

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO

GUSTAVO SANTOS NUNES

**Microscopia *in situ* aplicada ao estudo de tratabilidade de água de consumo
usando *Opuntia cochenillifera***

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos - SP

2020

GUSTAVO SANTOS NUNES

**Microscopia *in situ* aplicada ao estudo de tratabilidade de água de consumo usando
*Opuntia cochenillifera***

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lyda Patricia Sabogal Paz

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos - SP

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

Santos Nunes, Gustavo
Microscopia in situ aplicada à caracterização
SN972m morfológica de flocos em ensaios de tratabilidade de
águas de consumo / Gustavo Santos Nunes; orientador
Lyda Patricia Sabogal Paz. São Carlos, 2020.

Dissertação (Mestrado) - Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e
Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2020.

1. coagulante natural. 2. Opuntia cochenillifera.
3. imagens. 4. agregados. 5. desenvolvimento de flocos.
6. ruptura de flocos. 7. água clarificada. 8.
tratamento de água. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **GUSTAVO SANTOS NUNES**.

Título da dissertação: "Microscopia *in situ* aplicada à caracterização morfológica de flocos em ensaios de tratabilidade de águas de consumo".

Data da defesa: 17/09/2020.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Dra. **Lyda Patricia Sabogal Paz**
(Orientadora)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

Aprovado

Prof. Dr. **Rodrigo Braga Moruzzi**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP-Rio Claro)

Aprovado

Prof. Dr. **Valdinei Luis Belini**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Dr. **Eduardo Mario Mendlondo**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que das mais diferentes formas se mostra presente na minha vida através da minha família, amigos e pessoas que já cruzaram a minha vida.

A minha mãe Emília pelo seu amor incondicional e por toda a dedicação em me educar, preparar para o mundo e não me deixar esquecer de que sou capaz de tudo. Ao meu pai Humberto por todo o incentivo à educação e confiança depositada

A minha irmã Carol por me apoiar em todos os meus sonhos e ser para mim um exemplo de ser humano e profissional. Ao meu irmão Anderson que junto com Paula nos deu Gael.

Meus agradecimentos à professora e orientadora Lyda por ter me escolhido e pela oportunidade de troca que tivemos. Seu trabalho é lindo e eu torço para que a senhora ainda colha muitos frutos e continue fazendo diferença não só para comunidade científica, mas para o mundo.

Ao professor Belini, obrigado por ter aceitado fazer parte dessa pesquisa e por toda a disponibilidade.

Aos amigos do LATAR, Paulo, Kamila, Lindo, Ulisses, Milina e Lucas por serem um grupo de pesquisa tão especial. E principalmente Bárbara e Natália que com certeza têm grande influência no meu desenvolvimento pessoal e profissional durante o mestrado.

Aos meus amigos de mestrado, Aline, Carol, Gleyson e Manu que são minha família são carlense e tornaram essa jornada mais leve.

À técnica do LATAR, Maria Teresa, pelas ajudas nas análises e tantos outros ensinamentos.

À minha família e amigos de Aracaju que sonham comigo desde que eu me mudei para São Carlos e sempre serão meu porto seguro.

Agradeço também ao professor Luiz Daniel por cederem o LATAR para a realização desta pesquisa.

À Escola de Engenharia de São Carlos e ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento por proporcionarem condições para o desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço ao CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa concedida.

Por fim, agradeço ao projeto temático internacional intitulado *Low cost technologies for safe drinking water in developing regions (SAFEWATER)* financiado pelo Global Challenges Research Fund (GCRF) UK Research and Innovation (SAFEWATER; EPSRC Grant Reference EP/P032427/1).

RESUMO

Nunes, G. S. (2020). **Microscopia *in situ* aplicada ao estudo de tratabilidade de água de consumo usando *Opuntia cochenillifera***. Dissertação (Mestrado). 167f. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

O objetivo desse trabalho foi avaliar aplicabilidade da microscopia *in situ* como técnica para análise da distribuição do tamanho de flocos durante ensaios de tratabilidade de águas de abastecimento. Equipamentos de jarreste equipados com um microscópio *in situ* foram utilizados para o tratamento de duas matrizes (água natural e preparada) utilizando sulfato de alumínio, sulfato e cloreto férrico, e *Opuntia spp.* como coagulantes. Os melhores resultados foram obtidos pelo uso dos coagulantes químicos, cujas remoções de turbidez e cor foram iguais a 98% e 90% para água natural; e 99% e 95% para água preparada. Para água natural, a *Opuntia spp.* conseguiu remover 73% da turbidez e 55% da cor. Para água preparada, essas remoções foram 97% e 77%. Após a otimização das condições de ensaio e caracterização da água clarificada, os dados obtidos com os ensaios de microscopia *in situ* forneceram como dado principal o diâmetro de Feret dos flocos. As imagens capturadas—ilustraram estágios de desenvolvimento de flocos a partir do fim da coagulação, os quais exibiram estruturas heterogêneas, ramificadas e de superfície irregular. A ampla distribuição de tamanhos de flocos encontrados para água natural (19 – 15834 μ m) e água preparada (19 – 21607 μ m) foram decorrentes da ampla distribuição de partículas nas águas que foram tratadas. Análises do tamanho médio e número de flocos em função do tempo de captura das imagens permitiram correlacionar o crescimento dos flocos com o processo de clarificação da água. As curvas de formação e quebra de flocos ao longo do tempo também indicaram a possibilidade de ocorrência de rupturas (erosão e fragmentação) dos flocos. Análises dos resíduos do tratamento não justificaram o uso da *Opuntia spp.* como substituo para os coagulantes químicos. Ao fim, o melhor custo benéfico para ambas as matrizes ocorreu pelo uso do cloreto férrico.

Palavras-chave: coagulante natural; *Opuntia cochenillifera*; imagens; agregados; desenvolvimento de flocos; ruptura de flocos; água clarificada; tratamento de água.

ABSTRACT

Nunes, G. S. (2020). *In situ* microscopy applied to drinking water bench tests using *Opuntia cochenillifera*. Dissertação (Mestrado). 167f. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

This work aimed to evaluate the applicability of *in situ* microscopy as a technique for analyzing the distribution of flocs size during drinking water bench tests. Jar test equipped with *in situ* microscopy was used to treat two different waters (river water and synthetic) using aluminum sulphate, sulphate and ferric chloride, and *Opuntia* spp. as coagulants. The best results were obtained using chemical coagulants, whose removal of turbidity and colour were equal to 98% and 90% for river water; and 99% and 95% for the synthetic. For natural water, *Opuntia* spp. managed to remove 73% of the turbidity and 55% of the colour. For synthetic water, these removals were 97% and 77%. After optimizing the test conditions and characterizing the clarified water, the data obtained with the *in situ* microscopy tests provided the Feret diameter of the flakes as the main data. The captured images illustrated stages of development of the flocs from the end of coagulation, presenting heterogeneous, branched, and irregular surface structures. The wide distribution of flocculated particle sizes found for natural water (19 - 15834 μm) and synthetic water (19 - 21607 μm) were due to the wide distribution of particles in the treated waters. Analysis of the average size and number of flakes as a function of the time taken to capture the images made it possible to correlate the floc growth with the water clarification process. In addition, it showed how different coagulants in different waters can break, through fragmentation or erosion. Analysis of the treatment residues did not justify the use of *Opuntia* spp. as a substitute for chemical coagulants. In the end, the best beneficial cost for both matrices were due to the use of ferric chloride.

Keywords: natural coagulant; *Opuntia cochenillifera*; images; aggregates; floc development; floc rupture; clarified water; water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama De Coagulação Com Sulfato De Alumínio Para Remoção De Turbidez Adaptado De Amirtharajah E Mills (1982).	12
Figura 2 - <i>Opuntia Cochenillifera</i>	16
Figura 3 - Fluxograma Do Procedimento Experimental (Água Natural).	29
Figura 4 - Fluxograma Do Procedimento Experimental (Água Preparada).	30
Figura 5 – Caulinita E Ácido Húmico Usados Para Produção Da Água Preparada.	31
Figura 6- Misturador Mecânico Usado Para Homogeneização Da Água Em Bombona De 200 Litros.	33
Figura 7 - Equipamento Jarreste Usado Nos Ensaio De Tratabilidade.	34
Figura 8 - Procedimentos Para A Preparação Do Coagulante Natural.	36
Figura 9 – Esquema Do Microscópio <i>In Situ</i>	39
Figura 10 – Arranjo Experimental Para Aquisição De Imagens Através Da Microscopia <i>In Situ</i>	40
Figura 14 - Diagramas De Coagulação Para Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Na Água Natural: Dosagem De Sulfato De Alumínio Até 60 Mg.L ⁻¹ , Ph Entre 4 E 8, Mistura Rápida De Gmr = 1000 S ⁻¹ E Tmr = 60 S, Mistura Lenta De Gml = 20 S ⁻¹ E Tml = 30 Min, E Velocidades De Sedimentação De 1,5 Cm.Min ⁻¹	52
Figura 15 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando As Condições De Mistura Rápida E Lenta Para O Sulfato De Alumínio E Água Natural.	54
Figura 16 – Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando A Velocidade De Sedimentação Para O Sulfato De Alumínio E Água Natural.	55
Figura 17 - Diagramas De Coagulação Para Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Na Água Natural: Dosagem De Sulfato Férrico Até 65 Mg.L ⁻¹ , Ph Entre 3 E 8, Mistura Rápida De Gmr = 1000 S ⁻¹ E Tmr = 60 S, Mistura Lenta De Gml = 20 S ⁻¹ E Tml = 30 Min, E Velocidades De Sedimentação De 1,5 Cm.Min ⁻¹	57
Figura 18 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando As Condições De Mistura Rápida E Lenta Para O Sulfato Férrico E Água Natural.	59
Figura 19 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando A Velocidade De Sedimentação Para O Sulfato Férrico E Água Natural.	60
Figura 20 - Diagramas De Coagulação Para Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Na Água Natural: Dosagem De Cloreto Férrico Até 70 Mg.L ⁻¹ , Ph Entre 3 E 8, Mistura Rápida De	

