: mecanismos de transporte e adesão. Matematicamente, a combinação destes dois conceitos é representada pela Equação 1, que descreve a taxa de colisões bem sucedidas entre as partículas i e j (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

$$\text{Taxa de colisões} = \alpha \cdot \beta(i, j) \cdot n_i \cdot n_j \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo que,

α = fator de eficiência da colisão (valores entre 0 e 1);

$\beta(i, j)$ = frequência de colisão entre as partículas i e j , devido à ação do mecanismo de transporte atuante ($L^3 \cdot T^{-1}$);

n_i = número de partículas i por unidade de volume ($M \cdot L^{-3}$);

n_j = número de partículas j por unidade de volume ($M \cdot L^{-3}$).

O fator α determina a eficiência do processo de adesão, e a frequência de colisão β é função do mecanismo de transporte atuante na etapa de floculação, sendo três (3) os mecanismos

classicamente modelados: floculação pericinética, ortocinética e decorrente da sedimentação diferencial (THOMAS; JUDD; FAWCETT, 1999).

3.4.2.2 Floculação pericinética

A energia termal, resultante da agitação das moléculas do fluido, “bombardeia” as partículas coloidais desestabilizadas, que passam a se mover (movimento Browniano). Como resultado deste movimento, podem ocorrer choques entre as partículas, levando à formação de flocos. Matematicamente, a frequência de colisões em função desse tipo de mecanismo de transporte pode ser representada pela Equação 2 (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

$$\beta_{\text{pericinética}} = \frac{2.k.T}{3.\mu} \cdot \frac{1}{(d_i.d_j)} \cdot (d_i + d_j) \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo que,

$\beta_{\text{pericinética}}$ = frequência de colisões entre partículas i e j, devido ao mecanismo de transporte pericinético ($L^3.T^{-1}$);

k = constante de Boltzmann ($J.T^{-1}$);

μ = viscosidade dinâmica do fluido ($M.L^{-1}.T^{-1}$);

T = temperatura absoluta do fluido (K);

d_i = diâmetro da partícula i (L);

d_j = diâmetro da partícula j (L).

3.4.2.3 Floculação ortocinética

Neste mecanismo de transporte, as partículas coloidais desestabilizadas são postas em contato devido à presença de gradientes de velocidade no fluido. Estes, por sua vez, são introduzidos no fluido através do uso de equipamentos de mistura (estáticos ou mecanizados). Matematicamente, a frequência de colisões em função deste mecanismo de transporte pode ser representada pela Equação 3 (CRITTENDEN *et al.*, 2012; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

$$\beta_{\text{ortocinética}} = \frac{1}{6} \cdot \frac{du}{dy} \cdot (d_i + d_j)^3 \quad \text{Equação (3)}$$

Sendo que,

$\beta_{\text{ortocinética}}$ = frequência de colisões entre partículas i e j, devido ao mecanismo de transporte ortocinético ($L^3.T^{-1}$);

du/dy = gradiente de velocidade de fluido (T^{-1});

Camp e Stein (1943) apud Thomas, Judd e Fawcett (1999) modificaram a Equação 3, incluindo o conceito de gradiente médio de velocidade (G) desenvolvido pelos autores, e propuseram a Equação 4 em substituição à Equação 3.

$$\beta_{\text{ortocinética}} = \frac{1}{6} \cdot G \cdot (d_i + d_j)^3 \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo que,

G = gradiente médio de velocidade (T^{-1}).

3.4.2.4 Floculação por sedimentação diferencial

Na ausência de gradientes de velocidade, as partículas com diferentes velocidades de sedimentação podem se chocar, resultando na formação de flocos. Este mecanismo de transporte não é significativo em flocladores (uma vez que o fluido se encontra em constante agitação), mas passa a ser significativo em decantadores. Matematicamente, a frequência de colisões em função desse tipo de mecanismo de transporte pode ser representada pela Equação 5.

$$\beta_{\text{se.d.diferencial}} = \frac{g \cdot \pi}{72 \cdot \nu} \cdot (\rho_p - \rho_l) \cdot (d_i + d_j)^3 \cdot |d_i - d_j| \quad \text{Equação (5)}$$

Sendo que,

g = aceleração da gravidade ($L.T^{-2}$);

ρ_p = massa específica da partícula ($M.L^{-3}$);

ρ_l = massa específica do fluido ($M.L^{-3}$).

ν = viscosidade cinemática do fluido ($L^2.T^{-1}$).

3.4.2.5 Cinética de floculação - a equação geral de Smoluchowsky e suas premissas

Pode-se dizer que o trabalho pioneiro de Smoluchowsky em 1917 é a base principal da maioria dos trabalhos subsequentes envolvendo a modelagem da cinética do processo de floculação. Em seu trabalho, Smoluchowsky propôs a Equação 6, a partir da Equação 1, para descrever a cinética do processo de floculação (THOMAS; JUDD; FAWCETT, 1999).

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \beta(i, j).n_i.n_j - \sum_{i=1}^{\infty} \beta(i, k).n_i.n_k \quad \text{Equação (6)}$$

Sendo que,

dn_k/dt = variação da concentração de partículas k ($L^{-3}.T^{-1}$);

n_k = concentração de partículas k (L^{-3});

O primeiro termo à direita da igualdade representa o aumento do número de partículas de tamanho k , através da agregação duas partículas cujo volume é igual ao volume de k . Já o segundo termo à direita da igualdade representa a redução do número de partículas de tamanho k , devido à agregação destas com partículas de outros tamanhos. O fator $1/2$ garante que as colisões não sejam contabilizadas duas vezes. O fator β refere-se ao mecanismo de transporte atuante no processo de floculação (CLARK, 2009; THOMAS; JUDD; FAWCETT, 1999).

Dada à complexidade das equações diferenciais resultantes de sua equação geral, Smoluchowsky postulou seis premissas de simplificação, listadas a seguir (MORUZZI e OLIVEIRA, 2013; THOMAS; JUDD; FAWCETT, 1999):

1. O fator de adesão α (eficiência da colisão) tem sempre o valor unitário;
2. O escoamento é laminar;
3. As partículas são monodispersas;
4. Não ocorre ruptura dos flocos formados;

5. As partículas são esféricas e assim permanecem após a colisão;
6. Colisões envolvem duas partículas apenas.

Com o passar dos anos, as seis premissas apresentadas por Smoluchowsky foram estudadas e diversas modificações foram propostas aos parâmetros apresentados na Equação 6. Entretanto, a floculação é um processo complexo, com diversos aspectos atuantes ainda pouco compreendidos em sua totalidade. Desta forma, um modelo matemático universal ainda está longe de ser uma realidade prática (THOMAS; JUDD; FAWCETT, 1999).

3.5 Ruptura de flocos e o modelo clássico da cinética de floculação de suspensões coloidais

Uma das premissas adotadas por Smoluchowsky, no desenvolvimento de suas equações, menciona que, durante o processo de floculação, não ocorre ruptura dos flocos formados (MORUZZI e OLIVEIRA, 2013; THOMAS; JUDD; FAWCETT, 1999). Atualmente, já se sabe que esta premissa não corresponde à realidade. Jarvis *et al.* (2005), por exemplo, apresentam uma revisão detalhada sobre esse aspecto da floculação, inclusive exemplificando os tipos de ruptura existentes. A Figura 8 apresenta os principais mecanismos de ruptura de flocos, conforme apresentados pelos autores do estudo mencionado.

Figura 8 – Principais mecanismos de ruptura de flocos no processo de floculação.

Fonte: Adaptada de JARVIS *et al.* (2005).

De acordo com os autores do estudo mencionado, o mecanismo de fragmentação de larga-escala representa a quebra de flocos em flocos de tamanho similar, não resultando em um aumento de partículas primárias. Já a erosão superficial é a remoção de partículas pequenas das superfícies dos flocos, resultando no aumento de partículas primárias. Os autores ainda mencionam, assim como também Letterman e Yiacoumi (2011), que pode ocorrer um processo de ruptura permanente de flocos, ou seja, uma “quebra irreversível”. Esse aspecto será abordado novamente na apresentação dos resultados desta dissertação.

Diversos autores desenvolveram modelos matemáticos para modelar a ruptura de flocos durante o processo de floculação. Entretanto, apesar de diversos trabalhos recentes no estudo da cinética de floculação, o modelo proposto por Argaman e Kaufman (1970) ainda é muito utilizado em avaliações mais profundas do processo de floculação (CRITTENDEN *et al.*, 2012; MORUZZI e OLIVEIRA, 2012; THOMAS; JUDD; FAWCETT, 1999). O desenvolvimento do modelo proposto por Argaman e Kaufman (1970) tem início na combinação das Equações 1 (taxa de encontros bem sucedidos) e 4 (frequência de colisões na floculação ortocinética). A partir destas equações, admitindo-se que o fator de adesão para a floculação ortocinética é α , e que as partículas primárias possuem o mesmo tamanho ($d_i = d_j = d$) e o mesmo número ($n_i = n_j = n$), é possível determinar a taxa de encontros bem sucedidos, que levam a agregação, em função da floculação ortocinética, conforme a Equação 7 (DI BERNARDO; BOTARI; SAGOBAL-PAZ, 2005).

$$N_0 = \alpha \cdot \frac{1}{6} \cdot n^2 \cdot (2 \cdot d)^3 \cdot G \quad \text{Equação (7)}$$

Sendo que,

N_0 = taxa de encontros bem sucedidos em função da floculação ortocinética ($L^{-3} \cdot T^{-1}$).

Considerando que os flocos formados no processo de floculação são esferas perfeitas, a fração volumétrica dos mesmos é definida pela Equação 8.

$$\phi = \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot n \quad \text{Equação (8)}$$

Sendo que,

Φ = volume de flocos por unidade de volume da suspensão (-);

Admitindo-se que um (1) encontro bem sucedido, que resulta em agregação, é decorrente do desaparecimento de duas (2) partículas primárias, pode-se escrever a Equação 9.

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4.\alpha.\phi}{\pi}.n.G = K_A.n.G \quad \text{Equação (9)}$$

Sendo que,

dn/dt = taxa de desaparecimento de partículas primárias ($L^{-3}.T^{-1}$);

K_A = constante de agregação (-).

Segundo os autores, a ruptura de flocos pode ocorrer através de dois fatores principais: erosão superficial de partículas primárias presentes nos flocos e fragmentação dos mesmos em flocos de tamanho similar. Além disso, segundo Argaman e Kaufman (1970), os processos de agregação e ruptura ocorrem simultaneamente, entrando em equilíbrio quando as condições iniciais não são alteradas. Desta forma, conforme apresenta Parker *et al.* (1972) apud Di Bernardo, Botari e Sagobal-Paz (2005), existe um diâmetro estável do floco, que pode ser calculado através da Equação 10.

$$d_{fes} = K_{fes}.G^{k_{fes}} \quad \text{Equação (10)}$$

Sendo que,

d_{fes} = diâmetro estável do floco (L);

K_{fes} = coeficiente relacionado à resistência do floco ($L.T^{k_{fes}}$);

k_{fes} = coeficiente que depende do modo de ruptura e da turbulência que resulta na ruptura (-).

O coeficiente k_{fes} assume diferentes valores dependendo da relação entre d_{fes} e a microescala de Kolmogoroff “ η ”. Conceitualmente, a microescala de Kolmogoroff delimita o tamanho do turbilhão que, por sua vez, divide a faixa de atuação dos mecanismos de transferência da energia cinética do escoamento turbulento. No caso de turbilhões inferiores a “ η ”, a energia

cinética não é mais transferida entre os turbilhões, e sim dissipada como calor, devido à ação de forças viscosas. (DI BERNARDO; BOTARI; SAGOBAL-PAZ, 2005; LETTERMAN e YIACOUMI, 2011; THOMAS; JUDD; FAWCETT, 1999). Parker *et al.* (1972) apud Di Bernardo e Dantas (2005), expressaram a taxa de produção de partículas primárias devido ao processo de ruptura dos flocos através da Equação 11, com $k_{fes} = 4$ para flocos maiores que a microescala de Kolmogoroff e $k_{fes} = 2$ para flocos menores.

$$\frac{dn}{dt} = K_B \cdot n_0 \cdot G^{k_{fes}} \quad \text{Equação (11)}$$

Sendo que,

K_B = constante de ruptura (T^{-1});

n_0 = número de partículas primárias no tempo $t=0$ (L^{-3}).

Argaman e Kaufman (1970), adotando $k_{fes} = 2$ para a Equação 11 e, combinando-a com a Equação 9, apresentaram a expressão clássica utilizada na modelagem da cinética de floculação de suspensões coloidais, englobando simultaneamente os processos de agregação e ruptura (Equação 12).

$$\frac{dn}{dt} = -K_A \cdot n \cdot G + K_B \cdot n_0 \cdot G^2 \quad \text{Equação (12)}$$

A partir da Equação 12, os autores derivaram uma equação para flocculadores em série com gradientes de velocidade constantes e decrescentes (admitindo-se que as câmaras de floculação são reatores de mistura completa em série). Ainda segundo os autores, os valores de K_A e K_B deveriam ser obtidos em ensaios em escala piloto de escoamento contínuo. Porém, esta é uma prática que demanda altos custos de investimento e tempo. Sendo assim, Bratby *et al.* (1977) apud Di Bernardo, Botari e Sagobal-Paz (2005) propuseram que os valores de K_A e K_B devem ser constantes quando o número de câmaras tende ao infinito, ou seja, quando o comportamento dos reatores tende ao fluxo pistão (ou batelada). Desta forma, é possível aplicar a Equação 12 na análise de resultados de ensaios de “jar test” (reatores do tipo batelada), quando o propósito é determinar as constantes cinéticas K_A e K_B . Além disso, tanto Bratby *et al.* (1977) apud Di Bernardo Botari e Sagobal-Paz (2005), quanto Letterman e

Yiacoumi (2011), atestam a viabilidade do uso da análise de turbidez, como estimativa satisfatória do número de partículas, nesses ensaios, tornando-os mais acessíveis para equipes de operação de ETAs, por exemplo.

Apesar de normalmente serem denominadas constantes, tanto K_A quanto K_B dependem diretamente das características físico-químicas do sistema, como nível de desestabilização das partículas coloidais e escala de turbulência (mistura). Desta forma, não é incomum encontrar essas constantes mencionadas na literatura especializada como coeficientes. O presente texto adota a primeira nomenclatura por convenção (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Independentemente da nomenclatura adotada, deve-se ter sempre em mente que os valores de K_A e K_B são específicos para as características físico-químicas do sistema testado, e não devem utilizadas na avaliação de outros sistemas, mesmo que similares (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Por exemplo, a Tabela 2 apresenta alguns valores compilados por Crittenden *et al.* (2012) para as constantes K_A e K_B .

Tabela 2 – Constantes de agregação (K_A) e ruptura (K_B) encontradas na literatura.

Material	K_A	K_B	Autor
Caulinita + Sulfato de alumínio	$4,5 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-7}$	ARGAMAN e KAUFMAN (1970)
	$2,5 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-7}$	BRATBY <i>et al.</i> (1977)
Partículas naturais			
+	$1,8 \times 10^{-5}$	$0,8 \times 10^{-7}$	ARGAMAN (1971)
Sulfato de alumínio			

Fonte: Adaptada de CRITTENDEN *et al.* (2012).

Um aspecto importante, muitas vezes negligenciado em estudos de cinética de floculação, é apresentado por Pádua (1994) apud Moruzzi e Oliveira (2013). O autor cita ser necessário aplicar velocidades de sedimentação coerentes com a escala real (entre 1 e 5 cm.minuto⁻¹), na determinação das constantes K_A e K_B . Esta necessidade contraria, por exemplo, a premissa de Bratby (1977) apud Di Bernardo, Botari e Sagobal-Paz (2005), que aplicou velocidades de sedimentação não condizentes com a realidade da maioria das ETAs. Na compilação de estudos relacionados à remoção de células de *Microcystis aeruginosa*, apresentada por Henderson, Parsons e Jefferson (2008), esta questão fica evidente. Os resultados compilados pelos autores apontam para elevadas eficiências de remoção de células. Entretanto, à exceção do estudo de Drikas *et al.* (2001) apud Henderson, Parsons e Jefferson (2008), todos os estudos na compilação mencionada utilizaram pelo menos 60 minutos de tempo de sedimentação. Li; Zhang e Pan (2014) mencionam que em mananciais como lagos, represas e

reservatórios, elevados tempos de sedimentação podem ser obtidos através da criação de condições estáticas no corpo d'água, favorecendo a sedimentação de células de algas e cianobactérias floculadas. Porém, isto não ocorre em ETAs, nas quais dificilmente pode-se variar o tempo de sedimentação de forma tão significativa.