Gmr = 1000 S ⁻¹ E Tmr = 60 S, Mistura Lenta De Gml = 20 S ⁻¹ E Tml = 30 Min, E Velocidades De Sedimentação De 1,5 Cm.Min ⁻¹	62
Figura 21 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando As Condições De Mistura Rápida E Lenta Para O Cloreto Férrico E Água Natural.....	64
Figura 22 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando A Velocidade De Sedimentação Para O Cloreto Férrico Na Água Natural.	65
Figura 23 - Diagramas De Coagulação Para Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Na Água Natural: Dosagem De <i>Opuntia Cochenillifera</i> Até 60 Mg.L ⁻¹ , Ph Entre 4 E 11, Mistura Rápida De Gmr = 250 S ⁻¹ E Tmr = 60 S, Mistura Lenta De Gml = 25 S ⁻¹ E Tml = 20 Min, E Velocidades De Sedimentação De 0,25 Cm.Min ⁻¹	67
Figura 24 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando As Condições De Mistura Rápida E Lenta Para A <i>Opuntia Cochenillifera</i> Na Água Natural.....	69
Figura 25 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando A Velocidade De Sedimentação Para A <i>Opuntia Cochenillifera</i> Na Água Natural.	70
Figura 26 - Diagramas De Coagulação Para Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Na Água Preparada: Dosagem De Sulfato De Alumínio Entre Até 46 Mg.L ⁻¹ ,Ph Entre 5,5 E 7, Mistura Rápida De Gmr = 1000 S ⁻¹ E Tmr =60 S, Mistura Lenta De Gml =20 S ⁻¹ E Tml = 30 Min, E Velocidades De Sedimentação De 1,5 Cm.Min ⁻¹	72
Figura 27 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando As Condições De Mistura Rápida E Lenta Para O Sulfato De Alumínio E Água Preparada.....	74
Figura 28 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando A Velocidade De Sedimentação Para O Sulfato De Alumínio E Água Preparada.	75
Figura 29 - Diagramas De Coagulação Para Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Na Água Preparada: Dosagem De Sulfato Férrico Até 45 Mg.L ⁻¹ , Ph Entre 5 E 7, Mistura Rápida De Gmr = 1000 S ⁻¹ E Tmr = 60 S, Mistura Lenta De Gml =20 S ⁻¹ E Tml = 30 Min, E Velocidades De Sedimentação De 1,5 Cm.Min ⁻¹	77
Figura 30 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando As Condições De Mistura Rápida E Lenta Para O Sulfato Férrico E Água Preparada.	79
Figura 31 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando A Velocidade De Sedimentação Para O Sulfato Férrico E Água Preparada.....	80
Figura 32 - Diagramas De Coagulação Para Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Na Água Preparada: Dosagem De Cloreto Férrico Até 40 Mg.L ⁻¹ , Ph Entre 5 E 7, Mistura Rápida De Gmr = 1000 S ⁻¹ E Tmr = 60 S, Mistura Lenta De Gml = 20 S ⁻¹ E Tml = 30 Min, E Velocidades De Sedimentação De 1,5 Cm.Min ⁻¹	82

Figura 33 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando As Condições De Mistura Rápida E Lenta Para O Cloreto Férrico E Água Preparada.....	84
Figura 34 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando A Velocidade De Sedimentação Para O Cloreto Férrico Na Água Preparada.	85
Figura 35 - Diagramas De Coagulação Para Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Na Água Preparada: Dosagem De <i>Opuntia Cochenillifera</i> Até 60 Mg.L ⁻¹ , Ph Entre 5,5 E 10,5, Mistura Rápida De Gmr = 250 S ⁻¹ E Tmr = 60 S, Mistura Lenta De Gml = 25 S ⁻¹ E Tml = 20 Min, E Velocidades De Sedimentação De 0,25 Cm.Min ⁻¹	87
Figura 36 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando As Condições De Mistura Rápida E Lenta Para A <i>Opuntia Cochenillifera</i> Na Água Preparada.....	89
Figura 37 - Turbidez E Cor Aparente Remanescentes Otimizando A Velocidade De Sedimentação Para A <i>Opuntia Cochenillifera</i> Na Água Preparada.	90
Figura 38 - Flocos Formados No Tratamento Da Água Natural Com Cloreto Férrico.....	94
Figura 39 - Flocos Formados Pelo Tratamento Da Água Preparada Com <i>Opuntia Spp.</i>	108
Figura 40 - Exemplos De Retratos De Flocos <i>In Situ</i> Capturados Durante O Processo De Floculação Da Água Natural Mediante O Uso De Quatro Coagulantes Distintos. Os Retratos Foram Recortados De Imagens Originais (1392 × 1040 <i>Pixels</i>). Os Valores Indicam O Diâmetro De Feret. A Diferença De Nitidez Observada Nas Imagens É Decorrente Da Turbidez De Cada Coagulante E Da Matriz De Estudo. (Escala = 50 µm).	115
Figura 41 - Frequência Relativa Dos Flocos Em Função Do Intervalo De Diâmetro De Feret Formados Durante A Floculação Da Água Preparada. Foram Analisadas 9367 Imagens Nos Ensaios Com Cloreto Férrico, 21367 Imagens Com Sulfato De Alumínio, 13504 Imagens Com Sulfato Férrico E 11105 Com <i>Opuntia Cochenillifera.</i>	118
Figura 42 - Crescimento Dos Flocos Mediante O Uso De Sulfato De Alumínio E Sulfato Férrico Para O Tratamento Da Água Natural.....	123
Figura 43 - Crescimento Dos Flocos Mediante O Uso De Cloreto Férrico E <i>Opuntia Cochenillifera</i> Para O Tratamento Da Água Natural.	125
Figura 44 - Exemplos De Retratos De Flocos <i>In Situ</i> Capturados Durante O Processo De Floculação Da Água Preparada Mediante O Uso De Quatro Coagulantes Distintos. Os Retratos Foram Recortados De Imagens Originais (1392 × 1040 <i>Pixels</i>). Os Valores Indicam O Diâmetro De Feret. A Diferença De Contraste Observada Nas Imagens É Decorrente Da Turbidez De Cada Coagulante E Da Matriz De Estudo.....	129

Figura 45 - Frequência Relativa Dos Flocos Em Função Do Intervalo De Diâmetro De Feret Formados Durante A Floculação Da Água Preparada. Foram Analisadas 8267 Imagens Nos Ensaios Com Cloreto Férrico, 39264 Imagens Com Sulfato De Alumínio, 8413 Imagens Com Sulfato Férrico E 5762 Com <i>Opuntia Cochenillifera</i>	131
Figura 46 - Crescimento Dos Flocos Mediante O Uso De Sulfato De Alumínio E Sulfato Férrico Para O Tratamento Da Água Preparada.	135
Figura 47 - Avaliação Temporal Do Crescimento Dos Flocos Mediante O Uso De Cloreto Férrico E <i>Opuntia Cochenillifera</i> Para O Tratamento Da Água Preparada.	137
Figura 48 - Análise De Sólidos Sedimentáveis Em Cone Imhoff Da Amostra Do Lodo Para Água Natural.....	140
Figura 49 - Análise De Sólidos Sedimentáveis Em Cone Imhoff Da Amostra Do Lodo Para Água Preparada.....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores Fixados Para Ensaio De Tratabilidade.	37
Tabela 2 – Valores Fixados Para Ensaio De Otimização.....	38
Tabela 3- Caracterização Físico-Química Da Água Do Córrego Monjolinho Antes De Cada Ensaio Com Os Coagulantes Selecionados	44
Tabela 4 - Características Físico-Química Da Água Do Poço Do Campus 1 Da Usp São Carlos/Sp.	45
Tabela 5 - Valores De Turbidez Obtidos Após Adição De Caulinita.	46
Tabela 6 - Valores De Cor Verdadeira Obtidos Após A Adição De Ácido Húmico.	47
Tabela 7 - Parâmetro E Valores Que Influenciam No Cálculo Do Gradiente De Velocidade.	47
Tabela 8 - Características Da Água Preparada Pelo Agitador Mecânico.	48
Tabela 9 - Características Físico-Química Da Água Preparada (Água De Estudo)	48
Tabela 10 - Ensaio De Tratabilidade Otimizados Para Água Natural E Preparada.	91
Tabela 11 - Caracterização Físico-Química Da Água Clarificada Após Realização Dos Ensaio Em Jarreste Com Água Natural E Preparada.	104
Tabela 12- Eficiência Dos Coagulantes Na Remoção De Turbidez Das Águas Natural E Preparada. Os Ensaio Foram Feitos Em Triplicata.	111
Tabela 13 - Eficiência Dos Coagulantes Na Remoção De Turbidez Das Águas Natural E Preparada. Os Ensaio Foram Feitos Em Triplicata.	111
Tabela 14 - Preços Dos Produtos Usados No Tratamento Da Água.	112
Tabela 15 - Previsão De Custo Para O Tratamento De 1000m ³ De Água Natural.	113
Tabela 16 - Previsão De Custo Para O Tratamento De 1000m ³ De Água Preparada.	113
Tabela 17 - Resumo Da Análise Estatística Dos Agregados Da Água Natural Usando Técnica De Imagem <i>In Situ</i>	119
Tabela 18 - Resumo Da Análise Estatística Dos Agregados Da Água Preparada Usando Técnica De Imagem <i>In Situ</i>	132
Tabela 19 - Análise De Sólidos Para O Lodo Da Água Natural.	142
Tabela 20 - Análise De Sólidos Para O Lodo Da Água Preparada;	143
Tabela 21 - Análises Complementares Do Lodo Formado Pelo Tratamento Da Água Natural.	144
Tabela 22 - Análises Complementares Do Lodo Formado Pelo Tratamento Da Água Preparada.	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALF – água de lavagem de filtros
COD – carbono orgânico dissolvido
DLVO - Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek
DQO – demanda química de oxigênio
ETA – estação de tratamento de água
EESC – Escola de Engenharia de São Carlos
FAPESP – Fundação de amparo à pesquisa do estado de São Paulo
Gf – gradiente de floculação
GMI – gradiente de floculação
GMr – gradiente de mistura rápida
LATAR - Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas
MOD – matéria orgânica dissolvida
OMS – Organização Mundial de Saúde
rpm – rotações por minuto
SHS – Departamento de Hidráulica Saneamento
SSed – sólidos sedimentáveis
SST – sólidos suspensos totais
SSF – sólidos suspensos fixos
SSV – sólidos suspensos voláteis
ST – sólidos totais
STF – sólidos totais fixos
STV – sólidos totais voláteis
Tf – tempo de floculação
TMI – tempo de mistura lenta
TMr – tempo de mistura rápida
UNT – unidades de turbidez
UFSCAR – Universidade Federal de São Carlos
USP – Universidade de São Paulo
Vsed – velocidade de sedimentação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2	OBJETIVOS.....	4
2.1	Objetivo geral.....	4
2.2	Objetivos específicos	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	Tratamento primário	5
3.1.1	Coagulação e Floculação	7
3.1.2	Mecanismos de coagulação e floculação	8
3.1.3	Diagrama de coagulação	11
3.1.4	Coagulantes químicos e naturais.....	13
3.1.5	Opuntia cochenillifera.....	16
3.2	Flocos	18
3.2.1	Tratamento da água.....	19
3.2.2	Produção de resíduos	22
3.3	Metodologias para análise de flocos	23
3.3.1	Análises in situ	26
4	MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1	Preparo e análise das matrizes de estudo	30
4.1.1	Água Natural	31
4.1.2	Água Preparada	31
4.2	Ensaio de tratabilidade	34
4.2.1	Coagulantes.....	35
4.2.2	Diagrama de coagulação	37
4.2.3	Otimização dos ensaios de tratabilidade	38
4.2.4	Caracterização da água clarificada.....	38

4.3	Aquisição de imagens pela microscopia <i>in situ</i>	38
4.4	Análise dos resíduos gerados em ensaios de jarreste	41
4.4.1	Separação das amostras de resíduos.....	41
4.4.2	Sólidos sedimentáveis em cone Imhoff	41
4.4.3	Série de sólidos	42
4.4.4	Análises complementares.....	42
4.5	Análise estatística da eficiência dos coagulantes	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Preparo e análise das matrizes de estudo	44
5.1.1	Água natural	44
5.1.2	Água preparada	45
5.2	Ensaio de tratabilidade	49
5.2.1	Água natural	50
5.2.2	Água preparada	71
5.2.3	Análise comparativa entre os coagulantes	91
5.3	Microscopia <i>in situ</i>	114
5.3.1	Água natural	114
5.3.2	Água Preparada	128
5.4	Análise dos resíduos gerados pelos ensaios de tratabilidade	139
5.4.1	Sólidos sedimentáveis em cone Imhoff	139
5.4.2	Série de sólidos	142
5.4.3	Análises complementares.....	143
6	CONCLUSÃO	145
7	RECOMENDAÇÕES	147
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148
	ANEXOS	154

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os múltiplos usos da água, recurso indispensável para a vida, muitas vezes exigem seu tratamento para que atendam aos requisitos de qualidade determinados para seu consumo. Tais requisitos são baseados em parâmetros físicos, químicos e biológicos preestabelecidos pela Portaria de Consolidação nº5/2017.

No Brasil e em grande parte dos países em desenvolvimento, o crescimento populacional associado à urbanização desorganizada contribuiu para a escassez de fontes de água de abastecimento. Na sociedade moderna, essa falta de gestão e planejamento continuam sendo problemas, principalmente para as cidades e comunidades carentes de políticas públicas.

Somado a isso, o aumento da demanda por água não foi acompanhado pela instalação e manutenção adequada de Estações de Tratamento de Água (ETAs). Sendo assim, os municípios, quando providos de sistemas de abastecimento de água, ainda podem enfrentar problemas relacionados à má projeção e/ou operação, comprometendo a distribuição de água para a população de forma satisfatória.

Deste modo, a precariedade dos sistemas públicos de saneamento, coleta e tratamento de resíduos sólidos se tornou uma das principais causas da mortalidade de crianças com menos de 5 anos de idade em países em desenvolvimento (WHO, 2014).

Para o tratamento da água, a aplicação do conceito de múltiplas barreiras diminui a probabilidade de distribuição de águas contaminadas e de transmissão de doenças de veiculação hídrica. Além da qualidade da água bruta, o desempenho de cada unidade de tratamento influencia na eficiência da unidade subsequente, corroborando com a necessidade de planejamento adequado e monitoramento contínuo das ETAs (ZHANG *et al.*, 2012).

Dependendo da qualidade da água, ela pode ser tratada pelos processos de coagulação, floculação e decantação. Os dois primeiros processos são importantes para o tratamento da água, pois envolvem a desestabilização de coloides, ou impurezas, para formação de flocos que serão removidos em decantadores e/ou filtros. Características da água bruta, coagulante selecionado, dosagem de coagulante, mecanismo de coagulação e condições de mistura são alguns dos fatores que influenciam no desempenho desses processos.

Os principais coagulantes químicos utilizados no mercados são sais de alumínio e férricos, cujas eficiências na remoção de turbidez e cor, disponibilidade e preço justificam seu uso em grande parte das ETAs ao redor do mundo (BAGHVAND *et al.*, 2010).

Entretanto, nos últimos anos, surgiu o interesse pelo uso de coagulantes naturais no tratamento da água por questões econômicas, ambientais e de saúde pública (GHEBREMICHAEL; HULTMAN, 2004). Entre os coagulantes naturais, o uso da espécie *Opuntia cochenillifera* tem se mostrado eficaz na tratamento de águas com turbidez elevada (MILLER *et al.*, 2008; SHILPA; GIRISH, 2012; SOUZA FREITAS; SABOGAL-PAZ, 2019).

Logo após a adição dos coagulantes, se dá início à formação de partículas que, devido à ocorrência de choques e aglomerações durante a floculação, se transformam em flocos (WATANABE, 2017).

Flocos são estruturas complexas, irregulares, de composição variável e heterogêneas. Tipos de coagulantes, mecanismos de coagulação e gradientes de mistura são os principais fatores que influenciam na sua formação (JIAO *et al.*, 2016; SELOMULYA *et al.*, 2004; TURCHIULI; FARGUES, 2004).

A partir do seu tamanho, por exemplo, pode-se prever maior eficiência do tratamento. Sua força também pode indicar maior ou menor resistência à quebra, influenciando posteriormente na sua capacidade de reagrupamento (KIM; MOON; LEE, 2001; MORUZZI *et al.*, 2019; XIAO *et al.*, 2015).

Em função da natureza físico-química complexa e, principalmente sua fragilidade, metodologias que envolvem amostragem e manuseios dos agregados podem não representar fielmente o processo de formação dos flocos. Nesse cenário, metodologias, como a microscopia *in situ*, podem se tornar ferramentas para análise ao vivo do crescimento dos flocos sem representar um risco de danos às estruturas (CHAKRABORTI *et al.*, 2007).

Em razão da importância da coagulação e floculação na produção de água de consumo e geração de resíduos, é de interesse da comunidade científica entender como ocorre o crescimento, quebra e reagrupamento dos agregados durante o tratamento da água; a fim de desenvolver modelos de simulação mais condizentes com a realidade do processo (JELDRES; FAWELL; FLORIO, 2018).

Pesquisas recentes vêm tentando explicar a influência de diversos fatores na formação de flocos a fim de desenvolver modelos de simulação mais condizentes com a

realidade do processo e, conseqüentemente, aumentar a eficiência e controle do tratamento pelas ETAs (OLIVEIRA et al., 2016).

Diante desse contexto, a motivação desse trabalho surge da necessidade em se conhecer melhor o processo de formação dos flocos. Além disso, entender como seus parâmetros físicos (formas e tamanhos) interferem na eficiência do tratamento da água e na produção de resíduos e como o monitoramento dinâmico da formação e quebra dos flocos durante a coagulação pode ajudar na melhor compreensão desse processo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a aplicabilidade da técnica de microscopia *in situ* para análise dimensional de flocos em ensaios de tratabilidade mediante o uso de coagulantes natural e químicos.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar o desempenho do coagulante natural extraído da *Opuntia cochenillifera* e dos coagulantes químicos (sulfato de alumínio, cloreto férrico e sulfato férrico) no tratamento de águas com características distintas (água natural e preparada).
- Analisar a distribuição de tamanho dos flocos formados mediante o uso de diferentes coagulantes durante o tratamento o tratamento da água através da microscopia *in situ*.
- Quantificar o volume e caracterizar o resíduo sedimentado formado pela aplicação do coagulante natural.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tratamento primário

No Brasil, cerca de 50% das estações aplicam o tratamento de ciclo completo para tratamento da água. Essa tecnologia compreende, nessa ordem, os processos de coagulação, floculação, sedimentação (ou flotação), filtração e desinfecção.

Os dois primeiros processos do ciclo são importantes, pois são responsáveis pela formação de flocos mediante a reação entre produtos químicos e impurezas. Além disso, a eficiência dessa etapa influencia no desempenho das etapas subsequentes (KIM; MOON; LEE, 2001).

As impurezas mencionadas estão presentes nas águas superficiais que chegam às ETAs. Por terem origens diversas, elas podem ser encontradas em duas formas: de matéria orgânica coloidal e dissolvida, como sais dissolvidos; e de matéria suspensa, como argila, sílica, microrganismos e algas.

As partículas coloidais podem ser definidas pela sua faixa de tamanho que varia entre 10^{-6} e 10^{-3} mm. Para o saneamento, as impurezas são classificadas como coloides, pequenas partículas suspensas na água que não sedimentam ou não são removidas naturalmente em função desse tamanho reduzido.

Quando em contato com a água, os sistemas coloidais também podem ser classificados em hidrofílicos e hidrofóbicos. Eles são ditos hidrofílicos quando apresentam forte atração por moléculas da água, como proteínas, detergentes sintéticos e substâncias húmicas. O oposto pode ser dito dos sistemas coloidais hidrofóbicos, como argila e outros metais que são fracamente atraídos pela água (GREGORY; DUPONT, 2018; JIANG, 2015).

Nas águas superficiais, grande parte das partículas coloidais são carregadas negativamente e, por possuírem cargas superficiais similares, mantém-se suspensas e afastadas umas das outras impedindo que seus agrupamentos em partículas maiores ocorra de forma natural (XIAO et al., 2015).

Além da estabilização causada pela carga elétrica das partículas, o fenômeno de hidratação das mesmas, que se expressa com maior importância nos coloides hidrofílicos, também pode dificultar a remoção de impurezas da água (GREGORY; DUPONT, 2018).

Essa estabilidade é descrita pela teoria de DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) que descreve a interação total entre as partículas coloidais em função da separação entre elas. Por essa teoria, assume-se que a energia potencial entre duas

partículas é uma função de soma entre a energia de interação da dupla camada elétrica e a energia de atração de van der Waals (DUAN; GREGORY, 2003).

Segundo a teoria clássica de DVLO, a desestabilização dos coloides pode ocorrer de duas formas. A primeira é pela adição de grandes quantidades de sais e a segunda é pela adição de pequenas quantidades de cátions (como por exemplo, Al^{+3} e Fe^{+3}) que atuem especificamente com os coloides negativos, desestabilizando-os (DUAN; GREGORY, 2003).

Diferente da turbidez que é causada pela matéria (natural ou não) suspensa na água, o que confere cor à água é a matéria orgânica de origem natural. Na água, ela pode estar presente na forma de zooplanktons, fitoplanktons, bactérias, vírus, ácidos húmicos, polissacarídeos, ácidos fúlvicos e partículas ainda menores, como ácidos graxos, aminoácidos e hidrocarbonetos (BOLTO; GREGORY, 2007).

Altas concentrações de matéria orgânica dissolvida (MOD) nos corpos hídricos podem ser resultado de deterioração da qualidade da água e representa um problema para seu tratamento. Do ponto de vista da saúde pública, água rica em matéria orgânica está associada à presença de microrganismos patogênicos, interferência no tratamento e distribuição da água de consumo.

A matéria orgânica remanescente na água, além de proporcionar condições para o desenvolvimento de microrganismos, interfere no processo de desinfecção. Isso ocorre porque reações entre a matéria remanescente com o cloro podem produzir compostos carcinogênicos, além de competir com as reações de inativação dos patógenos.

Outros problemas causados pela presença de MOD na água incluem: obstrução de membranas; de resinas de trocas iônicas e; interferência na oxidação do ferro e manganês dissolvidos a formas insolúveis, dificultando sua remoção e prevenção à corrosão da rede de distribuição. Também obstruem os poros nos filtros de carvão ativado, interferindo na eficiência do processo de filtração e remoção do sabor e odor da água (BOLTO; GREGORY, 2007).