3.5.1 Metodologias para obtenção de constantes cinéticas

Diversas metodologias podem ser utilizadas para obtenção das constantes K_A e K_B a partir de resultados de ensaios de “jar test”. Di Bernardo, Botari e Sagobal-Paz (2005), Di Bernardo e Dantas (2005), Moruzzi e Oliveira (2013) e Richter (2009) apresentam os métodos de Bratby, Bratby modificado e da derivada parcial em detalhes. Entretanto, o avanço de recursos computacionais forneceu diversas ferramentas que podem auxiliar trabalhos de modelagem matemática. Segundo Chapra (2008), o método da minimização da somatória dos quadrados dos residuais, descrito pela Equação 13, pode ser facilmente aplicado em planilhas eletrônicas do programa Microsoft Excel®.

$$S_r = \sum_{i=1}^n (c_{p,i} - c_{m,i})^2 \quad \text{Equação (13)}$$

Sendo que,

S_r = somatória dos quadrados dos residuais (adimensional);

$c_{p,i}$ = i-ésimo valor modelado (-);

$c_{m,i}$ = i-ésimo valor medido/observado (-).

Utiliza-se a função “Solver” (método de convergência “GRG-Não linear”) para obter o menor valor possível para a célula correspondente à somatória dos quadrados dos residuais, variando-se os valores das constantes do modelo. A obtenção do mínimo global depende diretamente das estimativas iniciais das constantes. Sendo assim, após um ajuste inicial, as constantes devem ser calibradas de acordo com o melhor julgamento de quem modela, buscando adequar o modelo ajustado aos resultados experimentais (por exemplo, através do uso de gráficos). Uma vez obtidos os valores calibrados das constantes, pode-se determinar o valor de R^2 , ou coeficiente de determinação (CD), para atestar a aderência do modelo aos resultados experimentais (CHAPRA, 2008; SACOMAN, 2012; VON SPERLING, 2007).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e métodos utilizados na etapa experimental desta pesquisa. Assim como os objetivos, os materiais e métodos foram divididos em três fases: a Fase 1 refere-se aos ensaios de cinética de floculação, a Fase 2 apresenta os aspectos relacionados à etapa de modelagem matemática e a Fase 3 trata da caracterização visual do lodo gerado nos ensaios de cinética de floculação.

4.1 Fase 1 – Cinética de floculação

4.1.1 Preparo dos cultivos

Para simular um manancial superficial eutrofizado, optou-se por inocular os estoques de água bruta com cultivos puros da espécie *Microcystis aeruginosa* (espécie comum em reservatórios eutrofizados no Brasil). Todos os cultivos foram preparados pela equipe do Laboratório de Análises Toxicológicas, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, da Universidade de São Paulo (USP), a partir de uma linhagem pura já cultivada no mesmo. Os cultivos foram preparados em meio ASM-1 (Tabela 3), pH 8,0 e volume aproximado de 6,0 L por cultivo.

Tabela 3 – Composição do meio ASM-1 utilizado para preparo dos cultivos.

Componentes	Concentração (mmol.L ⁻¹)
NaNO ₃	2.000,0
MgCl ₂	200,0
MgSO ₄	200,0
CaCl ₂	200,0
KH ₂ PO ₄	128,0
Na ₂ HPO ₄	100,0
H ₃ BO ₃	40,0
MnCl ₂	7,0
FeCl ₃	4,0
ZnCl ₂	2,2
CoCl ₂	0,08
CuCl ₂	0,014
EDTA•Na ₂	20,0

Fonte: GORHAM *et al.* (1964).

O período de crescimento das células de *Microcystis aeruginosa*, adotado para a realização dos ensaios de cinética de floculação, foi de sete (7) dias. Durante este período, todos os cultivos foram mantidos sob aeração constante, temperatura de $24,0 \pm 2,0$ °C e fotoperíodo de 12 horas (intensidade luminosa de $40 \mu\text{mol f\acute{o}tons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Ao final do período crescimento celular, foi coletada uma alíquota para contagem do número de células em câmara Fuchs-Rosenthal (SMA, 2013). Na Figura 9, observa-se o aspecto da cultura utilizada nos ensaios com a dosagem de 10 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio.

Figura 9 – Cultivo de células de *Microcystis aeruginosa* utilizado na bateria de ensaios com 10 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio.

Fonte: Autor.

4.1.2 Preparo do estoque de água bruta

Antes da realização de cada bateria de ensaios de cinética de floculação, fez-se necessário preparar um estoque de água de bruta. Como fonte de água para esta etapa, optou-se por utilizar a água do sistema público de abastecimento que supre o Laboratório de Saneamento “Lucas Nogueira Garcez”, do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (PHA), da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Foram utilizados 95,0 L de água do sistema público de abastecimento em cada estoque de água bruta preparada. Desta forma, respeitou-se uma relação de diluição de 6,0 L de cultivo para cada 100,0 L de água bruta (foi adicionado 1,0 L a mais de água do sistema público de abastecimento para amostragem posterior). A razão de diluição utilizada foi determinada previamente como suficiente para

simular a condição de eutrofização desejada. Os estoques de água bruta foram preparados e armazenados em uma caixa de água de 310,0 L, apresentada na Figura 10.

Figura 10 – Caixa de água utilizada para preparo e armazenamento da água bruta.

Fonte: Autor.

Com o auxílio de uma proveta de 100 mL, dosou-se 100,0 mL de uma solução 1,8% de tiosulfato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) para consumo do cloro residual presente na água do sistema público de abastecimento (USP, 2004). Homogeneizou-se o conteúdo e permitiu-se que a reação ocorresse por pelo menos 30 minutos. As soluções de tiosulfato de sódio 1,8%, utilizadas nesta etapa, foram preparadas através da solubilização do produto em pó (Vetec Química Final Ltda.), em 1,0 L de água padrão Mili-Q ($18,3 \text{ M}\Omega/\text{cm}$, 25°C), com o auxílio de um balão volumétrico de 1,0 L.

Após o consumo do cloro residual, coletou-se uma amostra de 1,0 L da água do sistema público de abastecimento, diretamente da caixa da água, para caracterização físico-química. Foram analisados os seguintes parâmetros qualitativos: alcalinidade total, carbono orgânico total (COT), dureza total, ferro total, manganês total, sólidos dissolvidos totais e turbidez (APHA, 2012; USP, 2004). Em seguida, despejou-se o volume total da cultura de *Microcystis aeruginosa* no interior da caixa de água e homogeneizou-se o conteúdo. Coletou-se então uma nova amostra para caracterização físico-química, na qual foram analisados os seguintes parâmetros: pH, temperatura e turbidez (USP, 2004). Foram analisados também os parâmetros condutividade e potencial zeta, cujas análises foram realizadas em um analisador Zetasizer Nano Z da Malvern®. Concluída a segunda caracterização físico-química, o estoque de água

bruta foi considerado pronto, dando-se então prosseguimento à realização dos ensaios de cinética floculação propriamente ditos.

4.1.3 Preparo dos ensaios de cinética de floculação

Os ensaios de cinética de floculação foram agrupados em função da dosagem de coagulante aplicada. Para cada dosagem de coagulante, foram realizados três (3) ensaios, entre os quais apenas o valor de G (gradiente médio de velocidade) aplicado na etapa de mistura lenta, foi variado. Os coagulantes selecionados foram o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) e o cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Foram utilizadas as seguintes dosagens de coagulante (expressas em termos de massa dos produtos químicos em pó): 10, 20, 40, 60 e 80 mg.L^{-1} .

O preparo das soluções estoque de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) a 1,0% se deu através da solubilização de 20,0 g do produto em pó (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.) em 2,0 L de água padrão Mili-Q (18,3 $\text{M}\Omega/\text{cm}$, 25 °C) com o auxílio de um balão volumétrico de 2,0 L. Já o preparo das soluções estoque de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a 1,0% se deu através da solubilização de 20,0 g do produto em pó (Merk Ltda.) em 2,0 L de água padrão Mili-Q (18,3 $\text{M}\Omega/\text{cm}$, 25 °C) com o auxílio de um balão volumétrico de 2,0 L.

Para cada dosagem aplicada, fez-se necessário elaborar uma curva de titulação. A elaboração de cada curva de titulação se deu da seguinte forma. Coletou-se 1,0 L de amostra da água bruta do estoque e, com o auxílio de uma proveta de 1,0 L, despejou-se a mesma em um béquer (também de 1,0 L). Mediu-se o valor do pH inicial da amostra. Então, a partir da solução estoque de coagulante (sulfato de alumínio ou cloreto férrico), preparada previamente, dosou-se o volume correspondente à dosagem do ensaio a ser realizado. Em seguida, ajustou-se o pH da amostra para um valor entre 6,0 e 6,5 nos ensaios com o sulfato de alumínio, e próximo a 8,0 nos ensaios com o cloreto férrico, objetivando maximizar a ocorrência do mecanismo de coagulação por varredura. A correção de pH necessária na elaboração das curvas de titulação, e também nos ensaios de cinética de floculação, foi realizada com o uso de soluções 0,1 N de NaOH e 0,1 N de HCl.

O preparo das soluções estoque de NaOH se deu através da solubilização de 8,0 g do produto em pó (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.), em 2,0 L de água padrão Mili-Q (18,3 $\text{M}\Omega/\text{cm}$, 25 °C), com o auxílio de um balão volumétrico de 2,0 L. Já o preparo das soluções estoque de HCl se deu através da diluição de soluções 6 N disponíveis no laboratório para uso

comum. A diluição foi feita em água padrão Mili-Q ($18,3 \text{ M}\Omega/\text{cm}$, 25°C), com o auxílio de um balão volumétrico de 2,0 L.

De posse do volume de alcalinizante ou ácido necessário para ajustar o pH na etapa de coagulação (mistura rápida), pode-se prosseguir com a realização dos ensaios de cinética de floculação.

4.1.4 Execução dos ensaios de cinética de floculação

Os ensaios de cinética de floculação foram realizados em um equipamento de “jar test” da Nova Ética®, composto por 12 jarros (provas) de 2,0 litros cada, e um ponto para coleta de amostra, conforme Figura 11.

Figura 11 – Equipamento de “jar test” utilizado na execução dos ensaios de cinética de floculação.

Fonte: Autor.

Com o auxílio de uma proveta de 2,0 L, despejou-se em cada jarro, 2,0 L de água bruta do estoque. Com o auxílio de pipetas volumétricas, despejou-se o volume necessário de coagulante e alcalinizante (ou ácido) nos dispositivos de dosagem simultânea. Ajustou-se o sistema de rotação para o maior valor disponível (aproximadamente 236 rpm), correspondente a um valor de gradiente médio de velocidade (G) de aproximadamente 600 s^{-1} , e iniciou-se a agitação.

O tempo adotado para a etapa de coagulação (mistura rápida) foi de 30 segundos. Imediatamente após o início da agitação, foram despejados os volumes de coagulante e alcalinizante/ácido, de forma simultânea em todos os 12 jarros (Figura 12).

Figura 12 – Dosagem simultânea de coagulante e alcalinizante, realizada no ensaio com dosagem de 80 mg.L^{-1} de cloreto férrico.

Fonte: Autor.

Após 30 segundos de mistura rápida, reduziu-se a rotação do equipamento de “jar test” para corresponder ao valor de G selecionado para a etapa de floculação (mistura lenta). Os valores de G , selecionados para os ensaios de cinética de floculação foram: 20 s^{-1} , 40 s^{-1} e 60 s^{-1} . A determinação da rotação do equipamento de “jar test”, correspondente a cada valor de G selecionado, foi realizada previamente ao início de cada ensaio, levando em consideração a temperatura da água bruta, conforme metodologia descrita no Apêndice A.

Para a avaliação do comportamento cinético do processo de floculação, foram adotados os seguintes tempos de floculação: 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Para cada jarro foi assinalado um tempo de floculação distinto, ou seja, 2,5 minutos para o primeiro jarro, 5,0 minutos para o segundo jarro, e assim por diante. Uma vez atingido o tempo de floculação em um determinado jarro, suspendeu-se a haste de agitação do mesmo, dando início ao processo de sedimentação. Entretanto, antes de iniciar a contagem do tempo de sedimentação, contabilizou-se também o tempo no qual o fluido no interior dos jarros ainda permanece sob da agitação, mesmo após a suspensão da haste. A este tempo, foi dado o nome de tempo de sedimentação não ideal. Em testes preliminares, foram determinados os tempos de sedimentação não ideal referentes a cada valor de G utilizado nos ensaios de cinética de floculação. Para isto, utilizou-se o corante azul de metileno e, através de observação visual, determinou-se o tempo necessário para que o líquido no interior do jarro

deixasse de sofrer influência da rotação, após a suspensão da haste. Os valores de tempo de sedimentação não ideal obtidos foram 90, 120 e 150 s para os valores de $G = 20 \text{ s}^{-1}$, $G = 40 \text{ s}^{-1}$ e $G = 60 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Assim, após o tempo de sedimentação não ideal, iniciou-se a contagem do tempo de sedimentação real. Em cada jarro, foram coletadas duas amostras para análise de turbidez residual. A primeira amostra foi coletada após 2 minutos de sedimentação, e a segunda amostra foi coletada após 4 minutos de sedimentação. Foram utilizados jarros quadrados com 11,5 cm de base, cujo ponto de coleta de amostras situa-se 7,5 cm abaixo da lâmina de água, quando preenchido com 2,0 L de amostra. Portanto, os tempos de sedimentação selecionados para coleta de amostras (2 e 4 minutos) corresponderam a taxas de aplicação superficial (TAS) aproximadas de 54 e 27 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$, respectivamente. O pH final de coagulação foi analisado na mesma amostra coletada após o primeiro tempo de sedimentação (após a análise de turbidez).

4.1.5 Acréscimo de turbidez decorrente da dosagem de coagulante

Durante a execução dos ensaios de cinética de floculação, notou-se que a turbidez de água bruta apresentou valores baixos, dificultando a análise dos resultados experimentais. Sendo assim fez-se necessário estabelecer uma correção para o valor de turbidez inicial a ser considerado. A correção proposta nesta pesquisa foi contabilizar o acréscimo de turbidez decorrente de cada dosagem de coagulante aplicada. Para isto, foram realizados dois (2) ensaios específicos, um para o sulfato de alumínio, e outro para o cloreto férrico.

A preparação dos ensaios realizados nesta etapa seguiu os mesmos procedimentos descritos anteriormente. Entretanto, ao invés de ser utilizada a mesma dosagem de coagulante e 12 tempos de floculação distintos, foram utilizados apenas 5 jarros para cada coagulante, sendo que à cada jarro foi atribuída uma dosagem diferente. Ou seja, no ensaio com o sulfato de alumínio, a dosagem no jarro 1 foi de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, no jarro 2 de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, e assim por diante. Além disso, a etapa de floculação (mistura lenta) não foi simulada. Após a etapa de mistura rápida, cessou-se imediatamente a agitação do equipamento de “jar test” e foram coletadas amostras em todos os jarros. Nestas amostras, foram analisados os parâmetros turbidez, pH e potencial zeta. De posse do valor da turbidez da água coagulada e da turbidez da água bruta do estoque preparado, pode-se obter o valor do acréscimo de turbidez (expresso em UNT) decorrente de cada dosagem aplicada, tanto para o sulfato de alumínio, como para o cloreto

férrico. Os valores absolutos de acréscimo de turbidez obtidos foram utilizados na apresentação dos resultados experimentais desta dissertação.