Além disso, por conferir cor, odor e sabor, águas ricas em matéria orgânica não costumam ser aceitas pelo consumidor final.

A literatura também cita que quando o aumento da cor é acompanhado pela diminuição da capacidade de transmitância de luz pela coluna d'água, aumenta-se também a turbidez e absorvância do líquido.

3.1.1 *Coagulação e Floculação*

Nas ETAs, como foi mencionado, um dos primeiros processos do tratamento é a coagulação. Este processo consiste na perturbação de partículas presentes na água mediante a adição de coagulantes.

Por definição, coagulação química é o processo de perturbação de partículas presentes na água mediante a adição de uma coagulante reagente, geralmente sais de ferro ou alumínio. Em contato com água, os sais dão origem a espécies hidrolisadas que, por sua vez, são adsorvidas pelas partículas coloidais e as desestabilizam em função da alteração da força iônica do meio (KIM; MOON; LEE, 2001; XIAO; SIMCIK; GULLIVER, 2013).

Nas estações, a coagulação ocorre em unidades de mistura rápida onde, após a adição do coagulante selecionado, procura-se homogeneizar a mistura mecânica ou hidráulica em um curto espaço de tempo (KIM; MOON; LEE, 2001; XIAO; SIMCIK; GULLIVER, 2013).

Em tanques denominados floculadores, as partículas desestabilizadas agora recebem agitação lenta, por tempo relativamente longo, para aumentar a probabilidade de ocorrência de choque entre elas (BAGHVAND et al., 2010; MCCONNACHIE et al., 1999).

Nessa etapa, o objetivo principal é agregar o maior número de partículas primárias formando flocos grandes e densos que sedimentem rapidamente nos decantadores (BAGHVAND et al., 2010; MCCONNACHIE et al., 1999).

Esse processo é denominado floculação e se baseia em dois mecanismos que se integram: adesão e transporte. O primeiro se refere à possibilidade de choques efetivos entre as partículas por efeito da coagulação e o segundo à agitação introduzida ao meio (floculação pericinética, floculação ortocinética e movimento do fluido) (BAGHVAND et al., 2010; MCCONNACHIE et al., 1999).

Com a adição de novos produtos pela coagulação, as características das partículas mudam à medida que interagem entre elas. Essas mudanças interferem nas frequências das colisões e crescimento das partículas uma vez que elas são função do tamanho e concentração das partículas do meio, carga superficial e rugosidade, forças cisalhantes, entre outros fatores (CHAKRABORTI et al., 2003)

O processo de clarificação da água ocorre por meio da formação e separação dos flocos que ocorrem em três etapas: coagulação/precipitação, floculação e sedimentação (separação).

A primeira que ocorre quase que instantaneamente e relaciona-se com a química do processo. As duas últimas dependem de aspectos físicos do processo e demandam um tempo superior.

De qualquer forma, as três etapas irão depender de diversos fatores, entre eles as características da água, pH, turbidez, cor verdadeira e aparente, temperatura, dosagem dos coagulantes, acidificantes e alcalinizantes, características hidráulicas, tamanhos das partículas e matéria orgânica dissolvida (CHAKRABORTI; ATKINSON; VAN BENSCHOTEN, 2000).

A literatura reforça que eficiência do tratamento primário deve ser assegurada, pois além de ser responsável pela remoção de contaminantes da água, ele influencia no desempenho dos filtros e unidades de desinfecção.

3.1.2 Mecanismos de coagulação e floculação

O agrupamento das partículas coloidais para formação de flocos ocorre pela ação de dois mecanismos distintos: de coagulação e floculação. Enquanto o primeiro é responsável pela redução das forças repulsivas, o segundo garante o contato entre as partículas desestabilizadas através de ação de mecanismos de transporte (MORUZZI; OLIVEIRA; ALMEIDA, 2018).

Os mecanismos que atuam na coagulação, isoladamente ou em conjunto, são: compressão de camada difusa; adsorção e neutralização de carga; varredura; adsorção e formação de pontes (AMIRTHARAJAH; MILLS, 1982).

A compressão da camada difusa, ou da dupla camada, ocorre pela adição de íons de carga contrária à da superfície das partículas coloidais para sua desestabilização. Pelo mecanismo, a adição de um eletrólito na água bruta aumenta a densidade de cargas iônicas localizadas na camada difusa dos coloides para diminuição do volume dessa camada (JIANG, 2015).

A teoria de Langelier e Ludwig (1949) afirma que, como consequência dessa compressão, ocorre a distribuição das forças repulsivas localizadas próximas às partículas, seja reduzindo ou anulando essa barreira de energia, para ocorrência da agregação entre as mesmas.

Esse mecanismo está relacionado ao potencial zeta. Quando ocorre o decréscimo do potencial da superfície, o potencial zeta também decresce de tal forma que, para atingir as condições ótimas de coagulação, recomenda-se atingir um potencial zeta igual a zero (LANGELIER; LUDWIG, 1949).

Outro mecanismo é o de adsorção e formação de pontes. Sua ocorrência está associada ao uso de compostos, naturais e sintéticos, que apresentam longas cadeias moleculares com sítios de regiões ionizáveis que podem atuar como coagulantes (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Os polieletrólitos, como também são chamados, podem ser classificados em função das características dos sítios ionizáveis: aniônicos, catiônicos, anfótericos e não-iônicos (ODEGAARD, 1979).

Teorias desenvolvidas por Ruehrwein e Ward (1952) e por Healy e Lar Mer (1964) descrevem que esse mecanismo se baseia na adsorção dos polieletrólitos às superfícies das partículas coloidais e, em seguida, outros dois mecanismos podem ocorrer: redução da carga ou entrelaçamento das partículas pelos polieletrólitos.

Diferente dos eletrólitos de pequena cadeia, tanto os polieletrólitos catiônicos, quanto os aniônicos são capazes de desestabilizar as partículas carregadas negativamente. Caso os polímeros e partículas sejam carregados com carga contrária, as ligações podem resultar em forças de atração eletrostática. Se ambos forem carregados com mesmo sinal, ocorre troca iônica, pontes de hidrogênio e forças de Van de Waals (ODEGAARD, 1979).

Por serem constituídos por cadeias longas, os polímeros são conhecidos por suas ramificações podem ser adsorvidas por sítios específicos dos coloides e formarem flocos com boas características de sedimentabilidade (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Apesar de existirem quatro mecanismos de coagulação, geralmente, em ETAs eles são reduzidos a dois principais: neutralização de carga dos coloides carregados negativamente pelos produtos catiônicos formados na hidrólise e; incorporação de impurezas à forma amorfa de hidróxidos formando precipitados (ou mecanismo de varredura). A predominância de um desses mecanismos, além de outros fatores, depende do pH e da dosagem do coagulante (DI BERNARDO; DANTAS, 2005) .

Na água, logo após a adição do sal de alumínio ou férrico, ocorre a hidrólise desses compostos para formação de uma gama de espécies catiônicas. Essas podem ser adsorvidas pelas impurezas carregadas negativamente para neutralizá-las e criar condições no meio que haja aglomerações entre as partículas (DAVIS; EDWARDS, 2014; DUAN; GREGORY, 2003).

Esse mecanismo é conhecido como adsorção e neutralização de cargas. As atrações, ou agregações, ocorrem por interações químicas, como pontes de hidrogênio, reações de coordenação, pontes covalentes, reações de troca iônica, entre outras (DAVIS; EDWARDS, 2014).

Diferente do mecanismo de compressão da dupla camada, a redução da carga superficial por adsorção é diferente e não pode ser explicada pela teoria de DLVO. Além disso, pela adsorção, a desestabilização dos coloides ocorre a doses muito menores quando comparadas às necessárias para compressão da camada difusa (DUAN; GREGORY, 2003).

Em consequência da existência de uma relação estequiométrica entre concentração de coloides e quantidade de coagulante necessário para eficiência do processo, esse mecanismo exige um controle muito preciso da dosagem de coagulante para que não ocorra super dosagem e reversão da carga das impurezas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Esse é um dos fatores pelo qual o uso do mecanismo de adsorção e neutralização de carga é recomendado em estações que adotam o processo de filtração rápida, visto que não há necessidade de formação de flocos e as partículas desestabilizadas são adsorvidas pelo meio filtrante (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

ETAs com ciclo completo, onde unidades de decantação ou flotação antecedem a filtração e são maioria no Brasil, trabalham com o mecanismo de varredura pois ele é capaz de formar flocos maiores e, conseqüentemente, com velocidades de sedimentação superiores capazes de garantir uma maior clarificação da água (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; KIM; MOON; LEE, 2001).

Diante de condições hidráulicas apropriadas, pH otimizado, concentração de íons e da aplicação de maiores dosagens de coagulantes, as partículas coloidais atuam como núcleos de condensação em que pequenas partículas se agregam ao precipitado. Com o decorrer do processo, esses precipitados se tornam passíveis de remoção por processos naturais, como decantação (BACHE et al., 2018).

Esse processo recebe o nome de varredura por formar grandes quantidades de flocos de hidróxido metálico que, à medida que sedimentam, ‘varrem’ a água e suas impurezas.

Diferente do mecanismo anterior, a dosagem ótima de coagulante para ocorrência do mecanismo de varredura não tem relação direta com a concentração de coloides, não

depende da neutralização das cargas superficiais e do potencial zeta (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Em ensaios de tratabilidade, observa-se que esse mecanismo é regido pela relação entre pH e solubilidade dos compostos de hidróxido que constituem os coagulantes (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Depois da coagulação, ocorre a floculação. Esse processo tem como objetivo principal garantir oportunidades de contato para que as partículas desestabilizadas pela coagulação se agreguem e formem flocos.

Esse contato, ou choque, entre as partículas ocorre através de três mecanismos distintos: floculação pericínética, ortocínética e por sedimentação diferencial (MORUZZI; OLIVEIRA; ALMEIDA, 2018; OYEGBILE; AY; NARRA, 2016).

Floculação pericínética, ou movimento Browniano, se baseia na transferência de energia cinética das moléculas de água para as partículas coloidais. Essa transferência ocorre porque há um bombardeamento contínuo pelas moléculas de água providas de energia térmica. Como resultado desse bombardeamento, as partículas têm mais chances de contato e, conseqüentemente, formam flocos (MORUZZI; OLIVEIRA; ALMEIDA, 2018; OYEGBILE; AY; NARRA, 2016)..

Em função dos gradientes de velocidade existentes nos floculadores (estáticos ou mecanizados), da concentração e distribuição de partículas no meio, ocorre contato entre as partículas suspensas. Esse mecanismo é a floculação ortocínética (MORUZZI; OLIVEIRA; ALMEIDA, 2018; OYEGBILE; AY; NARRA, 2016)..