4.1.6 Variação do potencial zeta

Foram feitas duas (02) investigações acerca do potencial zeta. A primeira investigação foi feita durante os ensaios realizados para verificação do acréscimo de turbidez decorrente das dosagens dos coagulantes, conforme já mencionado no item 4.1.5. A segunda avaliação acerca do potencial zeta teve como objetivo, verificar a variação do mesmo em função do período de cultivo e pH do meio, nos cultivos puros de *Microcystis aeruginosa*. Foram selecionados quatro (4) períodos de cultivo para esta avaliação (7, 14, 21 e 28 dias) e 10 valores de pH (variando entre 2 e 11).

Para a realização desta etapa, foi elaborado um cultivo de células de *Microcystis aeruginosa*, composto por 4 jarros distintos, conforme procedimento descrito no item 4.1.1. Os jarros foram mantidos no Laboratório de Análises Toxicológicas, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP-SP durante a execução desta etapa. Após cada período de cultivo selecionado, um (1) dos jarros foi levado ao Laboratório de Saneamento “Lucas Nogueira Garcez”. Em seguida, 500 mL do cultivo foram despejados em um béquer de 500 mL e ajustou-se o pH do meio para os valores de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11. Para o ajuste do pH, foram usadas soluções de NaOH e HCl disponíveis no laboratório para uso comum. Após o ajuste do pH do meio para cada valor selecionado, coletou-se uma amostra para análise do potencial zeta.

4.2 Fase 2 – Modelagem matemática

4.2.1 Desenvolvimento e calibração do modelo proposto

O modelo matemático proposto nesta pesquisa é uma modificação do modelo clássico da cinética de floculação de suspensões coloidais, apresentado inicialmente por Argaman e Kaufman (1970). Utilizando as equações matemáticas do modelo clássico como base, incluiu-se uma terceira componente na modelagem, resultando então em três constantes cinéticas, denominadas K_A (constante de agregação), K_B (constante de ruptura) e K_C (constante de ruptura permanente). Detalhes do desenvolvimento matemático do modelo proposto são apresentados nos resultados desta dissertação. Os valores calibrados das constantes cinéticas

K_A , K_B e K_C foram obtidos através da aplicação do método de minimização da somatória dos quadrados dos residuais (CHAPRA, 2008; VON SPERLING, 2007).

Para aplicação desse método, foram criadas planilhas eletrônicas no programa Microsoft Excel 2010® para cada ensaio realizado. Nestas planilhas, foram arbitrados valores iniciais para as três constantes cinéticas do modelo proposto, permitindo assim o cálculo dos valores modelados de turbidez residual em função do tempo de floculação. Em seguida, foram calculados os quadrados dos residuais, ou seja, as diferenças (elevadas ao quadrado) entre os valores observados (resultados experimentais) e os valores modelados. De posse de todos os quadrados dos residuais, realizou-se a somatória dos mesmos.

Aplicou-se então, a função “Solver” (método de convergência “GRG Não Linear”) na célula correspondente à somatória dos quadrados dos residuais, selecionando-se a opção de minimizar o valor da célula em questão, variando-se os valores inicialmente arbitrados para as constantes K_A , K_B e K_C . Em termos de restrições, os valores de K_A , K_B e K_C foram restringidos a valores necessariamente positivos. Obteve-se, desta forma, um conjunto inicial de valores de K_A , K_B e K_C .

Após a obtenção do conjunto inicial de valores de K_A , K_B e K_C , os mesmos foram variados arbitrariamente, visando proporcionar o melhor ajuste visual do modelo proposto aos dados experimentais (calibração visual). Esta etapa foi facilitada através do uso de gráficos criados nas próprias planilhas preparadas anteriormente. Após a obtenção do melhor ajuste visual, realizou-se novamente o procedimento com a função “Solver”, conforme descrito anteriormente, obtendo-se assim o conjunto final de constantes calibradas para o modelo proposto.

4.3 Fase 3 – Caracterização microscópica do lodo

Para a realização dos experimentos previstos para esta fase, foi necessário coletar amostras do lodo gerado nos ensaios de cinética de floculação. Sendo assim, os procedimentos de preparo dos ensaios foram repetidos conforme metodologias já apresentadas, com algumas alterações específicas para esta fase.

A primeira alteração diz respeito ao número de ensaios e jarros utilizados. Para esta fase, foi realizado um (1) ensaio único, utilizando-se apenas seis (6) jarros do equipamento de “jar test”. A cada um dos jarros, foi atribuída uma dosagem de coagulante selecionada para esta fase. As dosagens selecionadas foram: 10, 20 e 80 mg.L⁻¹ para o sulfato de alumínio (jarros 1, 2 e 3) e 10, 40 e 80 mg.L⁻¹ para o cloreto férrico (jarros 4, 5 e 6). As características da etapa

de mistura rápida foram mantidas (G e tempo de duração). Já para a mistura lenta, selecionou-se $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e, para o tempo de floculação, 30 minutos. Em relação ao tempo de sedimentação, nesta fase utilizou-se 60 minutos. Desta forma, proporcionou-se um acúmulo de lodo significativo, possibilitando assim a coleta de amostras representativas.

Uma vez atingido o tempo de sedimentação mencionado, coletou-se uma amostra do lodo sedimentado em cada jarro com auxílio de uma pipeta volumétrica com a ponta quebrada. Imediatamente após ser coletada, cada amostra foi despejada cuidadosamente sobre uma membrana de PVDF (porosidade $2,5 \text{ }\mu\text{m}$), posicionada sobre um funil, para remoção do excesso de água por ação da gravidade. Após a remoção do excesso de água, cada membrana foi cuidadosamente colocada sobre uma placa de Petri e armazenada em dessecador de sílica gel por aproximadamente 36 horas.

Após esse período, todas as amostras foram transportadas para o Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), localizado no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Uma vez no LCT, as amostras foram analisadas em microscópio Quanta 600 FEG, marca FEI, equipado com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) Quantax 400 (tecnologia SDD – Silicon Drift Detector) e software Sprit, marca Bruker. A rotina de trabalho estipulada compreendeu a coleta de imagens de elétrons retroespalhados, análises químicas pontuais (EDS) para a caracterização composicional das partículas, e coleta de imagens de elétrons secundários para observação das células. As amostras foram aderidas em fita dupla face de carbono, recobertas com platina e fixadas em suporte próprio para MEV.

5. RESULTADOS

5.1 Fase 1 – Cinética de floculação

5.1.1 Caracterização qualitativa das águas utilizadas nos ensaios

As Tabelas 4 e 5 apresentam as caracterizações qualitativas da água do sistema público de abastecimento e da água bruta (após adição das células de *Microcystis aeruginosa*), respectivamente.

Tabela 4 – Caracterização qualitativa da água do sistema público de abastecimento.

Parâmetro	Unidade	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
Alcalinidade total	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	30,5	16,0	57,5	16,2
Carbono orgânico total	mg C.L ⁻¹	2,9	1,8	6,0	1,4
Dureza	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	31,0	9,0	55,0	17,6
Ferro total	mg Fe.L ⁻¹	0,04	0,00	0,11	0,04
Manganês total	mg Mn.L ⁻¹	0,002	0,000	0,006	0,002
Sólidos dissolvidos totais	mg.L ⁻¹	112,1	42,9	180,0	39,5
Turbidez	UNT	0,4	0,2	0,6	0,2

Nota 01: Número de amostras analisadas N = 8.

Fonte: Autor.

Tabela 5 – Caracterização qualitativa da água bruta.

Parâmetro	Unidade	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
Condutividade ¹	µS.cm ⁻¹	171,7	114,0	282,0	67,4
Densidade celular	células.mL ⁻¹	1,7x10 ⁵	8,1x10 ⁴	4,8x10 ⁵	1,3x10 ⁵
pH	-	7,4	7,1	7,8	0,2
Potencial zeta ¹	mV	-21,3	-13,0 ²	-27,9 ²	4,0
Temperatura	°C	21,5	17,0	25,0	2,8
Turbidez	UNT	2,5	2,0	3,4	0,5

Nota 01: Análise estatística de todos os resultados obtidos.

Nota 02: Tendo em vista o conceito de potencial zeta, valores mínimos são os mais próximos a 0 e valores máximos os mais distantes.

Nota 03: Número de amostras N = 8.

Fonte: Autor.

Observa-se na Tabela 4, que a composição da água do sistema público de abastecimento, utilizada nos preparos dos estoques de água bruta, apresentou resultados coerentes e pouco variáveis. Ou seja, considerou-se que a água da fonte em questão se manteve aproximadamente constante durante todo o período de realização de ensaios. Isso permitiu avaliar os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios de forma integrada.

Já na Tabela 5, alguns pontos interessantes podem ser mencionados. Henderson *et al.* (2008) apresentam dados de monitoramento que indicam que a densidade celular de algas e/ou cianobactérias em mananciais eutrofizados pode variar entre 10 e 177.000 células.mL⁻¹ ao longo de um ano. É possível observar que a média de células de *Microcystis aeruginosa* na água bruta foi de aproximadamente $1,7 \times 10^5$ células.mL⁻¹, valor bastante similar ao máximo reportado pelos autores mencionados. Portanto, o objetivo de simular uma água oriunda de um manancial superficial eutrofizado, contendo células de *Microcystis aeruginosa*, foi atingido. Já os resultados obtidos para o potencial zeta da água bruta podem ser comparados com os resultados apresentados Hadjoudja; Deluchat e Baudu (2010). Segundo os autores do estudo, o potencial zeta de células de *Microcystis aeruginosa*, na faixa de pH entre 6,0 e 8,0, varia entre -20,0 e -30,0 mV. A Tabela 5 mostra que tanto o pH, quanto o potencial zeta médios (7,4 e -21,3 mV, respectivamente) estiverem dentro dos intervalos mencionados pelos autores do estudo em questão.

Outro aspecto muito interessante que pode ser observado nas Tabelas 4 e 5, é que o acréscimo de turbidez decorrente da presença das células de *Microcystis aeruginosa* na água bruta foi baixo. A turbidez média da água do sistema público de abastecimento foi de 0,4 UNT, enquanto a turbidez média dos estoques de água bruta foi de apenas 2,5 UNT, já com a situação de eutrofização simulada. Estes resultados reforçam a dificuldade existente no tratamento de águas de mananciais eutrofizados, nos quais altos valores de densidade celular de algas e/ou cianobactérias resultam em baixos valores de turbidez da água bruta. De acordo com Letterman e Yiacoumi (2011), nestas situações o controle dos processos de coagulação e floculação deve ser mais cuidadoso. Além disso, o baixo acréscimo de turbidez pode influenciar em aspectos relacionados à modelagem matemática da cinética de floculação, conforme será abordado na apresentação dos resultados da Fase 2.

5.1.2 Acréscimo de turbidez decorrente da dosagem de coagulante

Conforme mencionado anteriormente, constatou-se que a água bruta utilizada nos ensaios de cinética de floculação apresentou baixos valores de turbidez, o que trouxe dificuldades na

interpretação dos resultados experimentais. Sendo assim, buscou-se corrigir esta problemática considerando o acréscimo de turbidez decorrente de cada dosagem de coagulante. Em outras palavras, na análise dos resultados experimentais, utilizou-se o valor de turbidez da água coagulada, e não da água bruta, como usual. A Figura 13 apresenta o acréscimo de turbidez decorrente de cada dosagem de coagulante aplicada nos ensaios de cinética de floculação.

Figura 13 – Acréscimo de turbidez decorrente de cada dosagem de sulfato de alumínio e cloreto férrico aplicada nos ensaios de cinética de floculação.

Fonte: Autor.

Na Figura 13, é possível observar que o acréscimo de turbidez é proporcional, de certa forma, à dosagem de coagulante aplicada. Para ambos os coagulantes testados, dosagens mais elevadas resultaram em maiores acréscimos de turbidez. Notou-se também que, para a mesma dosagem aplicada (expressa em termos de massa de produto químico), as magnitudes dos acréscimos foram diferentes. Os acréscimos obtidos com as dosagens de cloreto férrico foram substancialmente maiores que os obtidos com as dosagens de sulfato de alumínio.

Uma vez determinados os acréscimos de turbidez decorrentes das dosagens de cada coagulante, os valores de turbidez da água coagulada de cada ensaio foram determinados (turbidez inicial N_0). De posse desses valores e dos resultados de turbidez residual (N_t), obtidos ao longo de cada ensaio, a relação turbidez final/turbidez inicial (N_t/N_0) foi avaliada sob a óptica dos principais aspectos processuais envolvidos em ensaios de cinética de floculação, isto é, dosagem de coagulante, gradiente de velocidade (G), TAS, tempo de floculação e tipo de coagulante aplicado.

5.1.3 Influência da dosagem de coagulante

Inicialmente, avaliou-se a influência da dosagem de coagulante na remoção de turbidez. As Figuras 14 e 15 apresentam as relações N_t/N_0 obtidas nos ensaios com sulfato de alumínio e cloreto férrico, respectivamente.

Figura 14 – Influência da dosagem de sulfato de alumínio na remoção de turbidez.

Fonte: Autor.

Figura 15 – Influência da dosagem cloreto férrico na remoção de turbidez.

Fonte: Autor.

Inicialmente, é importante salientar que são apresentados apenas os resultados dos ensaios com $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e $TAS = 27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$, pois estas condições foram determinadas como as mais eficientes (mais detalhes nos itens a seguir). Os demais resultados podem ser encontrados no Apêndice B.

Analizando as Figuras 14 e 15 de forma conjunta, observa-se que as dosagens de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de coagulante resultaram nas piores remoções de turbidez. Segundo os diagramas de solubilidade dos metais utilizados, e levando-se em consideração as faixas de pH fixadas para os ensaios, verifica-se que a coagulação com uso do sulfato de alumínio ocorre em uma região de mistura entre os mecanismos de adsorção-neutralização e varredura. Já a coagulação com uso do cloreto férrico ocorre em uma faixa de transição para o mecanismo de varredura. Ou seja, para ambos os coagulantes testados, as condições aplicadas na dosagem de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ não corresponderam às condições ótimas para ocorrência do mecanismo de varredura, mecanismo normalmente recomendado para o tratamento de águas com baixa concentração de partículas, semelhantes às utilizadas nos ensaios (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Na Figura 14, nota-se que a dosagem de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ se mostrou como a mais eficiente em termos de remoção de turbidez, apresentando um patamar de aproximadamente 70,0% de remoção de turbidez após 30 minutos de floculação ($N_t/N_0 = 0,3$). Nesta dosagem, prevalece o mecanismo de coagulação por varredura (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Ressalta-se que foram obtidas eficiências similares com a dosagem de $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e tempo de floculação menor (entre 7,5 e 12,5 minutos). Porém, o ganho em termos de eficiência de remoção de turbidez foi marginal, enquanto o consumo de coagulante foi três vezes maior (sem considerar o consumo de alcalinizante para manutenção do pH ótimo de coagulação). Sendo assim, levando-se em consideração aspectos como eficiência de remoção de turbidez, consistência dos resultados e menor consumo de produto químico, determinou-se que a dosagem de sulfato de alumínio mais eficiente foi a de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Já na Figura 15, nota-se que foi atingido um patamar de remoção de turbidez da ordem de 85,0% ($N_t/N_0 = 0,15$) com as dosagens de 40, 60 e $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, já a partir de 15 minutos de tempo de floculação. Para as três dosagens em questão, predomina o mecanismo de coagulação por varredura (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Ainda na Figura 15, nota-se também que uma dosagem superior a $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ não representa um ganho significativo em termos de remoção de turbidez. Portanto, assim como para o sulfato de alumínio, determinou-se que a dosagem de cloreto férrico mais eficiente foi a de $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, levando-se em consideração aspectos como eficiência de remoção de turbidez, consistência dos resultados e menor consumo de produto químico.

Os resultados experimentais apresentados nas Figuras 14 e 15, juntamente com as recomendações expressas por Crittenden *et al.* (2012), remetem diretamente às observações apresentadas por Gonzalez-Torres *et al.* (2014), que conduziram extensivo estudo sobre a floculação de células de *Microcystis aeruginosa* com o uso de sais de alumínio e ferro. Os autores do estudo verificaram que a remoção de células de *Microcystis aeruginosa* por sedimentação é favorecida no mecanismo de coagulação por varredura para ambos os metais (alumínio e ferro). Os autores ainda mencionam que a utilização do mecanismo de coagulação por adsorção-neutralização é indicado quando o processo de separação de fases à jusante é a flotação por ar dissolvido, indicação também compartilhada por Crittenden *et al.* (2012).

5.1.3.1 Avaliação do potencial zeta

Um aspecto importante, relacionado diretamente às dosagens de coagulantes testadas, é a influência das mesmas na variação do potencial zeta da água coagulada. A Figura 16 apresenta a variação do potencial zeta da água coagulada, em função das dosagens de coagulante testadas.

Figura 16 – Variação do potencial zeta da água coagulada, em função das dosagens de coagulante testadas.

Fonte: Autor.

Conforme é possível observar, o sulfato de alumínio proporcionou maiores reduções do potencial zeta, ultrapassando inclusive o ponto isoelétrico na dosagem de 80 mg.L⁻¹ ($\zeta_t = 2,2 \pm$

0,3 mV). Já o cloreto férrico apresentou menores reduções do potencial zeta, sendo a máxima obtida com 80 mg.L^{-1} ($\zeta_t = -8,9 \pm 1,0 \text{ mV}$). Essa diferença pode ser explicada pelo comportamento dos íons Al^{+3} e Fe^{+3} em meio aquoso. O primeiro, forma diversas espécies hidrolisadas que se aderem à superfície das partículas coloidais, reduzindo progressivamente o potencial zeta das mesmas. Já no caso do íon Fe^{+3} , o número de espécies hidrolisadas formadas é menor, e rapidamente o hidróxido Fe(OH)_3 é formado, precipitando sobre as partículas coloidais. A partir de certa dosagem, as moléculas de Fe(OH)_3 formadas passam a precipitar sobre as moléculas de Fe(OH)_3 que já recobrem a partícula coloidal. Ou seja, quando isso ocorre, mede-se o potencial zeta do Fe(OH)_3 acumulado na superfície da partícula coloidal, e não mais da partícula coloidal em si. Isso explica a aparente estabilização do potencial zeta da água coagulada, constatada na Figura 16, mesmo com o aumento da dosagem de cloreto férrico (CRITTENDEN *et al.*, 2012; JENSEN, 2003; LETTERMAN e YIACOUMI, 2011; STUMM e MORGAN, 1996).

Porém, a observação mais importante extraída da avaliação do potencial zeta indica que as melhores eficiências de remoção de turbidez não necessariamente coincidem com os menores valores de potencial zeta (mais próximos do ponto isoelétrico). Por exemplo, no caso do sulfato de alumínio, os resultados obtidos com 20 mg.L^{-1} foram os mais satisfatórios em termos de remoção de turbidez. Porém, conforme indica a Figura 16, na dosagem em questão, o potencial zeta foi reduzido apenas a $-10,2 \pm 1,65 \text{ mV}$, distante do ponto isoelétrico. No caso do cloreto férrico, o mesmo comportamento foi observado. Os melhores resultados de remoção de turbidez foram obtidos com 40 mg.L^{-1} . Com essa dosagem, o potencial zeta da água coagulada foi de $-14,8 \pm 1,8 \text{ mV}$. Di Bernardo e Dantas (2005) citam que a coagulação efetiva pode ser obtida em valores de potencial zeta diferentes de zero. Já Crittenden *et al.* (2012) dizem que suspensões completamente desestabilizadas tendem a formar flocos com menores dimensões fractais (mais complexos), uma vez que cada colisão tende a formar um floco. Quanto menor a dimensão fractal, maior a porosidade do floco, ou seja, mais difícil é sua sedimentação. Em suspensões menos desestabilizadas, são necessárias mais colisões forçadas para superar a repulsão das partículas coloidais. Flocos formados nessa situação tendem a ser mais densos e com geometria mais próxima à Euclidiana, favorecendo a remoção dos mesmos por sedimentação.

De qualquer forma, a constatação de que a obtenção do ponto isoelétrico não é essencial para a formação de flocos passíveis de remoção por sedimentação, reforça as preocupações apresentadas por Letterman e Yiacoumi (2011). Os autores questionam o uso do potencial zeta como parâmetro absoluto de controle de processos de separação sólido-líquido,

principalmente devido à inconsistência dos resultados obtidos. E, conforme será apresentado ao longo desta dissertação, existem outros fatores que influenciam diretamente no sucesso da formação de flocos passíveis de remoção por sedimentação.

5.1.3.2 Variação do potencial zeta em função do período de cultivo e do pH do meio

Ainda sob a óptica do potencial zeta, é apresentada na Figura 17, a variação do potencial zeta das células de *Microcystis aeruginosa*, em função do período de cultivo e pH do meio.

Figura 17 – Variação do potencial zeta das células de *Microcystis aeruginosa*, em função do período de cultivo e pH do meio.

Fonte: Autor.

A Figura 17 indica que o período de cultivo tem certa influência sobre a magnitude do potencial zeta. Observa-se que na faixa de pH entre 6,0 e 8,0 (faixa de pH esperada para águas naturais de mananciais superficiais), o potencial zeta tende a ser mais negativo quando o período de cultivo é superior a 7 dias. Daughney *et al.* (2001) apud Hadjoudja; Deluchat e Baudu (2010) citam que a densidade de sítios superficiais pode variar significativamente em função do período de cultivo de células. Já Li; Zhang e Pan (2014) atribuem a variação do potencial zeta à produção de matéria orgânica extracelular, que pode alterar a composição da superfície das células. Portanto, é plausível supor que o período de cultivo (ou fase da vida) das células de *Microcystis aeruginosa*, representa uma variável a ser considerada no processo

de floculação desses microrganismos. Em todos os ensaios realizados experimentais realizados, o período de cultivo foi mantido constante (7 dias).

Já a variação do potencial zeta em função do pH era esperada, uma vez que diversos autores apontam para a influência do pH na magnitude da dupla camada elétrica e, consequentemente, do potencial zeta de partículas coloidais como algas (CLARK, 2009; CRITTENDEN *et al.*, 2012; JENSEN, 2003; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; LETTERMAN e YIACOUMI, 2011; STUMM e MORGAN, 1996). Os resultados obtidos nesta etapa se assemelham aos apresentados por Hadjoudja; Deluchat e Baudu (2010). Os autores apresentam uma curva de variação do potencial zeta de células de *Microcystis aeruginosa* similar à apresentada na Figura 17.

5.1.4 Influência do gradiente médio de velocidade (G)

Uma vez verificada qual dosagem de coagulante se mostrou mais eficiente em termos de remoção de turbidez, verificou-se a influência do valor de G aplicado na etapa de mistura lenta, conforme apresentam as Figuras 18 e 19. Novamente, são apresentados os resultados com a taxa de aplicação superficial de $27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$.

Figura 18 – Influência do gradiente de velocidade na remoção de turbidez, nos ensaios com sulfato de alumínio.

Fonte: Autor.

Figura 19 – Influência do gradiente de velocidade na remoção de turbidez, nos ensaios com cloreto férrico.

Fonte: Autor.

Analisando as Figuras 18 e 19, fica evidente que o aumento do valor de G prejudica a remoção turbidez. Nota-se que, para ambos os coagulantes testados, e dentro do intervalo de valores de G testados, a remoção de turbidez é maximizada quando $G = 20 \text{ s}^{-1}$. Segundo Letterman e Yiacoumi (2011), espera-se que a ruptura de flocos prejudique o desempenho de floculadores quando $G > 100 \text{ s}^{-1}$. Os resultados experimentais obtidos neste trabalho sugerem então uma possível fragilidade dos flocos formados entre as células de *Microcystis aeruginosa* e os coagulantes testados. É importante ressaltar que, assim como os resultados apresentados por Gonzalez-Torres *et al.* (2014), verificou-se que os flocos formados com o sulfato de alumínio se mostraram mais sensíveis à variação do valor de G do que os flocos formados com o cloreto férrico.

Ainda segundo Letterman e Yiacoumi (2011), é comumente esperado que exista um valor ótimo de gradiente médio de velocidade (G) para a formação de flocos, uma vez que se espera que ocorra um equilíbrio entre as taxas de ruptura e agregação. As equações do modelo clássico de Argaman e Kaufman (1970) permitem a modelagem desse equilíbrio e, a partir das mesmas, é possível estabelecer o valor ótimo de G . A constatação de que os flocos formados entre as células de *Microcystis aeruginosa* e os coagulantes testados são frágeis, e sensíveis ao valor de G , contribuíram diretamente para o desenvolvimento da etapa de modelagem matemática da Fase 2, cujos resultados são apresentados mais adiante.

5.1.5 Influência da taxa de aplicação superficial (TAS)

Nas Figuras 20 e 21, permitem avaliar a influência da taxa de aplicação superficial (TAS) na remoção de turbidez.

Figura 20 – Influência da taxa de aplicação superficial na remoção de turbidez, nos ensaios com sulfato de alumínio.

Fonte: Autor.

Figura 21 – Influência da taxa de aplicação superficial na remoção de turbidez, nos ensaios com cloreto férrico.

Fonte: Autor.

Tanto na Figura 20, como na Figura 21, fica evidente que as maiores remoções de turbidez são obtidas, sistematicamente, quando a TAS é $27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$. Observa-se que maiores tempos de sedimentação (ou menores valores de TAS) tendem a produzir melhores resultados quando o processo de separação entre as fases líquida e sólida é a sedimentação (GREGORY e EDZWALD, 2011). Durante os ensaios para verificação do acréscimo de turbidez em função da dosagem de coagulantes, verificou-se também a influência do uso de tempos de sedimentação elevados, conforme indica a Figura 22.

Figura 22 – Influência do uso de valores de taxa de aplicação superficial elevados na remoção de turbidez.

Fonte: Autor.

Utilizando um tempo de sedimentação de 30 minutos (correspondente a um valor de TAS de aproximadamente $3,6 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$), nota-se que os resultados de turbidez residual tendem a ser inferiores aos obtidos com a TAS de $27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ (menor TAS testada nos ensaios de cinética de floculação). Nos resultados com o sulfato de alumínio (SA), a diferença foi substancialmente mais pronunciada que nos resultados com o cloreto férrico (SF). Entretanto, um valor de TAS de $3,6 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ não é um valor usual de projeto de ETAs (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; GREGORY e EDZWALD, 2011; RITCHER, 2009). Este aspecto experimental remete diretamente às críticas de Pádua (1994) apud Moruzzi e Oliveira (2013) sobre a superestimação de resultados de “jar test”, e aos comentários acerca da

compilação de estudos relacionados à remoção de células de *Microcystis aeruginosa* de Henderson, Parsons e Jefferson (2008), ambos mencionados anteriormente.

Já Shen *et al.* (2011) alertam também para os baixos valores de densidade de algas (incluindo cianobactérias), o que pode dificultar a sedimentação dos flocos formados nos processos de coagulação e floculação. Estes sugerem, assim como diversos outros autores (GONZALEZ-TORRES *et al.*, 2014; HENDERSON, PARSONS e JEFFERSON, 2008; TEIXEIRA e ROSA, 2006).

5.1.6 *Influência do tempo de floculação*

Outro ponto de interesse em um estudo de cinética de floculação é justamente verificar o impacto do tempo de floculação na formação de flocos, e consequentemente, na eficiência de remoção de turbidez. Nas Figuras 14 e 15 apresentadas anteriormente, fica evidente que para as condições ótimas de cada coagulante (dosagem, G e TAS), existem valores de tempo de floculação que resultam nas maiores eficiências de remoção de turbidez. Para o sulfato de alumínio, 30 minutos de tempo de floculação aparenta ser suficiente para maximizar a formação de flocos passíveis de remoção por sedimentação. No caso do cloreto férrico, a eficiência máxima de remoção já é alcançada com 15 minutos. Em ambos os casos, prolongar o tempo de floculação não resulta em acréscimos de remoção de turbidez. Ou seja, os tempos de floculação ótimos determinados nesta pesquisa, para o sulfato de alumínio e para o cloreto férrico (30 e 15 minutos, respectivamente), são os melhores também do ponto de vista de consumo energético.

Porém, é importante salientar que em diversos outros ensaios, a partir de determinado tempo de floculação, a eficiência de remoção de turbidez diminui, e os valores de turbidez residual aumentam. Conforme será apresentado mais adiante, essa constatação também contribuiu diretamente para a modificação proposta para o modelo clássico da cinética de floculação de suspensões coloidais.

5.1.7 *Influência do tipo de coagulante*

Conforme apresentado anteriormente, um dos objetivos propostos era verificar qual dos dois coagulantes testados (sulfato de alumínio e cloreto férrico) se mostrou mais eficiente em termos de remoção de turbidez. Para isto, comparou-se a eficiência de remoção de turbidez,

nas condições ótimas determinadas para cada coagulante (dosagem, G e TAS). Esta comparação pode ser observada na Figura 23, apresentada a seguir.

Figura 23 – Influência do tipo de coagulante na eficiência de remoção de turbidez.

Fonte: Autor.

Analisando a Figura 23, fica claro que o cloreto férrico foi mais eficiente que o sulfato de alumínio em termos de remoção de turbidez. Os resultados obtidos remetem às observações apresentadas por Gonzalez-Torres *et al.* (2014), que também verificaram melhores resultados com o cloreto férrico em relação ao sulfato de alumínio.

5.1.8 Observações visuais sobre o comportamento dos flocos

Durante a realização dos ensaios, algumas observações puderam ser constatadas, principalmente no que se refere ao comportamento dos flocos durante o processo de floculação. Entretanto, é necessário ressaltar que as observações apresentadas neste item são meramente visuais, e não possuem análises quali-quantitativas para suportá-las.

Em todos os ensaios realizados, verificou-se a ocorrência de flocos na superfície da água, ou seja, flocos “flotados”. O surgimento de flocos na superfície se deu durante o processo de floculação, ou seja, com o líquido em mistura. Notou-se também que, a quantidade de energia aplicada na etapa de floculação exerce algum grau de influência no surgimento de dos flocos “flotados”. O aumento do gradiente de velocidade G leva a um aumento visual no surgimento de flocos na superfície da água. Notou-se também que, para uma mesma dosagem e gradiente

de velocidade G , o tempo de floculação também parece influenciar, e tempos mais elevados resultaram em um maior surgimento de flocos “flotados”, conforme Figura 24 (a, b).

Figura 24 – a) Cloreto férrico, dosagem = 20 mg.L^{-1} , $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e tempo de floculação de 40, 50 e 60 minutos (esquerda para direita, respectivamente) e b) Cloreto férrico, dosagem = 20 mg.L^{-1} , $G = 60 \text{ s}^{-1}$ e tempo de floculação de 40, 50 e 60 minutos (esquerda para direita, respectivamente).

Fonte: Autor.

O surgimento de flocos “flotados” remete novamente às observações de Gonzalez-Torres *et al.* (2014), Henderson, Parsons e Jefferson (2008), Shen *et al.* (2011) e Teixeira e Rosa (2006) acerca dos baixos valores de densidade de algas e cianobactérias, reforçando as sugestões dos autores de que o processo de flotação por ar dissolvido seja mais indicado no tratamento de águas oriundas de mananciais eutrofizados contendo estes microrganismos.

5.2 Fase 2 – Modelagem matemática

Os resultados apresentados anteriormente confirmam as observações de Letterman e Yiacoumi (2011) acerca da dificuldade existente no tratamento de águas de mananciais eutrofizados através de coagulação, floculação e sedimentação. Notou-se também, em alguns ensaios realizados, certo decréscimo na qualidade da água clarificada quando foram utilizados valores mais elevados de G e/ou maiores dosagens de coagulante, sugerindo certa fragilidade dos flocos formados.

Um dos aspectos relacionados ao processo de floculação, ainda pouco compreendido e abordado, sob o prisma da modelagem matemática, é a ruptura permanente de flocos. Este aspecto pode influenciar diretamente a eficiência do processo de floculação (JARVIS *et al.*,

2005; LETTERMAN e YIACOUMI, 2011). Sendo assim, neste trabalho, admitiu-se que a deterioração da qualidade da água clarificada, constatada em alguns dos ensaios realizados, é consequência direta deste fenômeno. E, visando representar da melhor maneira possível os resultados experimentais obtidos, propôs-se uma modificação ao modelo clássico da cinética de floculação de suspensões coloidais de Argaman e Kaufman (1970), incluindo o processo de ruptura permanente.