Por fim, a floculação por ação da gravidade, ou por sedimentação diferencial, ocorre quando não há gradientes de velocidade aplicados no meio e o choque ocorre entre partículas que se encontram no meio com diferentes velocidades de sedimentação (MORUZZI; OLIVEIRA; ALMEIDA, 2018; OYEGBILE; AY; NARRA, 2016)..

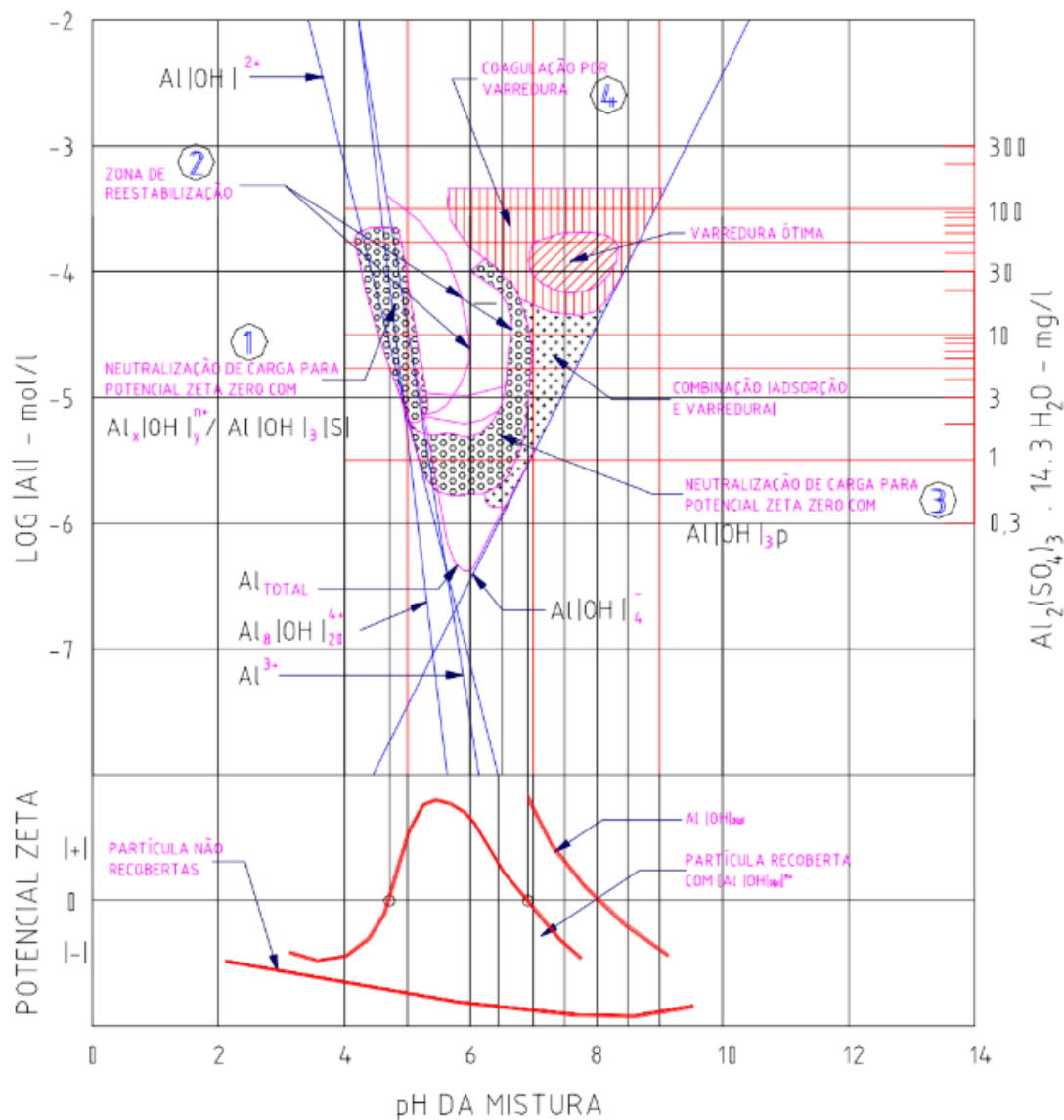
3.1.3 Diagrama de coagulação

No diagrama de coagulação, os mecanismos de coagulação são associados às inúmeras condições determinadas de coagulação, pH e dosagens.

Em ETAs, o diagrama se torna uma ferramenta útil na seleção de dosagens ótimas e pH para remoção de turbidez e cor verdadeira. A análise do diagrama também influencia na escolha dos melhores mecanismos de coagulação e da tecnologia apropriada para o

tratamento da água, como mostra a Figura 1 (AMIRTHARAJAH; MILLS, 1982; KIM; MOON; LEE, 2001; XIAO; SIMCIK; GULLIVER, 2013).

Figura 1 - Diagrama de coagulação com sulfato de alumínio para remoção de turbidez adaptado de Amirtharajah e Mills (1982).



Em escala laboratorial, a simulação do pré-tratamento com coagulantes é feita mediante ensaios de tratabilidade no equipamento jarteste. Nesse equipamento, são reproduzidas condições de mistura rápida, lenta, decantação e filtração que permitirão a construção dos diagramas de coagulação (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A importância de se avaliar diferentes condições de mistura vai além de fatores operacionais das ETAs, elas desempenham papel importante no desempenho dos coagulantes e floculantes, promovendo interação entre partículas e coagulantes, além de

influenciar na sedimentabilidade (CHAKRABORTI et al., 2003; GREGORY; DUPONT, 2018)

Durante a mistura rápida, por exemplo, é importante garantir a dispersão e distribuição uniforme dos químicos na unida. Caso a mistura seja muito intensa, as partículas podem não reagir adequadamente com o coagulante, interferindo na formação dos precipitados, por exemplo (CHAKRABORTI et al., 2003).

Para a floculação, é importante que seja aplicado um gradiente de mistura que, de forma mecanizada ou mediante o uso de chicanas, garanta o choque entre as partículas para que elas consigam se agrupar (CHAKRABORTI et al., 2003).

Pelo resultados obtidos através de diversos ensaios, é possível definir as melhores dosagens de produtos químicos (coagulantes, alcalinizantes e acidificantes), pH de coagulação e parâmetros de mistura que proporcionarão o melhor desempenho dos coagulantes (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

3.1.4 Coagulantes químicos e naturais

Os sais metálicos de alumínio e férricos são os coagulantes mais utilizados para o tratamento da água. De forma geral, esses compostos são dotados de grande eletropositividade, formam compostos gelatinosos de cargas positivas e reagem com as impurezas carregadas negativamente originando os flocos (BAGHVAND et al., 2010).

Entre as principais vantagens da sua aplicação, pode-se citar os fatores econômicos, isto é, baixo custo e alta disponibilidade, além da sua eficiência comprovada na remoção de cor e turbidez.

Coagulantes a base de alumínio tem como principais representantes o sulfato e cloreto de alumínio, usados tanto para o tratamento de águas, como de efluentes. Os principais fatores que influenciam na sua atuação e eficiência são pH mínimo de solubilidade, concentração total de alumínio e temperatura (MCCURDY; CARLSON; GREGORY, 2004; SILLANPÄÄ et al., 2018).

Esses parâmetros mencionados influenciam na distribuição das espécies de alumínio, espécies monoméricas dissolvidas e precipitados de hidróxido de alumínio que se formam quando o sal é adicionado à água durante a mistura e hidrolisa em menos de 2 segundos (MCCURDY; CARLSON; GREGORY, 2004).

Para pH em torno de 4,6 e dosagem superior a 90mg/L, por exemplo, precipitados de hidróxido de alumínio são as espécies predominantes com uma faixa de pH para

hidrólise do sulfato de alumínio que varia entre 5,5 e 7,7. Quando o pH ótimo é atingido, a solubilidade do sal é mínima e maior parte do seu volume é transformada em partículas sólidas (ou flocos) (SILLANPÄÄ *et al.*, 2018).

Os coagulantes férricos são representados, principalmente, pelo cloreto e sulfato férrico prontamente disponíveis na forma sólida ou líquida.

Com aplicações que variam entre 5 e 100mg/L para o cloreto e entre 20 e 250 mg/L para o sulfato, o pH também é um fator que influencia na sua eficiência. Diferente do alumínio, a faixa de pH ótimo para a coagulação com esses sais é mais estreita, variando entre 5,5 e 7 (SILLANPÄÄ *et al.*, 2018).

Em contrapartida, desvantagens associadas aos coagulantes químicos, como formação de subprodutos, produção de maiores volumes de resíduos, presença de alumínio residual na água tratada, associação à doença de Alzheimer, entre outros aspectos levantam preocupações de saúde pública (SHILPA; GIRISH, 2012).

Nesse contexto, uso de coagulantes naturais se torna uma opção viável, principalmente, por produzir resíduos biodegradáveis de fácil descarte, além o baixo custo associado (SILLANPÄÄ *et al.*, 2018; YIN, 2010).

Coagulantes naturais são extraídos de animais, microrganismos e plantas, podendo ser usadas como coagulantes cujos mecanismos de coagulação são, predominantemente, adsorção e neutralização de cargas de partículas coloidais e formação de pontes.

A princípio, estudava-se o uso conjunto dos coagulantes químicos e naturais, mas hoje a busca é pela substituição total. Entre os coagulantes naturais disponíveis para comercialização, a literatura cita a quitosana e coagulantes à base de tanino.

Outras bases de coagulantes naturais, como os extraídos de cactos e feijão, também vêm recebendo atenção de pesquisadores por sua eficiência no tratamento da água.

Além de atuarem na clarificação da água, o uso controlado de coagulantes naturais introduz matéria orgânica à água, promovendo a atividade microbológica e formação das *schmutzdecke* necessária para o bom desempenho de filtros lentos e filtros lentos de escala domiciliar (FREITAS; SABOGAL-PAZ, 2019).

Diante desse cenário, desde que sejam abundantes e inesgotáveis na região de aplicação, o uso de coagulantes naturais se torna uma solução para o abastecimento de água potável.

Principalmente em zonas rurais, onde é comum a ausência de sistemas eficientes de abastecimento em épocas de seca ou deterioração da qualidade da água do rio em estações chuvosas. Situações como essas tornam a população vulnerável ao consumo de água contaminada por agentes patológicos, reforçando a necessidade de estudos que busquem novas soluções que ao menos minimizem esses problemas (SHILPA; GIRISH, 2012).

Além disso, as tecnologias envolvidas na aplicação desses produtos são consideradas de fácil implementação, baixo custo e ainda são eficientes em cumprir seu propósito de tratar a água e melhorar a qualidade de vida da população abastecida por essas unidades de tratamento (SHILPA; GIRISH, 2012).

Quando comparados aos coagulantes químicos, os naturais apresentam outras vantagens, como a maior segurança do seu uso. Diferente desses que são biodegradáveis, um dos problemas que vem sendo apontados em relação ao uso do sulfato de alumínio nas ETAs, é que ao fim do tratamento é possível encontrar concentrações de alumínio residual na água tratada, além do residual encontrado nos lodos de decantação.