Nesta preposição, sugere-se que uma parcela dos flocos formados durante o processo de agregação sofra ruptura permanente, resultando no surgimento de partículas não passíveis de remoção por sedimentação, e que não irão formar novamente flocos. Esta preposição de modelagem foi concebida originalmente pelo Professor Dr. Sidney Seckler Ferreira Filho, do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (PHA), da Escola Politécnica (EP) da Universidade de São Paulo (USP), e reside na inclusão de um segundo termo referente à ruptura de flocos. No desenvolvimento matemático da preposição em questão, admitiu-se a turbidez como uma medida aceitável da concentração de partículas em uma suspensão. Conceitualmente, a modificação proposta é apresentada na Figura 25.

Figura 25 – Visualização conceitual da modificação proposta.

Fonte: Autor.

Sendo que,

N = partículas primárias remanescentes (UNT);

F = partículas formadas durante o processo de agregação e passíveis de remoção através de sedimentação (UNT);

T = partículas residuais permanentes não passíveis de agregação e/ou remoção através de sedimentação (UNT).

Segundo o modelo clássico da cinética de floculação de suspensões coloidais, a variação da concentração de partículas primárias, devido à somatória dos processos de agregação e ruptura (indicados pelas setas 1 e 2 na Figura 24, respectivamente), é descrita pela Equação 12 apresentada anteriormente. Aplicando-se à Equação 12, a nomenclatura adotada para a modificação proposta ao modelo clássico, obteve-se a Equação 14.

$$\frac{dN}{dt} = -K_A \cdot G \cdot N + K_B \cdot N_0 \cdot G^2 \quad \text{Equação (14)}$$

Sendo que,

dN/dt = variação da concentração de partículas primárias devido à somatória dos processos de agregação e ruptura.

N = turbidez resultante da presença de partículas primárias (UNT);

N_0 = turbidez inicial resultante da presença de partículas primárias (UNT);

K_A = constante de agregação (adimensional);

K_B = constante de ruptura (s);

G = gradiente médio de velocidade (s^{-1}).

Nesta dissertação, é proposto que o termo referente à ruptura permanente dos flocos formados (indicada pela seta 3 na Figura 24) é matematicamente similar ao processo de agregação do modelo clássico, porém com uma nova constante, denominada K_C . Sendo assim, representou-se a variação da concentração de partículas F de acordo com a Equação 15.

$$\frac{dF}{dt} = K_A \cdot G \cdot N - K_B \cdot N_0 \cdot G^2 - K_C \cdot G \cdot F \quad \text{Equação (15)}$$

Sendo que,

dF/dt = variação da concentração de partículas formadas devido à somatória dos processos de agregação e ruptura.

F = turbidez resultante das partículas formadas devido ao processo de agregação (UNT);
 K_c = constante de ruptura permanente (s).

Por fim, representou-se o processo de surgimento da turbidez residual permanente (T) de acordo com a Equação 16.

$$\frac{dT}{dt} = K_c \cdot G \cdot F \quad \text{Equação (16)}$$

Sendo que,

dT/dt = variação da concentração de partículas devido ao processo de ruptura permanente;

Uma vez que as Equações 14, 15 e 16 são equações diferenciais ordinárias lineares, estas puderam ser reescritas em sua forma linear (ZILL e CULLEN, 2007), dando origem às Equações 17, 18 e 19, respectivamente.

$$\frac{dN}{dt} + a \cdot N = b \quad \text{Equação (17)}$$

$$\frac{dF}{dt} + c \cdot F = a \cdot N - b \quad \text{Equação (18)}$$

$$\frac{dT}{dt} = c \cdot F \quad \text{Equação (19)}$$

Sendo que,

$$a = K_A \cdot G;$$

$$b = K_B \cdot G^2;$$

$$c = K_C \cdot G.$$

As Equações 17, 18 e 19 foram resolvidas através do uso de fator de integração (THOMAS, 2002), obtendo-se assim as Equações 20, 21 e 22.

$$N_t = \frac{b}{a} + \left(N_0 - \frac{b}{a} \right) \cdot e^{-a \cdot t} \quad \text{Equação (20)}$$

$$F_t = \frac{a \cdot \left(N_0 - \frac{b}{a} \right)}{(c - a)} \cdot [e^{-a \cdot t} - e^{-c \cdot t}] \quad \text{Equação (21)}$$

$$T_t = \frac{c \cdot a \cdot \left(N_0 - \frac{b}{a} \right)}{c - a} \cdot \left(\frac{e^{-c \cdot t}}{c} - \frac{e^{-a \cdot t}}{a} - \frac{1}{c} + \frac{1}{a} \right) \quad \text{Equação (22)}$$

As Equações 20, 21 e 22 foram então utilizadas para modelagem das parcelas N, F e T ao longo do tempo em cada ensaio realizado, permitindo assim a obtenção dos valores modelados para a turbidez residual. De posse destes valores, o método computacional de obtenção das constantes cinéticas, através do uso da função “Solver” do programa Microsoft Excel®, citado anteriormente, foi aplicado.

5.2.1 Ajuste do modelo proposto e análise das constantes cinéticas

Nas Figuras 26 e 27 são apresentados os ajustes do modelo proposto aos resultados experimentais dos ensaios com sulfato de alumínio e cloreto férrico, respectivamente (condições ótimas de dosagem e TAS). É possível notar nas Figuras 26 e 27, que o modelo proposto se ajustou satisfatoriamente aos resultados experimentais obtidos, resultando em valores de R^2 próximos a 1. Nota-se que, para ambos os coagulantes, o melhor ajuste foi obtido quando $G = 20 \text{ s}^{-1}$ (valores de R^2 mais próximos de 1). Segundo o modelo proposto neste trabalho, o fenômeno de ruptura permanente é proporcional ao valor de G (Equações 15 e 16). Sendo assim, é natural esperar que valores mais elevados de G resultem em uma intensificação desse fenômeno e, conseqüentemente, uma deterioração da qualidade da água clarificada. Na Figura 27, isso pode ser facilmente observado. No ensaio com $G = 20 \text{ s}^{-1}$, não é possível notar um acréscimo de turbidez residual com o passar do tempo, ou seja, a partir de determinado tempo de floculação (aproximadamente 20 minutos neste caso), a turbidez residual tende a se manter constante, e a curva do modelo indica isso. Porém, quando o valor de G passa para 40 s^{-1} , é possível observar que a curva do modelo indica uma pequena tendência de aumento da turbidez residual. Com $G = 60 \text{ s}^{-1}$, o fenômeno de ruptura

permanente sugerido se intensifica, e torna-se mais clara a tendência de aumento da turbidez residual com o passar do tempo de floculação.

Figura 26 – Ajuste do modelo para a dosagem de 20 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio.

Fonte: Autor.

Figura 27 – Ajuste do modelo para a dosagem de 40 mg.L⁻¹ de cloreto férrico.

Fonte: Autor.

Segundo Letterman e Yiacoumi (2011) a concepção mais usual do processo de floculação alega que o mesmo tende para um equilíbrio dinâmico entre as taxas de agregação e ruptura. As equações do modelo clássico de Argaman e Kaufman (1970) justificam essa concepção.

Entretanto, os resultados experimentais deste trabalho, assim como o ajuste do modelo proposto, sugerem que possa existir um fenômeno de ruptura permanente no processo de floculação, até então negligenciado na modelagem clássica, e que o mesmo é dependente do valor de G aplicado à etapa de mistura lenta.

É importante salientar outro aspecto que se mostrou relacionado ao fenômeno de ruptura permanente. Nota-se que na Figura 26, o fenômeno de ruptura permanente não é observado, ou seja, não é possível notar uma tendência de aumento da turbidez residual. Entretanto, na dosagem mais elevada de sulfato de alumínio, a tendência de aumento da turbidez residual é facilmente observada, conforme indica a Figura 28.

Figura 28 – Ajuste do modelo para a dosagem de 80 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio.

Fonte: Autor.

Na Figura 28, é possível notar uma tendência de aumento da turbidez residual já $G = 20 \text{ s}^{-1}$, diferentemente da Figura 26. Ou seja, além do valor de G , a dosagem de coagulante aplicado se mostra como um fator importante no fenômeno de ruptura permanente. Supõe-se que a dosagem possa estar relacionada ao valor da constante K_C . Seguindo a mesma lógica, verificou-se o comportamento do modelo proposto para a dosagem mais elevada de cloreto férrico. Na Figura 29 é possível notar novamente a ocorrência do fenômeno de ruptura permanente sugerido com $G = 60 \text{ s}^{-1}$. Já com os valores de $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e $G = 40 \text{ s}^{-1}$, praticamente não é possível notar o fenômeno sugerido, de modo que o comportamento do modelo na Figura 29 se assemelha ao comportamento apresentado anteriormente na Figura 26. Isso é um indício de que os flocos formados pelo cloreto férrico e células de *Microcystis*

aeruginosa, tendem a ser mais resistentes e menos susceptíveis ao fenômeno de ruptura permanente que os formados pelo sulfato de alumínio, suposição suportada pelas observações de Gonzalez-Torres *et al.* (2014).

Figura 29 – Ajuste do modelo para a dosagem de 80 mg.L^{-1} de cloreto férrico.

Fonte: Autor.

Além da observação visual do comportamento do modelo proposto, cabe também uma breve avaliação acerca dos valores das constantes cinéticas K_A , K_B e K_C . Os valores das constantes cinéticas, juntamente com os valores de R^2 obtidos em cada ajuste do modelo proposto, são apresentados nas Tabelas 6, 7, 8 e 9.

Tabela 6 – Constantes cinéticas obtidas nos ensaios com sulfato de alumínio. TAS = 27 m³.m⁻².dia⁻¹.

Ensaio	Dosagem mg.L ⁻¹	G s ⁻¹	K _A -	K _B s	K _C s	R ² -
1	10	20	4,87E-03	4,66E-04	8,60E-04	0,40
2		40	1,76E-03	7,94E-05	4,33E-04	0,82
3		60	1,42E-03	4,68E-05	1,67E-07	0,70
4	20	20	4,30E-03	2,22E-04	1,72E-05	0,98
5		40	2,80E-03	1,40E-04	2,50E-07	0,89
6		60	3,13E-03	1,55E-04	1,67E-07	0,65
7	40	20	7,39E-03	4,77E-04	5,00E-07	0,87
8		40	5,92E-03	2,84E-04	2,50E-07	0,59
9		60	4,33E-03	1,52E-04	1,67E-07	0,58
10	60	20	2,66E-02	1,75E-03	1,40E-04	0,91
11		40	2,29E-02	1,07E-03	6,71E-05	0,83
12		60	4,98E-03	2,01E-04	6,38E-05	0,84
13	80	20	2,18E-02	1,60E-03	3,27E-04	0,91
14		40	4,94E-02	2,48E-03	9,52E-05	0,74
15		60	4,99E-03	1,51E-04	2,75E-04	0,75

Fonte: Autor.

Tabela 7 – Constantes cinéticas obtidas nos ensaios com sulfato de alumínio. TAS = 54 m³.m⁻².dia⁻¹.

Ensaio	Dosagem mg.L⁻¹	G s⁻¹	K_A -	K_B s	K_C s	R² -
1	10	20	2,12E-03	1,53E-04	2,12E-03	0,54
2		40	1,34E-03	6,52E-05	2,50E-04	0,52
3		60	5,76E-04	1,76E-05	1,67E-07	0,65
4	20	20	4,59E-03	3,56E-04	5,00E-07	0,93
5		40	2,22E-03	1,19E-04	2,50E-07	0,84
6		60	2,51E-03	1,36E-04	1,67E-07	0,58
7	40	20	6,57E-03	6,80E-04	5,00E-07	0,76
8		40	1,33E-02	7,51E-04	2,50E-07	0,78
9		60	6,28E-04	2,78E-09	9,76E-04	0,57
10	60	20	2,12E-02	2,39E-03	5,00E-07	0,71
11		40	9,01E-03	5,00E-04	1,41E-04	0,87
12		60	1,13E-02	5,24E-04	3,24E-05	0,84
13	80	20	1,43E-02	1,51E-03	8,94E-04	0,77
14		40	1,54E-02	1,00E-03	1,67E-04	0,78
15		60	1,05E-02	5,11E-04	2,17E-04	0,71

Fonte: Autor.

Tabela 8 – Constantes cinéticas obtidas nos ensaios com cloreto férrico. TAS = 27 m³.m⁻².dia⁻¹.

Ensaio	Dosagem mg.L ⁻¹	G s ⁻¹	K _A -	K _B s	K _C s	R ² -
1	10	20	4,82E-04	2,50E-08	1,07E-04	0,86
2		40	2,21E-03	1,41E-04	2,50E-07	0,64
3		60	1,96E-03	8,86E-05	1,67E-07	0,52
4	20	20	2,83E-03	1,58E-07	5,99E-04	0,91
5		40	4,76E-03	2,07E-04	2,61E-04	0,80
6		60	3,80E-03	1,44E-04	2,64E-05	0,66
7	40	20	1,71E-02	7,64E-04	5,00E-07	0,98
8		40	1,68E-02	6,28E-04	1,94E-05	0,95
9		60	2,37E-02	8,34E-03	8,19E-05	0,88
10	60	20	2,73E-02	1,50E-03	1,53E-05	0,99
11		40	2,17E-02	9,10E-04	2,50E-07	0,89
12		60	1,65E-02	5,59E-04	8,59E-05	0,89
13	80	20	3,18E-02	1,60E-03	5,00E-07	0,99
14		40	8,34E-02	3,30E-03	4,34E-05	0,96
15		60	3,56E-02	1,05E-03	9,50E-05	0,94

Fonte: Autor.

Tabela 9 – Constantes cinéticas obtidas nos ensaios com cloreto férrico. TAS = 54 m³.m⁻².dia⁻¹.

Ensaio	Dosagem mg.L⁻¹	G s⁻¹	K_A -	K_B s	K_C s	R² -
1	10	20	2,42E-04	2,50E-08	5,00E-07	0,75
2		40	2,00E-03	1,36E-04	2,50E-07	0,68
3		60	1,79E-03	8,68E-05	1,67E-07	0,53
4	20	20	2,34E-03	2,50E-08	8,93E-04	0,79
5		40	5,04E-03	2,92E-04	2,50E-07	0,60
6		60	2,48E-03	9,35E-05	7,24E-05	0,70
7	40	20	2,20E-02	1,57E-03	5,00E-07	0,96
8		40	1,12E-02	4,36E-04	3,34E-04	0,89
9		60	7,57E-02	3,90E-03	5,83E-05	0,81
10	60	20	2,36E-02	1,44E-03	4,42E-05	0,98
11		40	1,24E-02	4,59E-04	2,11E-04	0,90
12		60	8,12E-03	2,83E-04	1,60E-04	0,83
13	80	20	3,62E-02	2,36E-03	5,00E-07	0,97
14		40	2,56E-02	1,05E-03	1,06E-04	0,89
15		60	2,37E-02	7,91E-04	2,19E-04	0,81

Fonte: Autor.

Nas Figuras 30 e 31, são apresentados os valores de K_A , K_B e K_C para as condições ótimas (G e TAS) determinadas para o sulfato de alumínio e cloreto férrico, respectivamente.

Figura 30. Variação das constantes cinéticas K_A , K_B e K_C em função da dosagem de sulfato de alumínio. $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e $TAS = 27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$.

Fonte: Autor.

Figura 31. Variação das constantes cinéticas K_A , K_B e K_C em função da dosagem de cloreto férrico. $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e $TAS = 27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$.

Fonte: Autor.

Inicialmente, nota-se que os valores de K_A , para ambos os coagulantes, tendem a aumentar conforme se eleva a dosagem de coagulante. Entretanto, no caso específico do sulfato de alumínio (Figura 29), nota-se que após a dosagem de 60 mg.L^{-1} , ocorre uma diminuição do valor de K_A . É interessante notar que a diminuição do valor de K_A coincide com o aumento do valor de K_C , sugerindo que uma parcela das partículas resultantes da ruptura de flocos não contribui para o processo de agregação, reduzindo o valor de K_A (premissa do modelo proposto). No caso do cloreto férrico (Figura 30), não é possível observar o mesmo comportamento para K_A , sugerindo que as dosagens aplicadas não tenham sido suficientes para permitir a visualização do comportamento em questão.

Outro aspecto notável nas Figuras 29 e 30, é que em dosagens baixas (10 mg.L^{-1} para sulfato de alumínio, e 20 mg.L^{-1} para o cloreto férrico), foram constatados valores elevados de K_C . Presume-se que outros fatores sejam contribuintes para o valor de K_C além da dosagem de coagulante, de modo que uma investigação mais detalhada acerca da natureza dessa constante é necessária. Nota-se nos resultados dos ensaios com o cloreto férrico (Figura 30), que a constante K_C varia marginalmente com o aumento das dosagens. Ou seja, no caso do cloreto férrico, estima-se que os flocos formados sejam mais fortes e resistentes ao processo de ruptura permanente. Isso é evidenciado pelo fato de que a partir de dosagem de 40 mg.L^{-1} , a remoção de turbidez é praticamente similar para as 3 dosagens superiores (40, 60 e 80), conforme aponta a Figura 14. Essa constatação remete novamente aos resultados de Gonzalez-Torres *et al.* (2014), que constataram que os flocos formados por cloreto férrico e células de *Microcystis aeruginosa*, tendem a ser mais resistentes que os formados pelo uso do sulfato de alumínio.

5.3 Fase 3 – Caracterização microscópica do lodo

Os resultados apresentados neste item têm como propósito fornecer uma caracterização visual do lodo gerado nos ensaios realizados neste trabalho. Devido ao procedimento de coleta das amostras (único disponível no momento de execução dos ensaios), conclusões acerca das dimensões dos flocos dificilmente podem ser obtidas a partir das imagens apresentadas. Para esse tipo de análise, outro tipo de amostragem e análise deve ser realizado (mais informações no item que apresenta sugestões de trabalhos futuros). Inicialmente, são apresentadas as imagens do cultivo puro (Figuras 32a, 32b, 32c e 32d).

Figura 32. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do cultivo de células de *Microcystis aeruginosa*.

Fonte: Autor e LCT.

Conforme é possível observar, as células *Microcystis aeruginosa* utilizadas nos ensaios realizados apresentam características morfológicas similares às informações encontradas na literatura especializada. Por exemplo, os diâmetros das células tendem a se apresentar entre 3 e 4 μm , conforme indicam as Figuras 32b e 32c (DRIKAS *et al.*, (2001) apud HENDERSON, PARSONS JEFFERSON, 2008; GONZALEZ-TORRES *et al.*, 2014; NATURAL HISTORY MUSEUM, 2014; PROSAB, 2006b;).

Mas, é interessante mencionar que também foram observadas células com diâmetros menores, entre 0,8 μm e 1,5 μm (Figura 32d), possivelmente células ainda em crescimento. Trata-se de uma das grandes dificuldades de lidar com organismos vivos, uma vez que os mesmos não apresentam características morfológicas estáticas. Os modelos matemáticos que lidam com partículas coloidais (seja no âmbito da coagulação, como da floculação), tendem a considerar as mesmas homogêneas e de características morfológicas (diâmetro) não variáveis (CLARK, 2009; THOMAS, *et al.*, 1999). As Figuras 33, 34 e 35 (a, b, c e d) apresentam os lodos gerados nos ensaios de floculação conforme metodologia apresentada anteriormente.

Figura 33. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do lodo gerado nos ensaios de cinética de floculação com sulfato de alumínio (a, b) e cloreto férrico (c, d). Dosagem de coagulante = 10 mg.L^{-1} , $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e $TAS = 27 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$.

Fonte: Autor e LCT.

Figura 34. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do lodo gerado nos ensaios de cinética de floculação com sulfato de alumínio (a, b) e cloreto férrico (c, d). Dosagem de coagulante = 20 mg.L⁻¹ (sulfato de alumínio) e 40 mg.L⁻¹ (cloreto férrico), G = 20 s⁻¹ e TAS = 27 m³.m⁻².dia⁻¹.

Fonte: Autor e LCT.

Figura 35. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do lodo gerado nos ensaios de cinética de floculação com sulfato de alumínio (a, b) e cloreto férrico (c, d). Dosagem de coagulante = 80 mg.L^{-1} , $G = 20 \text{ s}^{-1}$ e $TAS = 27 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$.

Fonte: Autor e LCT.

Nas Figuras 33 (a, c), 34 (a, c) e 35 (a, c) é possível visualizar as células de *Microcystis aeruginosa* “aprisionadas” no interior dos flocos. Além disso, nota-se que, em geral, as células se mostram intactas, ou seja, presume-se que a liberação de cianotoxinas durante os processos de coagulação, floculação e sedimentação testados não tenha sido significativa. Ou seja, apesar do uso da turbidez como medida indireta da presença das células, é possível atestar que houve a remoção das células de *Microcystis aeruginosa* nos ensaios realizados. Já nas Figuras 33 (b, d), 34 (b, d) e 35 (b, d), são apresentados os mapeamentos dos elementos dos flocos formados.

6. CONCLUSÕES

Ao término deste trabalho, as seguintes conclusões foram obtidas:

- A presença massiva de células de *Microcystis aeruginosa* (média $1,7 \times 10^5$ células/mL) pouco contribuiu para a turbidez da água bruta, ressaltando a dificuldade de tratamento de águas de mananciais superficiais eutrofizados. O potencial zeta das células de *Microcystis aeruginosa* esteve dentro da faixa esperada, para águas com pH próximos a neutralidade;
- Em relação à influência da dosagem de coagulante na remoção de turbidez, verificou-se que, dentro das faixas de pH selecionadas para os ensaios, a dosagem mais efetiva de sulfato de alumínio foi de 20 mg.L^{-1} e a dosagem mais efetiva de cloreto férrico foi 40 mg.L^{-1} ;
- Em relação à influência do gradiente de velocidade na remoção de turbidez, verificou-se que a eficiência de processo é sensível à variação de G para ambos os coagulantes, sendo mais pronunciada para o sulfato de alumínio. Dentro da faixa de valores de G testados, os melhores resultados foram obtidos quando $G = 20 \text{ s}^{-1}$ (para ambos os coagulantes);
- Em relação à influência da taxa de aplicação superficial na remoção de turbidez, verificou-se que, para ambos os coagulantes, os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou a TAS de $27 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$;
- Entre os dois coagulantes testados, verificou-se que o cloreto férrico se mostrou mais eficiente que o sulfato de alumínio na remoção de turbidez;
- Verificou-se que a obtenção do ponto isoelétrico não é determinante para obtenção das melhores eficiências de remoção de turbidez;
- Uma vez ajustado o modelo proposto aos resultados experimentais, verificou-se que o mesmo representa o fenômeno de ruptura permanente sugerido, tendo uma aderência satisfatória aos resultados experimentais;
- As imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram a visualização dos flocos entre as células de *Microcystis aeruginosa* e os coagulantes adicionados. Foi possível verificar que as células se mostraram, em sua maioria, intactas, sugerindo que não houve liberação de matéria intracelular para o meio líquido.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Ao longo desta pesquisa, diversos aspectos pertinentes ao tema central foram encontrados, porém, não abordados em profundidade. Tendo em vista a diversidade de fatores influentes em um processo de floculação, é interessante apresentar sugestões de trabalhos futuros visando dar prosseguimento aos estudos aqui apresentados:

Inicialmente, sugere-se um estudo similar ao apresentado nesta dissertação, porém utilizando o processo de flotação para a separação das células de *Microcystis aeruginosa*. Isto porque, diversos resultados aqui apresentados, e outros encontrados na literatura especializada, indicam que o processo de flotação pode ser o mais indicado para o tratamento de águas de mananciais superficiais eutrofizados.

Outro estudo interessante que pode ser realizado avaliar a dimensão fractal dos flocos formados entre as células de *Microcystis aeruginosa* e os coagulantes testados, e o impacto da mesma na eficiência de sedimentação e/ou flotação. Foram encontradas diversas técnicas para obtenção da dimensão fractal dos flocos formados, sendo as principais listadas a seguir:

- Técnica de fotografias;
- Utilização de imagens de MEV convencional, com procedimento de coleta de amostras apropriado para manutenção da integridade dos flocos;
- Utilização de imagens de “MEV úmido” (WETSEM), técnica recente que permite analisar amostras com conteúdo úmido.

Acerca da modelagem realizada, sugere-se a realização de novos estudos abrangendo outras variações do termo de ruptura permanente sugerida desse trabalho. Ainda sob a mesma óptica, é interessante buscar um detalhamento da natureza da constante K_C , e os fatores que a influenciam.

Um aspecto não quantificado neste trabalho é liberação de cianotoxinas durante o processo de coagulação e floculação. É extremamente pertinente um estudo acerca dessa questão, uma vez que o propósito principal da remoção de células de *Microcystis aeruginosa* (e cianobactérias em geral), através do uso de sedimentação, é evitar o rompimento das células e liberação do material tóxico para o meio aquático.

Por fim, as imagens de MEV obtidas sugerem que as células de *Microcystis aeruginosa*, em geral, se mantiveram intactas dentro dos flocos. Ou seja, o tratamento do lodo gerado no processo deve ser estudado, uma vez que existe risco de liberação de cianotoxinas nesta etapa.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA (American Public Health Association), 2012. **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater**. 22^a ed. American Public Health Association, Water Environment Federation, Washington, DC.

ARGAMAN, Y.; KAUFMAN, W.. **Turbulence and Flocculation**, JEED-ASCE, n. 96, p. 223-241, 1970.

BARROS, M. U. G.; NETO, J. C.; LOPES, I. C.; CARVALHO, S. M. DE C.; BUARQUE, N. M. S.. **Precipitação versus cianobactérias em reservatórios de abastecimento público no semiárido brasileiro**. In: Congresso Interamericano de Engenharia Ambiental e Sanitária, 34, Monterrey: AIDIS, 2014.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Resolução n. 375, 17 de março de 2005**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>. Acesso em 23.dez.2015.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução n. 430, 13 de março de 2011a**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>. Acesso em 23.dez.2015.

BRASIL. Ministério da Saúde. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Portaria n. 2.914, 12 de dezembro de 2011b**. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em 23.dez.2015.

CEBALLOS, B. S. O.; AZEVEDO, S. M. F. O.; BENDATI, M. M. A.. Fundamentos biológicos e ecológicos relacionados à cianobactérias. In: PÁDUA, V. L. (Coord.). **PROSAB: Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias de microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p.23-82.

CHAPRA S. C.. **Surface Water-Quality Modeling**. 1ª ed. Long Grove: Waveland Press, 2008. 844 p.

CLARK, M. M.. **Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists**. 2ª ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. 630 p.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSEL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G.; BOCHARDT, J. H.. **MWH's Water Treatment: Principles and Design**. 3ª ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 1901 p.

CYBIS, L. F.; BENDATI, M. M.; FRANZEN, M.; CARVALHO, E. N.; GOMES, L. N. L.. Monitoramento e avaliação de mananciais de abastecimento público. In: PÁDUA, V. L. (Coord.). **PROSAB: Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias de microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p.83-140.

CYBIS, L. F.; BENDATI, M. M.; MAIZONAVE, C. R. M.; WERNER, V. R.; DOMINGUES, C. **PROSAB: Manual para estudo de cianobactérias planctônicas em mananciais de abastecimento público: caso da represa Lomba do Sabão e lago Guaíba, Porto Alegre, Rio Grande do Sul**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p.23-82.

DI BERNARDO L.; SAGOBAL PAZ, L. P. P.. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água: volume 1**. 1ª ed. São Carlos: LDIBE, 2008. 1538 p.

DI BERNARDO, L.; BOTARI, A.; SAGOBAL PAZ, L. P.. **Uso de modelação matemática para projeto de câmaras mecanizadas de floculação em série em estações de tratamento de água**, Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 10, n. 1, p. 82-90, 2005.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água: volume 1**. 2ª ed. São Carlos: Editora RiMa, 2005. 1566 p.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N.. **Métodos e técnicas de tratamento e disposição dos resíduos gerados em ETAs**. 1ª ed. São Carlos: Editora LDiBe, 2012. 530 p.

DÖRR, F. A.; PINTO, E.; SOARES, R. M.; AZEVEDO, S. M. F. D. O.. **Microcystins in South American aquatic ecosystems: Occurrence, toxicity and toxicological assays**, Toxicon, n. 56, p. 1247-1256, 2010.

DOS SANTOS, A. P. M. E.; BRACARENSE, A. P. F. R. L.. **Hepatotoxicidade associada à microcistinas**, Semina: Ciências Agrárias, n. 29, p. 417-430, 2008.

ELDER, G.; BUDD, G. C.. Overview of water treatment processes. In: EDZWALD, J. K (editor). **Water Quality and treatment: A Handbook on Drinking Water**. 6ª ed. New York: McGraw-Hill, 2011. p.5.1-5.38.

FERREIRA FILHO, S. S.; PIVELI, R. R.. **Tratamento de Lodos Gerados em Estações de Tratamento de Águas de Abastecimento e de Esgotos Sanitários**. São Paulo: Epusp, 2013. Material didático do curso de mestrado. As aulas 1, 3-4, 7-9 foram ministradas pelo Professor Doutor Sidney Seckler Ferreira Filho e, as aulas 2, 5, 6 e 9, respectivamente pelo Professor Doutor Roque Passos Piveli.

GOMES, L. N. L.; AZEVEDO, S. M. F. O.. Técnicas de manejo e pré-tratamento no manancial. In: PÁDUA, V. L. (Coord.). **PROSAB: Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias de microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 141-172.

GONZALEZ-TORRES, A.; PUTNAN, J.; JEFFERSON, B.; STUERTZ, R. M.; HENDERSON, R. K.. **Examination of the physical properties of *Microcystis aeruginosa* flocs produced on coagulation with metal salts**, Water Research, n. 60, p. 197-209, 2014.

GORHAM, P. R.; MCLACHLAN, J.; HAMMER, U. T.; KIM, W. K. **Isolation and culture of toxic strains of *Anabaena flos-aquae* (Lingb.).** *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie*, v. 15, p. 796-804, 1964.

GREGORY, R.; EDZWALD, J. J.. Sedimentation and flotation. In: EDZWALD, J. K (editor). **Water Quality and treatment: A Handbook on Drinking Water.** 6^a ed. New York: McGraw-Hill, 2011. p.9.1-9.98.

HADJOUDJA, S.; DELUCHAT, V.; BAUDU, M.. **Cell surface characterization of *Microcystis aeruginosa* and *Chlorella vulgaris*,** *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 342, p. 293-299, 2010.

HENDERSON, R. K.; PARSONS, S.A.; JEFFERSON, B.. **The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae.** *Water Research*, n. 42, p. 1827-1845, 2008.

HENDERSON, R. K.; PARSONS, S.A.; JEFFERSON, B.. **The impact of differing algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae.** *Water Research*, n. 44, p. 3617-3624, 2010.

HENDERSON, R.; CHIPS, M.; CORNWELL, N.; HITCHINS, P.; HOLDEN, B.; HURLEY, S.; PARSONS, S. A.; WETHERILL, A.; JEFFERSON, B.. **Experiences of algae in UK waters: a treatment perspective.** *Water and Environment Journal*, n. 22, p. 184-192, 2008.

HO, L.; DREYFUS, J.; BOYER, J.; LOWE, T.; BUSTAMANTE, H.; DUKER, P.; MELI, T.; NEWCOMBE, G.. **Fate of cyanobacterial and their metabolites during water treatment sludge management process.** *Science of the Total Environment*, n. 424, p. 232-238, 2012.

HO, L.; LAMBLING, P.; BUSTAMANTE, H.; DUKER, P.; NEWCOMBE, G.. **Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies.** *Water Research*, n. 45, p. 2954-2964, 2011.

HO, L.; SAWADE, E.; NEWCOMBE, G.. **Biological treatment options for cyanobacteria metabolite removal – a review.** *Water Research*, n. 46, p. 1536-1548, 2012.

HOKO, Z.; MAKADO, P.K.. **Optimization of algal removal process at Morton Jaffray water works, Harare, Zimbabwe.** Physics and Chemistry of the Earth, n. 36, p. 1141-1150, 2011.