Entre as diversas espécies de plantas que têm propriedades coagulantes, pode-se citar as espécies pertencentes aos gêneros *Opuntia cochenillifera* e *Moringa*. Para uso doméstico, os materiais precisam ser usados na forma de pó ou pastas e quando otimizados, se transformam em uma solução prática, de baixo custo e apropriada para uso em comunidades em desenvolvimento. Nesse contexto, uso de coagulantes naturais à base de plantas se torna uma opção viável por produzir resíduos biodegradáveis de fácil descarte e, principalmente, o baixo custo (YIN, 2010)

A *Moringa Oleifera*, por exemplo, é um coagulante natural que apresenta em suas sementes proteínas densamente carregadas por cátions e solúveis em água. Pelo mecanismo de adsorção e neutralização de carga, essas sementes atuam no tratamento da água, sem grandes alterações no pH e condutividade elétrica da água, além de produzir menores volumes de lodo se comparados aos tratamentos que utilizam coagulantes a base de ferro, por exemplo (GHEBREMICHAEL; HULTMAN, 2004; NDABIGENGESERE; NARASIAH; TALBOT, 1995).

Entretanto, o uso de coagulantes naturais também tem suas desvantagens. Uma delas seria o aumento da concentração de matéria orgânica na água e, conseqüentemente, da atividade microbiológica e necessidade da adição de mais cloro para desinfecção da água.

O uso de coagulantes naturais também demanda de maior tempo de sedimentação, além de apresentar risco de crescimento bacteriano secundário pela deficiência da atividade bactericida desses coagulantes (AMRAN et al., 2018).

Outros aspectos também reforçam a necessidade de mais estudos envolvendo a aplicação de coagulantes naturais para o tratamento da água e a transição entre as aplicações que são feitas em laboratório e em escala real (AMRAN et al., 2018; OLADOJA, 2015).

A princípio, não há uma metodologia científica padronizada para identificação dos princípios ativos da coagulação do material extraído das plantas. Também faltam dados a respeito da toxicologia desses produtos, melhor elucidação sobre os mecanismos de coagulação mediante o uso de polímeros naturais e pouca divulgação de resultados da aplicação desses coagulantes para o usuário final (OLADOJA, 2015).

3.1.5 *Opuntia cochenillifera*

Espécies de *Opuntia cochenillifera* podem receber nomes diferentes a depender da região onde são encontradas e, apesar de ser uma espécie nativa das Américas, é encontrada em diversas regiões do globo.

Pertencente à família *Cactaceae*, essas espécies se desenvolvem em regiões áridas, escassas em água e são constituídos por cladódios, ramos de caules modificados que se distribuem ao longo da sua estrutura (Figura 2).

Figura 2 - *Opuntia cochenillifera*.



Fonte: O autor (2020)

O gênero *Opuntia cochenillifera* é caracterizado pela presença de células mucilaginosas entre o clorênquima (camada externa rica em clorofila) e o parênquima (camada interna responsável pelo armazenamento de água). Essas células têm como principal atributo a produção de mucilagem capaz de formar redes moleculares com alta capacidade de retenção de água.

As mucilagens são substâncias poliméricas complexas da natureza dos carboidratos, com uma estrutura alongada e ramificada, constituídas por l-arabinose, d-galactose, l-ramnose e d-xilose, e ácido galacturônico em proporções variadas. A estrutura da mucilagem é composta por duas frações distintas solúveis em água: pectina com propriedades gelificantes com Ca^{+2} e mucilagem sem propriedades gelificantes (GOYCOOLEA; CÁRDENAS, 2003).

Diferentes metodologias foram testadas para extração da mucilagem da *Opuntia cochenillifera* e aplicação como coagulante.

Um estudo conduzido por Miller *et al.* (2008) avaliou como diferentes modos de preparo e partes da *Opuntia cochenillifera* influenciam no tratamento da água. Os autores concluíram que em, aproximadamente, 80% das condições testadas foram verificadas presença de atividade coagulante – cladódio inteiro (base e topo), parte externa com e sem pele e parte inteira do cladódio *in natura*, além do cladódio desidratado seco a 80°C.

Quanto ao seu mecanismo de coagulação predominante, Miller *et al.* (2008) concluíram que ele atua pelo mecanismo de adsorção e formação de pontes. Os autores sustentam essa hipótese por exclusão de outros mecanismos: permanência do potencial zeta em patamares negativos após a coagulação, excluindo o mecanismo de neutralização de carga; o aumento da dosagem não foi seguido por um aumento da eficiência do tratamento, excluindo o mecanismo de varredura e; forças iônicas ocasionadas pelos íons que constituem a planta, não proporcionam a compressão da dupla camada.

Alguns estudos apresentam resultados promissores quanto à aplicação de coagulantes à base de *Opuntia cochenillifera* spp. para clarificação da água. Miller *et al.* (2008) atingiram remoções de turbidez de até 92% com dosagens de 20 mg.L⁻¹, em intervalos de pH entre 6,9 e 10,2.

Shilpa e Girish (2012) também alcançaram bons resultados quando realizaram ensaios de tratabilidade em água natural com remoção de até 89% da turbidez com dosagem de 30mg.L⁻¹.

3.2 Flocos

Após a adição do coagulante, bem como a sua mistura, flocos se formam rapidamente e crescem a uma taxa inicial que, entre diversos fatores, depende da concentração de partículas do meio, gradientes de mistura, eficiência das colisões e da ação do coagulante selecionado (JIAO et al., 2016; SELOMULYA et al., 2004).

Nesses flocos, além de substâncias orgânicas e inorgânicas, também são encontrados metais, sais diversos, plânctons e microrganismos oriundos da água bruta e dos produtos químicos selecionados para a coagulação (JARVIS; JEFFERSON; PARSONS, 2005; SHEN; MAA, 2016).

Entre os metais, o alumínio merece destaque por ser o composto mais utilizado como coagulante nas ETAs em função da sua eficiência e baixo custo, mas que em contrapartida apresenta potenciais ações tóxicas que interferem no tratamento, disposição e reutilização do lodo (MCCURDY; CARLSON; GREGORY, 2004).

Durante o crescimento, os flocos são formados por arranjos complexos de partículas sólidas, hidróxidos precipitados e água absorvida, culminando em uma estrutura geométrica irregular e complexa (TURCHIULI; FARGUES, 2004).

Quanto à estrutura e forma, estudos definem esses flocos como estruturas multi-ramificadas e porosas que não podem ser descritas pela geometria Euclidiana (CHAKRABORTI et al., 2003).

Turchiuli e Fagues (2004) e Zhao (2003) definem esses flocos como estruturas tridimensionais, irregulares, polidispersas e com diferentes propriedades físico-químicas. Tais características interferem na fluidez, compactação e interação com fluidos.

Em função dessa complexidade da sua natureza físico-química e estrutura, Zhao (2003) reforça a necessidade de estudos na área que ajudem a entender melhor o comportamento dos flocos, criando metodologias menos sujeitas a erros e más interpretações

Tamanho, densidade, geometria, sedimentabilidade, força do floco e dimensão fractal são algumas características dos flocos que interferem na seleção do mecanismo de coagulação adequados, eficiência das colisões e escolha da forma mais adequada para separação dos agregados (decantação, flotação e filtração), por exemplo (CHAKRABORTI; ATKINSON; VAN BENSCHOTEN, 2000; SELOMULYA et al., 2004).

A densidade efetiva dos flocos, por exemplo, que não leva em consideração a água intersticial, apresenta relação com o tamanho dos flocos. Em flocos pequenos, a tendência é uma diminuição da densidade enquanto a dimensão do floco aumenta. Esse é só um exemplo de como esses e outros parâmetros podem fornecer informações a respeito da interação entre partículas durante a coagulação e volume final do lodo (ZHAO, 2003).

3.2.1 Tratamento da água

Os desempenhos das unidades de coagulação e floculação, projetadas para desestabilizar e alterar a distribuição do tamanho das partículas coloidais, estão relacionados com o tamanho dos flocos. Dessa forma, mudanças na morfologia, tamanho e distribuição volumétrica dos flocos influenciam diretamente na eficiência do tratamento (OLIVEIRA et al., 2016).

Por exemplo, Swetland, Weber-Shirk e Lion (2014) observaram que durante a formação dos flocos, partículas menores não se agregam prontamente às partículas maiores como era de se esperar. Esse processo ocorre de forma lenta e pode ter relação entre eficiência das colisões e a diferente distribuição de tamanhos de partículas no meio.

Baixa performance da coagulação também pode resultar em flocos que não sedimentam prontamente em função desse baixo peso molecular. Ou por formarem flocos fracos, ou seja, mais susceptíveis à quebra a depender das condições de mistura (FABRIZI et al., 2010).

Entre os fatores que afetam a formação dos flocos durante a coagulação, o mecanismo predominante é considerado um dos principais (KIM; MOON; LEE, 2001; XIAO et al., 2008).

Estudos mostram que flocos formados pelo mecanismo de varredura, por apresentarem maior dimensão fractal, são maiores, mais compactos e, por isso, com melhores características de sedimentabilidade (LI et al., 2006; SELOMULYA et al., 2004; YU; GREGORY; CAMPOS, 2011).

Quando comparado ao mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, os flocos se mostraram mais resistentes, mas ainda assim mais fracos que flocos formados pelo mecanismo de adsorção e formação de pontes (LI et al., 2006; SELOMULYA et al., 2004; YU; GREGORY; CAMPOS, 2011).

Gregory (1997) concluiu que, sob um determinado campo de cisalhamento, a força agregada também pode ser avaliada examinando o tamanho máximo (ou limitante)

para o qual os flocos podem crescer. Seus resultados indicaram que, pelo mecanismo de varredura, os flocos formados pela coagulação utilizando sulfato de alumínio cresceram até um tamanho relativamente pequeno e o tempo de mistura rápida se mostrou limitante para essa evolução.

Quanto menor o tempo da mistura rápida, maiores as chances de flocos mais abertos e largos se formarem. Caso contrário, são formados agregados menores, mais compactos, de força limitada e que, apesar de mais densos, não são prontamente removidos pela sedimentação (OLIVEIRA et al., 2016).

Outro fator que influencia nas características dos flocos formados são os tipos de coagulantes escolhidos para o tratamento. Por exemplo, flocos maiores e mais ramificados são mais frequentes quando os coagulantes e/ou auxiliares de floculação aplicados são polímeros e não eletrólitos.

Até atingir um estado estacionário, os flocos estão em constante processo de formação, quebra e reagrupamento e a proporção com a qual esses eventos acontecem ao longo do tratamento são diferentes.

Sob essa perspectiva, estudos sobre a cinética da floculação afirmam que ela pode ser descrita pela combinação de dois eventos que ocorrem simultaneamente: agregação e quebra (OLIVEIRA et al., 2016).