JANČULA, D.; MARŠÁLEK, B.. **Critical review of actually available chemical compounds for prevention and management of cyanobacterial blooms.** Chemosphere, n. 85, p. 1415-1422, 2011.

JENSEN, J. N. **A Problem-Solving Approach to Aquatic Chemistry.** 1^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003. 585 p.

JIANG, C.; WANG, R.; MA, W.. **The effect of magnetic nanoparticles on *Microcystis aeruginosa* removal by a composite coagulant.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, n. 369, p. 260-267, 2010.

KRAMER, T. A.; CLARK, M. M.. **Modeling Orthokinetic Coagulation in Spatially Varying Laminar Flow,** Journal of Colloid and Interface Science, n. 227, p. 251-261, 2000.

LETTERMAN, R. D. and YIACOUMI, S.. Coagulation and flocculation. In: EDZWALD, J. K (editor). **Water Quality and treatment: A Handbook on Drinking Water.** 6^a ed. New York: McGraw-Hill, 2011. p.8.1-8.81

LI L.; GAO, N.; DENG, Y.; YAO, J.; ZHANG, K.. **Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystis aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor & tastes compounds.** Water Research, n. 46, p. 1233-1244, 2012.

LI, L.; ZHANG, H.; PAN, G.. **Influence of zeta potential on the flocculation of cyanobacteria cells using chitosan modified soil.** Journal of Environmental Sciences, p. 1–7, nov. 2014.

MA, M.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J.. **Chlorination of *Microcystis aeruginosa* suspension: cell lysis, toxin release and degradation**. Journal of Hazardous Materials, n. 217-218, p. 279-285, 2012.

MORUZZI, R. B.; OLIVEIRA, S. C. D.. **Mathematical modeling and analysis of the flocculation process in chambers in series**. Bioprocess and Biosystems Engineering, n. 36, p. 357-363, 2013.

NATURAL HISTORY MUSEUM. <http://www.nhm.ac.uk/nature-online/species-of-the-day/scientific-advances/disease/microcystis-aeruginosa/>. Acessado em 18 de novembro de 2014 às 15:14.

O GLOBO. <http://oglobo.globo.com/rio/diariamente-600-milhoes-de-litros-de-esgoto-sao-despejados-na-bacia-do-paraiba-do-sul-14527146>. Acessado em 18 de novembro de 2014 às 12:09.

OU, H.; GAO, N.; DENG, Y.; WANG, H.; ZHANG, H.. **Inactivation and degradation of *Microcystis aeruginosa* by UV-C irradiation**. Chemosphere, n. 7, p. 1192-1198, 2011.

PFAFFLI, J. R. e ZIEGLER, E. N.. **Encyclopedia of Environmental Science and Engineering Volume I: A-L**. 5ª ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006. 1383 p.

POST, G. B., ATHERHOLT, T. B. e COHN, P. D. Health and aesthetic aspects of drinking water. In: EDZWALD, J. K (editor). **Water Quality and treatment: A Handbook on Drinking Water**. 6ª ed. New York: McGraw-Hill, 2011. p. 2.1-2.100.

RANDALL, C. W.; BARNARD, J. L.; STENSEL, H. D.. **Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal**. Pennsylvania: Technomic Publishing, 1992. 420 p.

RICHTER, C. A.. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2009. 340 p.

RODRÍGUEZ, E. M.; ACERO, J. L.; SPOOF, L.; MERILUOTO, J.. **Oxidation of MC-LR and –RR with chlorine and potassium permanganate: Toxicity of the reaction products.** Water Research, n. 42, p. 1744-1752, 2008.

SABESP. São Paulo. **Apresentação dos laudos de monitoramento da qualidade da água nos mananciais de abastecimento.** Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=43>. Acesso em: 17 nov. 2014.

SACOMAN, M. A. R.. **Otimização de projetos utilizando GRG, Solver e Excel.** In: Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia, 40, Belém: COBENGE, 2012.

SHEN, Q.; ZHU, J.; CHENG, L.; ZHANG, J.; ZHANG, Z.; XU, X.. **Enhanced algae removal by drinking water treatment of chlorination coupled with coagulation.** Desalination, n. 271, p. 236-240, 2011.

SMA. **Manual para cultivo de cianobactérias.** Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, Instituto de Botânica – Núcleo de Pesquisa em Ficologia, 2013.

STUMM, W.; MORGAN, J. J.. **Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.** 3ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 1003 p.

SUN, F.; PEI, H-Y.; HU, W-R.; LI, X-Q.; MA, C-X.; PEI, R-T.. **The cell damage of *Microcystis aeruginosa* in PACl coagulation and floc storage processes.** Separation and Purification Technology, n. 115, p. 123-128, 2013.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J.. **Comparing DAF and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa* Part I: The key operating conditions,** Separation and Purification Technology, n. 52, p. 84-94, 2006.

THOMAS, D. N.; JUDD, S. J.; FAWCETT, N.. **Flocculation modelling: a review,** Water Research, vol. 33, n. 7, p. 1579-1592, 1999.

THOMAS, G.. **Cálculo: Volume 1.** 10ª ed. São Paulo: Addison Wesley, 2002. 660 p.

USP. **Manual de procedimentos e técnicas laboratoriais voltado para análises de águas e esgotos sanitário e industrial**, 2004.

VON SPERLING, M.. **Estudos e modelagem da qualidade da água de rios: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 1ª ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2007. V. 7. 588 p.

WANG, Zhicong; LI, Dunhai; QIN, Hongjie; LI, Yinxia. **An integrated method for removal of harmful cyanobacterial blooms in eutrophic lakes**. Environmental Pollution, n.160, p.34-41, 2012.

WHO. **Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring, and Management**. London: F&FN Spon, 1999. 400 p.

ZHANG, X.; CHEN, C.; DING, J.; HOU, A.; LI, Y.; NIU, Z.; SU, X.; XU, Y.; LAUS, E. A.. **The 2007 water crisis in Wuxi, China: Analysis of the origin**, Journal of Hazardous Materials, n. 182, p. 130-135, 2010.

ZILL, D. G.; CULLEN, M. R.. **Equações diferenciais: Volume 1**. 3ª ed. São Paulo: Makron Books, 2001. 473 p.

APÊNDICE A – AJUSTE DA ROTAÇÃO DO EQUIPAMENTO DE “JAR TEST”

Neste item, será apresentada a metodologia utilizada para ajustar a rotação do equipamento de “jar test” de modo a se obter os valores de gradiente de velocidade desejados para os ensaios de floculação. Uma possibilidade para relacionar o valor do gradiente de velocidade e a rotação de um equipamento de agitação é através do uso combinado das Equações 23 e 24 apresentadas a seguir (DI BERNARDO e SAGOBAL PAZ, 2008; LETTERMAN e YIACOUMI, 2011).

$$G = \sqrt{\frac{P}{V \cdot \mu}} \quad \text{Equação (23)}$$

$$P = K \cdot \rho \cdot N^3 \cdot D^5 \quad \text{Equação (24)}$$

Sendo que,

G = gradiente de velocidade (s^{-1});

P = potência introduzida na água ($N \cdot m \cdot s^{-1}$);

V = volume do jarro (m^3);

μ = viscosidade dinâmica da água ($N \cdot s \cdot m^{-2}$);

K = número de potência, função do número de Reynolds e geometria da hélice de agitação (adimensional);

ρ = massa específica da água ($kg \cdot m^{-3}$);

N = rotação da paleta (rps);

D = diâmetro da paleta (m).

Admitindo-se para a constante K o valor padrão 5 (agitadores de turbina com paletas planas e escoamento radial), conforme menciona Di Bernardo e Sagobal Paz (2008), pode-se calcular o valor da rotação (em rps) correspondente a um valor de gradiente de velocidade desejado. Entretanto, a massa específica e viscosidade dinâmica da água variam com a temperatura da mesma, conforme a Tabela 10. Desta forma, fez-se necessário calcular os valores destas características em função da temperatura da água bruta de cada estoque preparado.

Tabela 10 – Valores de massa específica e viscosidade dinâmica da água em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Massa específica (kg.m⁻³)	Viscosidade dinâmica x 10³ (N.s.m⁻²)
0	999,84	1,793
4	999,98	1,570
5	999,97	1,521
10	999,70	1,307
15	999,10	1,138
20	998,21	1,002
25	997,05	0,891
30	995,65	0,798
40	992,22	0,653
50	988,03	0,547
60	983,20	0,466
70	977,78	0,404
80	971,82	0,354
90	965,35	0,314
100	958,40	0,282

Fonte: LETTERMAN e YIACOUMI (2011).

A partir dos valores apresentados na Tabela 10, e com o auxílio do software Microsoft Excel®, ajustes polinomiais foram realizados nas séries de dados de massa específica e viscosidade dinâmica da água, obtendo-se assim equações para estas propriedades em função da temperatura. Desta forma, de posse do valor da temperatura da água bruta, foram calculados os valores da massa específica e viscosidade cinemática da água através do uso das equações obtidas nos ajustes polinomiais, para então aplicar os valores obtidos nas equações 23 e 24, obtendo-se assim a rotação corresponde ao valor de gradiente de velocidade desejado em cada ensaio. As mesmas equações foram utilizadas para se obter o valor do gradiente de velocidade corresponde à mistura rápida aplicada nos ensaios de floculação, uma vez que a temperatura da água bruta variou de ensaio para ensaio, e o equipamento de “jar test” foi ajustado para o valor de rotação máxima.

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Tabela 11 – Sulfato de alumínio = 10 mg.L⁻¹, G = 20 s⁻¹, T₀ = 2,50 UNT e T_{0,c} = 2,66 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual e remoção		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	2,43	2,33	6,26
5,0	2,53	2,20	6,12
7,5	2,43	2,40	6,21
10,0	2,34	2,35	6,12
12,5	2,31	2,40	6,19
15,0	2,28	2,10	6,26
17,5	2,04	1,94	6,08
20,0	2,40	2,30	6,04
30,0	2,01	2,07	6,18
40,0	2,42	2,32	6,15
50,0	2,21	2,11	6,18
60,0	2,56	2,46	6,08

Fonte: Autor.

Tabela 12 – Sulfato de alumínio = 10 mg.L⁻¹, G = 40 s⁻¹, T₀ = 2,50 UNT e T_{0,c} = 2,66 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	2,56	2,65	6,45
5,0	2,51	2,42	6,34
7,5	2,18	2,31	6,27
10,0	2,18	2,19	6,18
12,5	2,47	2,10	6,23
15,0	2,42	2,28	6,16
17,5	2,17	2,28	6,27
20,0	2,11	2,06	6,22
30,0	2,05	2,15	6,21
40,0	2,30	2,17	6,23
50,0	1,97	2,13	6,22
60,0	1,96	2,33	6,20

Fonte: Autor.

Tabela 13 – Sulfato de alumínio = 10 mg.L⁻¹, G = 60 s⁻¹, T₀ = 2,50 UNT e T_{0,c} = 2,66 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	2,32	2,22	6,43
5,0	2,31	2,39	6,34
7,5	2,39	2,34	6,27
10,0	2,54	2,26	6,22
12,5	2,64	2,18	6,20
15,0	2,35	2,30	6,26
17,5	2,28	2,23	6,19
20,0	2,12	2,15	6,15
30,0	2,10	2,01	6,18
40,0	2,07	1,92	6,18
50,0	2,01	2,08	6,20
60,0	1,90	1,90	6,18

Fonte: Autor.

Tabela 14. Sulfato de alumínio = 20 mg.L⁻¹, G = 20 s⁻¹, T₀ = 3,43 UNT e T_{0,c} = 3,79 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,54	3,07	7,01
5,0	2,73	2,89	6,85
7,5	2,65	2,53	6,66
10,0	2,50	2,10	6,78
12,5	1,90	1,86	6,65
15,0	2,10	2,06	6,45
17,5	2,29	1,63	6,25
20,0	2,15	1,59	6,23
30,0	1,65	1,11	6,85
40,0	1,68	1,14	6,67
50,0	1,65	1,18	6,49
60,0	1,32	1,07	6,32

Fonte: Autor.

Tabela 15 – Sulfato de alumínio = 20 mg.L⁻¹, G = 40 s⁻¹, T₀ = 3,43 UNT e T_{0,c} = 3,79 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,32	3,37	6,85
5,0	3,46	3,43	6,39
7,5	2,78	2,52	6,36
10,0	2,80	2,57	6,26
12,5	2,43	2,19	6,24
15,0	2,55	2,19	6,19
17,5	2,55	2,43	6,12
20,0	2,63	2,42	6,15
30,0	2,75	2,19	6,29
40,0	1,95	1,94	6,23
50,0	1,95	1,81	6,09
60,0	2,18	2,15	6,20

Fonte: Autor.

Tabela 16 – Sulfato de alumínio = 20 mg.L⁻¹, G = 60 s⁻¹, T₀ = 3,43 UNT e T_{0,c} = 3,79 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,70	3,60	6,99
5,0	3,56	3,19	6,72
7,5	3,41	2,78	6,54
10,0	3,47	3,17	6,42
12,5	3,49	3,22	6,30
15,0	2,90	3,25	6,38
17,5	3,12	3,27	6,36
20,0	3,32	3,03	6,32
30,0	3,40	2,92	6,33
40,0	3,36	2,82	6,34
50,0	3,18	2,89	6,31
60,0	3,30	2,81	6,35

Fonte: Autor.

Tabela 17 – Sulfato de alumínio = 40 mg.L⁻¹, G = 20 s⁻¹, T₀ = 2,40 UNT e T_{0,c} = 3,00 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	2,69	2,40	6,42
5,0	2,53	2,10	6,21
7,5	2,27	1,90	6,13
10,0	2,23	1,80	6,13
12,5	2,27	1,27	6,14
15,0	2,21	1,29	6,15
17,5	2,46	1,58	6,18
20,0	2,30	1,71	6,17
30,0	2,09	1,61	6,17
40,0	2,18	0,96	6,15
50,0	1,71	1,28	6,21
60,0	2,08	1,19	6,15

Fonte: Autor.

Tabela 18 – Sulfato de alumínio = 40 mg.L⁻¹, G = 40 s⁻¹, T₀ = 2,40 UNT e T_{0,c} = 3,00 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	2,53	2,43	6,56
5,0	2,24	2,43	6,36
7,5	2,16	1,99	6,26
10,0	2,20	1,78	6,24
12,5	2,14	1,97	6,29
15,0	2,30	2,26	6,30
17,5	2,46	2,11	6,26
20,0	2,48	2,16	6,26
30,0	2,30	1,31	6,27
40,0	2,15	1,85	6,25
50,0	2,24	2,30	6,23
60,0	2,24	1,73	6,27

Fonte: Autor.

Tabela 19 – Sulfato de alumínio = 40 mg.L⁻¹, G = 60 s⁻¹, T₀ = 2,40 UNT e T_{0,c} = 3,00 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,00	3,00	6,36
5,0	2,58	2,33	6,22
7,5	2,16	1,65	6,19
10,0	2,59	2,13	6,17
12,5	2,26	2,29	6,24
15,0	1,71	2,06	6,20
17,5	2,56	2,25	6,19
20,0	1,94	2,43	6,15
30,0	2,40	1,85	6,24
40,0	2,00	2,22	6,24
50,0	2,48	2,02	6,20
60,0	2,79	2,12	6,22

Fonte: Autor.

Tabela 20 – Sulfato de alumínio = 60 mg.L⁻¹, G = 20 s⁻¹, T₀ = 2,88 UNT e T_{0,c} = 4,22 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,06	1,91	6,24
5,0	2,53	1,75	6,20
7,5	1,99	1,80	6,25
10,0	2,30	1,47	6,28
12,5	1,88	1,06	6,29
15,0	2,02	1,18	6,29
17,5	2,72	1,20	6,20
20,0	2,90	1,60	6,17
30,0	2,83	1,88	6,15
40,0	2,02	1,44	6,24
50,0	1,90	1,55	6,27
60,0	2,01	1,90	6,27

Fonte: Autor.