Por exemplo, no início do tratamento, o agrupamento entre as partículas é mais expressiva que a quebra. Entretanto, à medida em que os flocos aumentam seu crescimento se torna restrito e a ocorrência de quebras irreversíveis pode interferir no objetivo do tratamento.

Oliveira *et al.* (2016) atribuem essa restrição a dois motivos principais: quebra dos flocos por forças destrutivas e; menor eficiência dos choques entre os flocos à medida em que eles crescem.

Esses fenômenos, por sua vez, são influenciados pelas condições de tratamento preestabelecidas que garantam o desenvolvimento e distribuição dos flocos até atingirem o platô.

Esse platô, ou estado estacionário, é atingido quando há um equilíbrio entre forças de agrupamento dos flocos e aquelas que perturbam o meio rompendo os flocos de baixa resistência. Ainda que inevitáveis, os índices de quebras devem ser evitados porque além de estabilizarem as partículas, demanda tempo para o que sistema atinja novamente seu estado estacionário (JIANG, 2015; OLIVEIRA et al., 2016).

Essa estabilização mencionada ocorre porque após a quebra, os flocos agora menores também sofrem erosão superficial. Esse desgaste não só altera suas características superficiais, como também interfere na interação entre as partículas e sua capacidade de se agregarem (MORUZZI et al., 2019; YU; GREGORY; CAMPOS, 2011).

Uma vez que a ruptura ocorre, os flocos podem crescer novamente assumindo suas características iniciais, mas na maior parte dos casos a quebra é irreversível e o reagrupamento das partículas, quando ocorre, é limitado (OLIVEIRA et al., 2016; VLIEGHE; LIN, 2017)

De acordo com Yu, Gregory e Campos (2011), para tratamento da água usando coagulante a base de alumínio e onde o mecanismo de varredura é predominante, uma pequena adição do coagulante durante a quebra dos flocos é capaz de reverter o processo e estimular o crescimento dos flocos novamente.

Outros estudos a respeito da quebra e reversibilidade do fenômeno foram feitos por Moruzzi e Silva (2018), Xiao *et al.* (2015), Yu, Gregory e Campos (2010) e Jarvis, Jefferson e Parsons (2005). A relação entre mecanismos de coagulação e diferentes tipos de coagulantes também foi objeto de estudo de McCurdy. Carlson e Gregory (2004).

Além da eficiência dos processos de coagulação e floculação, o tamanho e a distribuição dos flocos durante o tratamento também são importantes para as projeções das unidades de decantação e filtração, por exemplo (SELOMULYA et al., 2004). Ou seja, além de influenciar nos processos de tratamento, o estudo dos flocos também contribui para otimização das plantas de tratamento e redução de custos (SUN; WEBER-SHIRK; LION, 2016).

Na filtração, por exemplo, a depender das características dos flocos, eles podem passar direto pelo meio filtrante, sobrecarregar os filtros ou se destacar do meio (FABRIZI et al., 2010).

Se uma ETA opta pela filtração rápida, os flocos desempenham papel importante na eficiência dos processos uma vez que a performance do tratamento primário influencia na quantidade e características dos resíduos que precisam ser removidos (JIAO et al., 2016; XIAO et al., 2008).

O conhecimento da distribuição de tamanho de partículas pode contribuir para a escolha e otimização das tecnologias de tratamento e aprimoramento dos processos operacionais adotados, visto que muitos dos contaminantes encontrados em águas são partículas ou serão transformadas em tais antes de sua remoção final (BARROSO, 2007; MCCURDY; CARLSON; GREGORY, 2004).

3.2.2 *Produção de resíduos*

Em ETAs convencionais de ciclo completo, além da produção de água de consumo, há geração de resíduos sob a forma de lodos de decantadores e água de lavagem de filtros (ALF). Suas características dependem da qualidade da água bruta e das condições sob as quais se processa o tratamento selecionado (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Wang *et al.* (2017) citam três variáveis da coagulação que afetam as características físico-químicas dos resíduos gerados em ETAs: mecanismo de coagulação predominante, teor de matéria orgânica e quantidade de sólidos em suspensão na água bruta. Além dessas variáveis, diferentes coagulantes também produzem lodos com características diferentes.

Os decantadores são unidades das ETAs onde ocorre a remoção de partículas, finas, em suspensão e solução, que foram desestabilizadas e atingiram tamanho suficiente para decantação na etapa anterior, a coagulação (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A remoção do lodo depositado no fundo dos decantadores é realizada em decantadores convencionais com descarte em regime de batelada ou de alta taxa com descarte semicontínuo (BARROSO, 2002).

No Brasil, onde geralmente são utilizados decantadores convencionais, os lodos tendem a ser removidos em intervalos de tempo de cerca de seis meses, favorecendo o desenvolvimento de condições anaeróbias e a possível ressolubilização de metais presentes no fundo dos decantadores (BARROSO, 2002).

Os resíduos gerados por esse processo são compostos por uma combinação entre fase sólida e líquida, sendo esta última a maior parcela. Sua composição influencia no dimensionamento dos tanques de sedimentação, desaguamento e tratamento, viabilização do seu gerenciamento e possíveis impactos ambientais (BARROSO, 2002; SANTOS *et al.*, 2004)

O lodo, composto por flocos formados por diferentes sistemas de tratamento de água, podem ser classificados em diferentes categorias, sob aspectos físicos, químicos, entre outros (TURCHIULI; FARGUES, 2004).

Turchiuli e Fargues (2004) realizaram um estudo que relacionou as características de flocos formados pelo uso de coagulantes à base de alumínio e ferro e a capacidade de desaguamento do lodo.

A partir dos seus resultados, os autores observaram que os flocos de alumínio eram maiores e mais compactos que os férricos e, por isso, sedimentavam com mais facilidade.

O lodo formado pelo tratamento com sulfato de alumínio também forma lodo com 20% a mais de água de ligação, facilitando o processo de desaguamento e gestão do lodo.

Para água com maior quantidade de sólidos, o estudo de Turchiuli e Fargues (2004) também mostrou que seu tratamento leva à formação de flocos menores e com menos água de capilaridade. Quando comparado ao lodo formado pelo tratamento de água natural (menor quantidade de sólidos), o processo de desaguamento ocorreu com mais dificuldade.

Estudos das micro e macropropriedades do lodo, e como elas são influenciadas pelas características dos flocos, se mostram decisivos para pesquisas que busquem uma melhor compreensão dos processos de clarificação da água, auxiliando na tomada de decisões.

3.3 Metodologias para análise de flocos

Ainda que se fale sobre mecanismos de coagulação e floculação e como diferentes dosagens, pH, potencial zeta e outros fatores definem suas diferentes formas de atuação, esses mecanismos ainda não são completamente entendidos.

É normal que os estudos ainda avaliem a eficiência dos processos de coagulação e floculação em função da concentração de partículas no meio e/ou turbidez (LAPOINTE; BARBEAU, 2016).

Em função disso, surge a necessidade do monitoramento do processo para avaliar outros aspectos do tratamento, como a influência de aspectos qualitativos e quantitativos dos flocos influenciam na qualidade final da água clarificada.

Estudos que vêm abordando a caracterização dos flocos em massa, volume ou dimensão característica da partícula também tem gerado discussões interessantes a respeito das relações entre características dos flocos e eficiência do tratamento (VLIEGHE; LIN, 2017).

Outras abordagens também podem vêm sendo testadas, como análises da viscosidade, formato, textura, dimensão fractal, solidez, rugosidade, entre outros aspectos dos flocos (VLIEGHE; LIN, 2017).

Historicamente, modelos matemáticos são os mais usados para análise do desenvolvimento dos flocos e produção de sedimentos. Mesmo que estudos mostrem que partículas suspensas e flocos não podem ser descritos como esferas, grande parte desses modelos, que dependem do tamanho e forma das partículas que variam ao longo do

tempo, ainda assumem essas partículas como sendo esféricas (CHAKRABORTI et al., 2007).

Algumas técnicas foram desenvolvidas e estudadas para encontrar a distribuição de tamanho de flocos tanto em laboratórios como em campo. Um exemplo disso é o analisador de dispersão fotométrico que fornece o tamanho médio de uma partícula, mas que tem como limitação o fato de não fornecer dados a respeito de toda a distribuição de tamanho dos flocos (HOPKINS; DUCOSTE, 2003; SHEN; MAA, 2016).

O monitoramento dinâmico da formação de flocos foi descrito primeiramente por Gregory (1981). Para tal, o autor propôs a utilização de um analisador de dispersão fotométrica (*Photometric Dispersion Analyzer* – PDA) como técnica *offline* para análise das amostras. O aparelho é constituído por uma fonte de luz, um sensor e um equipamento de processamento de sinal que monitora a flutuação da turbidez em amostras previamente coletadas e preparadas.

Métodos destrutivos também vêm sendo utilizados para monitorar a formação de flocos durante a floculação, como por exemplo, o monitor óptico contínuo de floculação (PDA). Mas como o nome indica, tais métodos requerem manipulação da amostra que acaba danificando os flocos de natureza frágil (MORUZZI et al., 2019)

McCurdy, Carlson e Gregory (2004) aplicaram essa técnica na caracterização morfológica de flocos e análise do potencial de reagrupamento após a introdução de uma força cisalhante. Os autores constataram que, para o sulfato de alumínio, existem diferenças morfológicas (tamanho e dimensão fractal) entre o início e o fim da floculação.

Essa ideia foi reforçada pelo deslocamento do potencial zeta para uma região mais negativa entre esses dois estágios. Os resultados obtidos podem fornecer informações quanto às interações entre os flocos e o meio filtrante.

Yu, Gregory e Campos (2010) sugerem que para minimizar esses erros, é preciso controlar a velocidade durante a extração das amostras e do diâmetro dos equipamentos para realização dessas amostragens. Com essa técnica, os autores encontraram resultados interessantes sobre o desenvolvimento dos flocos durante a floculação.

Turchiuli e Fargues (2004) avaliaram a influência das propriedades de flocos de alumínio e férricos no desaguamento do lodo. A metodologia consistiu na utilização de um equipamento de difração a laser, *Malvern-Microsizer*, responsável por fazer a leitura dinâmica do tamanho dos flocos durante o tratamento de água prepara com adição de argila usando os coagulantes mencionados e copolímero aniônico para auxiliar na floculação.

Selecionando o mecanismo de varredura, os autores concluíram que, apesar de apresentarem estruturas semelhantes, os flocos férricos apresentaram estruturas mais abertas (indício de maior presença de água intersticial) e, por isso, apresentam maiores capacidades de desaguamento.

Os autores analisaram 300 imagens de flocos desde a coagulação até sedimentação e ainda que tenham obtidos bons resultados, destacaram que o manuseio das amostras levou à quebra dos flocos analisados.

Utilizando o mesmo instrumento, Jarvis, Jefferson e Parsons (2005) avaliaram a influência da matéria orgânica na estrutura dos flocos no seu crescimento e quebra e inferiram que à medida em que cresce a concentração de carbono orgânico no floco, seu tamanho, sedimentabilidade e grau de compactabilidade decrescem.