Tabela 21 – Sulfato de alumínio = 60 mg.L⁻¹, G = 40 s⁻¹, T₀ = 2,88 UNT e T_{0,c} = 4,22 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,09	2,06	6,40
5,0	2,28	2,27	6,36
7,5	2,70	1,72	6,34
10,0	2,62	1,64	6,29
12,5	2,20	2,12	6,24
15,0	2,41	2,17	6,28
17,5	2,10	2,22	6,28
20,0	2,56	1,65	6,23
30,0	2,27	1,91	6,26
40,0	2,58	1,79	6,23
50,0	2,89	2,70	6,26
60,0	2,73	2,06	6,22

Fonte: Autor.

Tabela 22 – Sulfato de alumínio = 60 mg.L⁻¹, G = 60 s⁻¹, T₀ = 2,88 UNT e T_{0,c} = 4,22 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,06	3,30	6,34
5,0	2,79	2,73	6,26
7,5	2,88	2,64	6,20
10,0	2,65	2,84	6,12
12,5	2,90	2,49	6,05
15,0	3,17	2,17	6,12
17,5	2,71	2,57	6,09
20,0	2,47	2,89	6,08
30,0	3,01	2,22	6,11
40,0	2,87	2,70	6,10
50,0	2,96	2,86	6,08
60,0	2,89	2,73	6,19

Fonte: Autor.

Tabela 23 – Sulfato de alumínio = 80 mg.L⁻¹, G = 20 s⁻¹, T₀ = 2,45 UNT e T_{0,c} = 4,01 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,02	2,17	6,22
5,0	2,59	1,91	6,18
7,5	2,48	1,93	6,13
10,0	2,63	1,74	6,15
12,5	2,56	1,69	6,17
15,0	1,98	1,56	6,17
17,5	2,88	1,53	6,14
20,0	2,64	1,50	6,14
30,0	2,55	1,76	6,17
40,0	3,18	2,46	6,15
50,0	2,84	2,04	6,13
60,0	3,64	2,26	6,15

Fonte: Autor.

Tabela 24 – Sulfato de alumínio = 80 mg.L⁻¹, G = 40 s⁻¹, T₀ = 2,45 UNT e T_{0,c} = 4,01 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	2,75	2,04	6,43
5,0	3,08	2,11	6,34
7,5	2,78	2,09	6,28
10,0	2,85	2,72	6,20
12,5	2,44	2,04	6,18
15,0	2,46	1,63	6,17
17,5	2,83	2,30	6,24
20,0	2,69	1,66	6,20
30,0	2,73	2,16	6,16
40,0	3,12	2,19	6,20
50,0	3,02	2,80	6,20
60,0	3,07	2,30	6,21

Fonte: Autor.

Tabela 25 – Sulfato de alumínio = 80 mg.L⁻¹, G = 60 s⁻¹, T₀ = 2,45 UNT e T_{0,c} = 4,01 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,31	3,20	6,40
5,0	2,63	2,29	6,36
7,5	3,09	2,15	6,29
10,0	3,07	1,67	6,24
12,5	3,27	2,31	6,20
15,0	2,82	1,70	6,24
17,5	3,28	2,87	6,23
20,0	3,28	2,48	6,22
30,0	3,20	2,96	6,22
40,0	3,49	2,87	6,23
50,0	3,32	2,84	6,23
60,0	3,44	2,90	6,24

Fonte: Autor.

Tabela 26 – Cloreto férrico = 10 mg.L⁻¹, G = 20 s⁻¹, T₀ = 2,57 UNT e T_{0,c} = 3,24 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,21	3,24	7,56
5,0	3,24	3,21	7,73
7,5	3,24	3,24	7,72
10,0	3,24	3,24	7,79
12,5	3,24	3,13	7,76
15,0	3,24	2,91	7,72
17,5	3,11	2,62	7,82
20,0	2,63	2,39	7,89
30,0	2,91	2,49	7,79
40,0	2,45	2,02	7,88
50,0	2,38	1,93	7,93
60,0	2,57	2,13	7,95

Fonte: Autor.

Tabela 27 – Cloreto férrico = 10 mg.L⁻¹, G = 40 s⁻¹, T₀ = 2,57 UNT e T_{0,c} = 3,24 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,03	2,92	7,55
5,0	3,09	3,05	7,88
7,5	3,02	3,01	7,80
10,0	3,01	3,01	7,84
12,5	2,84	2,74	7,84
15,0	2,95	2,45	7,69
17,5	2,94	2,70	7,89
20,0	2,64	2,62	7,95
30,0	2,86	2,80	7,90
40,0	2,84	2,80	7,93
50,0	2,53	2,43	8,07
60,0	2,81	2,43	8,03

Fonte: Autor.

Tabela 28 – Cloreto férrico = 10 mg.L⁻¹, G = 60 s⁻¹, T₀ = 2,57 UNT e T_{0,c} = 3,24 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,03	2,98	8,10
5,0	3,13	3,07	8,14
7,5	3,13	3,03	8,12
10,0	3,07	3,01	8,17
12,5	3,01	2,89	8,15
15,0	2,93	2,46	8,02
17,5	2,94	2,93	8,14
20,0	2,80	2,62	8,16
30,0	3,07	2,53	8,12
40,0	3,02	2,89	8,18
50,0	2,88	2,66	8,23
60,0	2,80	2,84	8,24

Fonte: Autor.

Tabela 29 – Cloreto férrico = 20 mg.L⁻¹, G = 20 s⁻¹, T₀ = 2,22 UNT e T_{0,c} = 3,43 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,31	3,27	8,00
5,0	2,62	3,05	8,21
7,5	1,86	2,47	8,21
10,0	3,01	2,03	8,25
12,5	2,06	1,45	8,26
15,0	2,10	1,25	8,18
17,5	1,66	1,51	8,21
20,0	1,68	1,51	8,24
30,0	1,53	1,35	8,26
40,0	1,36	1,44	8,25
50,0	1,58	1,06	8,33
60,0	2,12	1,48	8,36

Fonte: Autor.

Tabela 30 – Cloreto férrico = 20 mg.L⁻¹, G = 40 s⁻¹, T₀ = 2,22 UNT e T_{0,c} = 3,43 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,25	2,61	8,04
5,0	2,75	2,27	8,16
7,5	2,43	2,59	8,12
10,0	2,48	2,21	8,22
12,5	1,78	1,97	8,16
15,0	2,69	1,76	8,02
17,5	2,82	1,85	8,17
20,0	2,11	2,16	8,26
30,0	2,29	2,01	8,10
40,0	2,48	2,44	8,20
50,0	2,53	2,52	8,30
60,0	1,99	2,28	8,25

Fonte: Autor.

Tabela 31 – Cloreto férrico = 20 mg.L⁻¹, G = 60 s⁻¹, T₀ = 2,22 UNT e T_{0,c} = 3,43 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,20	2,92	8,00
5,0	2,57	2,47	8,16
7,5	2,72	2,81	8,13
10,0	2,54	2,36	8,26
12,5	2,53	2,61	8,27
15,0	2,87	1,75	8,18
17,5	2,23	2,23	8,21
20,0	2,14	2,35	8,31
30,0	2,22	2,61	8,31
40,0	2,76	2,45	8,35
50,0	2,40	2,30	8,39
60,0	2,45	2,27	8,38

Fonte: Autor.

Tabela 32 – Cloreto férrico = 40 mg.L⁻¹, G = 20 s⁻¹, T₀ = 2,57 UNT e T_{0,c} = 5,29 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	2,73	2,54	7,51
5,0	1,68	1,69	7,63
7,5	1,69	1,63	7,65
10,0	1,93	1,16	7,76
12,5	1,19	0,77	7,75
15,0	1,27	0,80	7,68
17,5	1,28	0,88	7,80
20,0	1,29	0,96	7,84
30,0	1,55	1,07	7,84
40,0	1,48	0,76	7,83
50,0	1,03	0,79	7,90
60,0	1,23	0,85	7,97

Fonte: Autor.

Tabela 33 – Cloreto férrico = 40 mg.L⁻¹, G = 40 s⁻¹, T₀ = 2,57 UNT e T_{0,c} = 5,29 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	2,47	2,13	7,63
5,0	2,31	1,73	7,80
7,5	2,67	1,88	7,75
10,0	2,02	1,68	7,81
12,5	1,84	1,47	7,81
15,0	1,76	1,03	7,76
17,5	1,94	1,27	7,82
20,0	2,12	1,50	7,85
30,0	2,91	1,69	7,89
40,0	3,18	2,01	7,88
50,0	3,68	1,64	7,98
60,0	3,28	1,49	8,03

Fonte: Autor.

Tabela 34 – Cloreto férrico = 40 mg.L⁻¹, G = 60 s⁻¹, T₀ = 2,57 UNT e T_{0,c} = 5,29 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	2,89	2,23	7,56
5,0	3,31	2,25	7,80
7,5	2,93	2,36	7,77
10,0	3,21	2,31	7,74
12,5	3,28	2,67	7,70
15,0	3,28	2,20	7,57
17,5	3,60	2,09	7,77
20,0	3,34	1,98	7,80
30,0	3,07	2,84	7,69
40,0	3,15	2,56	7,78
50,0	2,93	2,27	7,70
60,0	4,05	3,46	7,80

Fonte: Autor.

Tabela 35 – Cloreto férrico = 60 mg.L⁻¹, G = 20 s⁻¹, T₀ = 2,25 UNT e T_{0,c} = 6,61 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	2,73	2,41	7,94
5,0	1,98	1,53	8,05
7,5	1,52	1,53	7,85
10,0	1,06	1,14	7,89
12,5	1,53	1,32	7,90
15,0	1,13	0,71	7,75
17,5	1,23	1,00	7,92
20,0	1,36	1,16	7,94
30,0	1,10	1,11	7,86
40,0	1,80	1,05	7,87
50,0	1,13	1,21	7,93
60,0	1,62	1,31	8,03

Fonte: Autor.

Tabela 36 – Cloreto férrico = 60 mg.L⁻¹, G = 40 s⁻¹, T₀ = 2,25 UNT e T_{0,c} = 6,61 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	2,94	2,24	8,02
5,0	2,12	1,80	7,95
7,5	2,09	1,36	7,88
10,0	1,57	1,42	7,93
12,5	2,43	1,57	7,94
15,0	1,37	1,04	7,98
17,5	2,11	2,72	7,70
20,0	1,96	1,65	7,97
30,0	2,73	2,50	7,95
40,0	3,34	1,94	7,99
50,0	3,84	1,14	8,01
60,0	2,65	1,39	8,05

Fonte: Autor.

Tabela 37 – Cloreto férrico = 60 mg.L⁻¹, G = 60 s⁻¹, T₀ = 2,25 UNT e T_{0,c} = 6,61 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	3,92	2,40	8,24
5,0	1,90	2,60	8,17
7,5	2,42	1,51	8,06
10,0	2,21	2,24	8,10
12,5	3,00	2,81	8,08
15,0	2,03	2,19	7,90
17,5	3,60	2,67	8,08
20,0	2,72	1,67	8,09
30,0	3,08	2,99	8,06
40,0	3,56	3,33	8,15
50,0	4,43	3,18	8,26
60,0	3,25	2,81	8,15

Fonte: Autor.

Tabela 38 – Cloreto férrico = 80 mg.L⁻¹, G = 20 s⁻¹, T₀ = 2,25 UNT e T_{0,c} = 6,88 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	2,16	2,00	7,85
5,0	1,63	1,70	7,78
7,5	1,28	1,24	7,76
10,0	1,61	1,09	7,74
12,5	1,70	1,02	7,75
15,0	0,79	0,98	7,63
17,5	1,51	1,08	7,75
20,0	1,34	0,86	7,79
30,0	1,10	1,01	7,72
40,0	1,06	0,89	7,73
50,0	1,05	0,85	7,89
60,0	1,54	0,89	7,85

Fonte: Autor.

Tabela 39 – Cloreto férrico = 80 mg.L⁻¹, G = 40 s⁻¹, T₀ = 2,25 UNT e T_{0,c} = 6,88 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	1,96	1,60	7,94
5,0	2,58	2,02	7,94
7,5	2,05	1,47	7,83
10,0	1,65	1,43	7,89
12,5	1,35	1,29	8,12
15,0	1,73	1,53	7,77
17,5	1,87	2,20	7,90
20,0	1,52	1,70	7,75
30,0	2,30	2,12	7,90
40,0	3,57	2,20	7,91
50,0	2,43	1,71	8,00
60,0	2,52	2,09	7,92

Fonte: Autor.

Tabela 40 – Cloreto férrico = 80 mg.L⁻¹, G = 60 s⁻¹, T₀ = 2,25 UNT e T_{0,c} = 6,88 UNT.

Tempo de floculação (minutos)	Turbidez residual		pH final
	2 minutos	4 minutos	
	(UNT)		-
2,5	2,20	1,85	8,03
5,0	3,31	1,85	8,00
7,5	2,09	1,81	7,89
10,0	2,70	1,88	7,86
12,5	2,25	2,06	7,88
15,0	1,79	1,48	7,81
17,5	3,76	2,83	7,83
20,0	2,64	2,61	7,92
30,0	3,13	2,99	7,86
40,0	4,98	3,06	7,91
50,0	4,56	2,98	7,96
60,0	4,25	2,78	7,90

Fonte: Autor.

Tabela 41 – Acréscimo de turbidez e variação do potencial zeta.

Dosagem	Turbidez	Acréscimo	Potencial zeta	
(mg.L ⁻¹)	(UNT)	(UNT)	Média aritmética (mV)	Desvio padrão (mV)
Sulfato de alumínio				
0,0	2,57	0,0	-23,5	0,86
10,0	2,73	0,16	-18,2	0,36
20,0	2,93	0,36	-10,2	1,65
40,0	3,17	0,60	-2,0	0,10
60,0	3,91	1,34	-1,3	0,10
80,0	4,13	1,56	2,2	0,30
Cloreto férrico				
0,0	2,57	0,0	-23,5	0,9
10,0	3,24	0,67	-17,3	2,6
20,0	3,78	1,21	-15,3	1,3
40,0	5,29	2,72	-14,8	1,8
60,0	6,93	4,36	-12,5	0,6
80,0	7,20	4,63	-8,9	1,0

Fonte: Autor.

Tabela 42 – Variação do potencial zeta em função da fase de cultivo e do pH – 7 dias.

pH	Potencial zeta – 7 dias	
	Média	Desvio Padrão
-	mV	mV
2,02	-3,08	1,640
3,08	-14,90	1,290
4,06	-26,30	1,990
4,88	-31,90	3,130
6,08	-34,20	0,781
7,01	-31,70	2,150
7,99	-35,60	0,889
8,98	-31,20	2,610
9,94	-29,60	1,690
11,01	-8,36	1,190

Fonte: Autor.

Tabela 43 – Variação do potencial zeta em função da fase de cultivo e do pH – 14 dias.

pH	Potencial zeta – 14 dias	
	Média	Desvio Padrão
-	mV	mV
2,04	-3,79	0,360
3,06	-16,10	0,346
4,02	-29,50	0,964
5,04	-38,20	1,460
6,05	-40,20	2,070
6,98	-37,60	0,777
8,07	-39,90	1,600
8,95	-39,90	2,590
9,94	-40,30	1,290
10,99	-14,40	0,321

Fonte: Autor.

Tabela 44 – Variação do potencial zeta em função da fase de cultivo e do pH – 21 dias.

pH	Potencial zeta – 21 dias	
	Média	Desvio Padrão
-	mV	mV
2,07	-6,04	1,010
3,07	-18,00	1,240
3,99	-31,60	0,800
5,01	-40,40	0,862
6,09	-36,00	0,551
7,09	-35,20	1,850
8,04	-38,80	1,420
9,06	-39,70	1,420
9,92	-40,50	1,990
11,21	-21,30	0,950

Fonte: Autor.

Tabela 45 – Variação do potencial zeta em função da fase de cultivo e do pH – 28 dias.

pH	Potencial zeta – 28 dias	
	Média	Desvio Padrão
-	mV	mV
2,06	-5,41	0,999
3,09	-21,10	0,361
4,01	-29,50	1,640
5,01	-36,70	1,210
6,01	-34,80	1,420
7,06	-40,30	2,030
8,11	-38,20	1,590
9,06	-37,80	1,250
9,95	-39,00	1,510
11,47	-22,10	1,300

Fonte: Autor.