Jarvis *et al.* (2012) também avaliaram a formação e quebra de flocos férricos e de alumínio quando utilizados para o tratamento de água natural rica em MOD (12,9 mg/L) e de baixa turbidez (3,5 UNT). Ainda que fosse uma metodologia que exigisse o manuseio da amostra, os autores encontraram maiores dimensões para os flocos férricos que, por isso, também podem ser considerados mais resistentes à quebra do que os flocos de alumínio.

Li *et al.* (2006) avaliaram alterações morfológicas de flocos submetidos a três mecanismos de coagulação distintos, concluindo que baixos gradientes de velocidade associados ao mecanismo de varredura resultam em flocos maiores e de estruturas mais abertas, aumentando a eficiência do processo de separação sólido/líquido.

Relacionar tamanho do floco com sua estrutura também pode ser uma alternativa para avaliação da força dos flocos. Por serem características mais fáceis de serem quantificadas, metodologias que utilizam dispersão da luz e/ou análise de imagens estão disponíveis para estudos (SERRA; CASAMITJANA, 1998).

Além disso, a natureza química das partículas de coagulação também é importante, pois influencia as interações e a força dos anexos resultantes entre as partículas e, portanto, a força geral de agregação.

Portanto, seria benéfico se na prática, uma relação geral entre o tamanho/estrutura do floco e as condições de floculação pudesse ser esclarecida, pois pode servir como uma diretriz ou preditivo das propriedades do floco de um processo específico (SELOMULYA *et al.*, 2004).

Quando avaliada a estrutura dos flocos, por exemplo, é possível obter uma indicação do grau de compactação do agregado. Com a força geral dos flocos dependendo

tanto da força das ligações entre as partículas primárias quanto do número de ligações, uma maior compactação representa um maior número de contatos entre partículas por unidade transversal e, por consequência, flocos mais resistentes (SELOMULYA et al., 2004).

3.3.1 Análises *in situ*

Por serem formados por uma considerável parcela de água, flocos são estruturas frágeis que podem se romper mediante o uso de bombas e dispositivos de agitação, por exemplo (TURCHIULI; FARGUES, 2004).

Em função dessas limitações, recomenda-se a aplicação de técnicas *in situ* para análise dos flocos formados pelas coagulação e floculação (CHAKRABORTI; ATKINSON; VAN BENSCHOTEN, 2000).

Enquanto técnicas convencionais de caracterização morfológica de flocos, tais como a espectrofotometria, tubos de Owen e a aquisição de imagens sob microscopia de bancada (processos *offline*) necessitam de coleta, transporte e preparo de amostras, a técnica da microscopia *in situ* desenvolvida por Suhr *et al.* (1991) possibilita a obtenção de imagens microscópicas diretamente do meio líquido sob análise sem perturbá-lo (BELINI et al., 2013; WIEDEMANN et al., 2011; SUHR et al., 1995).

A necessidade do monitoramento *in situ* para avaliação da distribuição do tamanho e forma de partículas em um sistema, não se restringe ao tratamento de água, mas também se aplica a processos industriais, químicos e/ou biológicos (BELINI et al., 2020; CHAKRABORTI; ATKINSON; VAN BENSCHOTEN, 2000).

Apesar de ser uma abordagem incipiente no estudos de tratamento de água, o avanço tecnológico no tratamento de dados atrelado ao uso de técnicas *in situ* permitiu um avanço no monitoramento e avaliação das características de partículas e aglomerados em diversos campos de estudo do saneamento (MACIVER; PAWLIK, 2017).

Análises *in situ* em estudos relacionados a saneamento incluem estudos como avaliação da taxa de formação de lodos em reatores (CHAKRABORTI et al., 2003), monitoramento da floculação em sistemas naturais e medições *in situ* em ambientes naturais (SHEN; MAA, 2016), quebra de flocos em soluções suspensas (PENG; WILLIAMS, 1994) e caracterização de flocos de alumínio (CHAKRABORTI; ATKINSON; VAN BENSCHOTEN, 2000).

Shen e Maa (2016) validaram o uso de métodos não invasivos usando um conjunto de câmera e lentes para medição da distribuição do tamanho de partículas em suspensões de caulinita para diferentes taxas de cisalhamento, concentrações de sedimentos em suspensão, salinidades e uma matéria orgânica selecionada, goma de guar. Mas ainda assim, o método apresenta algumas limitações, como necessidade de boa homogeneidade da suspensão, padronização de condições hidrodinâmicas, temperatura da água e posição do ponto focal (SHEN; MAA, 2016). Por isso, sua aplicação é restrita e recomendada para estudos em escala laboratorial, mas não para estudo do processo de floculação em meio natural, por exemplo (LISS et al., 2004).

Chakraborti, Attkinson e Van Benschoten (2000) avaliaram como os mecanismos de coagulação produzem flocos com características diferentes (forma, tamanho, dimensão fractal e sedimentabilidade). Com uma câmera digital, um emissor de luz estroboscópica e um sistema de aquisição e análise de imagens, os autores foram capazes de processar os dados adquiridos avaliando aspectos como: dimensão fractal, razão entre maior e menor eixo, distribuição do tamanho das partículas e velocidade de sedimentação. Os resultados do trabalho permitiram explicar o porquê de o mecanismo de varredura produzir flocos com melhor sedimentabilidade quando comparados ao mecanismo de neutralização de carga. O primeiro se mostrou capaz de produzir flocos mais longos, irregulares e permeáveis (CHAKRABORTI; ATKINSON; VAN BENSCHOTEN, 2000).

Em outro estudo, Chakraborti *et al.* (2003), utilizaram a metodologia invasiva utilizada por Chakraborti, Attkinson e Van Benschoten (2000) para avaliar como diferentes condições de mistura e dosagem de coagulante influenciam no tamanho e geometria de diferentes partículas durante o tratamento da água utilizando coagulante à base de alumínio. A metodologia se mostrou eficaz e os autores concluíram que o aumento da dose tem relação direta com tamanho dos flocos. Enquanto que para menores valores de mistura, o tamanho do floco é inversamente proporcional.

Chakraborti *et al.* (2007) também avaliaram a relação entre densidade e porosidade de flocos. Utilizando água natural (22 UNT) como matriz de estudo e sulfato de alumínio como coagulante, por essa técnica os autores analisaram 58 agregados por meio de imagens capturadas ao fim da floculação. Analisando o maior eixo, por se tratarem de objetos com formatos irregulares, os diâmetros variaram entre 18 e 333 μm para um valor médio igual a 118 μm . Por meio da técnica *in situ*, os autores concluíram que, no floco, a distribuição de massa é irregular, além da forma, e depende diretamente da distribuição de partículas primárias. Quanto mais alongado for esse floco, menor sua

densidade em função da menor quantidade de sólidos e maior quantidade de água quando comparado a flocos compactos.

Silva (2016) estudou a morfologia e a força de resistência de flocos coagulados iluminando uma faixa da água de estudo por um plano de luz LASER, enquanto um fotodetector registrava e processava os dados ao longo da floculação. O autor constatou que, para partículas maiores que 0,76 mm, o coeficiente de força do floco é inversamente proporcional ao gradiente de floculação. Além disso, quando confrontada a relação entre força do floco e dimensão fractal, sua análise concluiu que flocos abertos apresentam força de ligação maior que os de forma circular, sendo assim, há um aumento de eficiência no processo de remoção de sólidos pela coagulação/floculação.

Oliveira *et al.* (2016) estudou os efeitos da estrutura fractal e distribuição de tamanho dos flocos na remoção de matéria particulada da água preparada em laboratório com caulinita selecionando o sulfato de alumínio como coagulante. Utilizando um sistema de captura de imagem não invasivo, os autores classificaram ao fim da floculação mais de 712.511 flocos para diferentes gradientes e tempos de floculação. Com 19 classes de dimensões de flocos que variaram entre 1 e 2375 um, os autores concluíram que existe uma relação mais forte entre o gradiente de mistura e o tamanho do floco do que com o tempo por acreditar-se que o sistema atinge estabilidade rapidamente enquanto a variação da força da mistura proporciona mudanças mais expressivas na distribuição de partículas no meio.

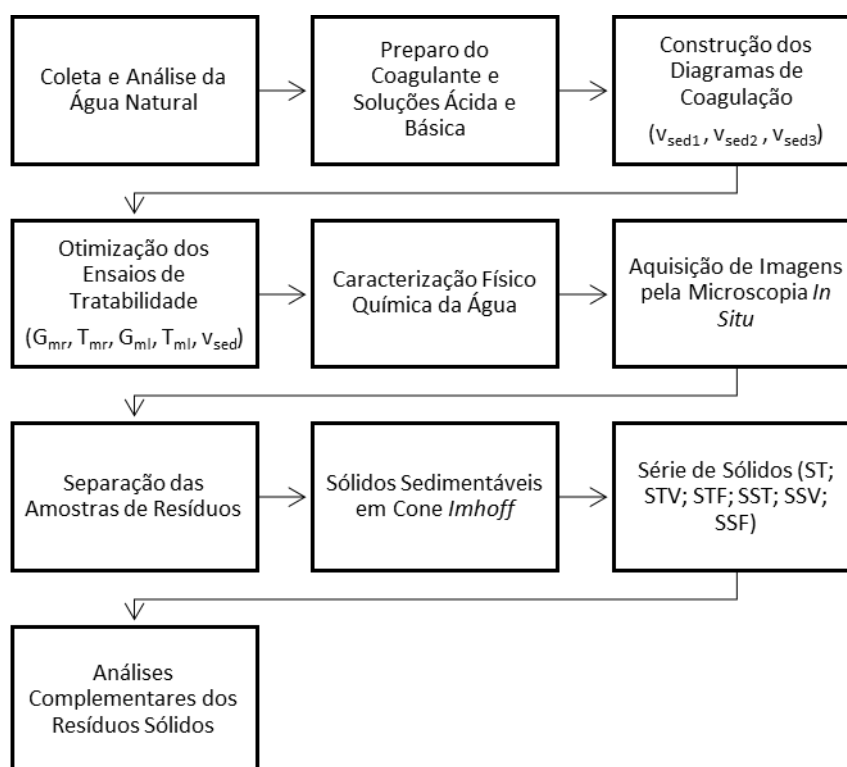
Maclver e Pawlik (2017) investigaram a aplicação de análises *in situ* como método descritivo da interface sedimento-sobrenadante quando esta não está disponível ao operador, como em reatores fechados ou processos contínuos. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que essa abordagem permite a obtenção da taxa de formação de sólidos e volume final do lodo em escalas de bancada ou real.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo, em escala experimental, foi realizado no Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas – LATAR da escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – EESC/USP.

A Figura 3 apresenta o esquema do procedimento experimental realizado para a água natural. O mesmo procedimento foi feito para cada um dos quatro coagulantes (sulfato de alumínio, sulfato férrico, cloreto férrico e *Opuntia cochenillifera*).

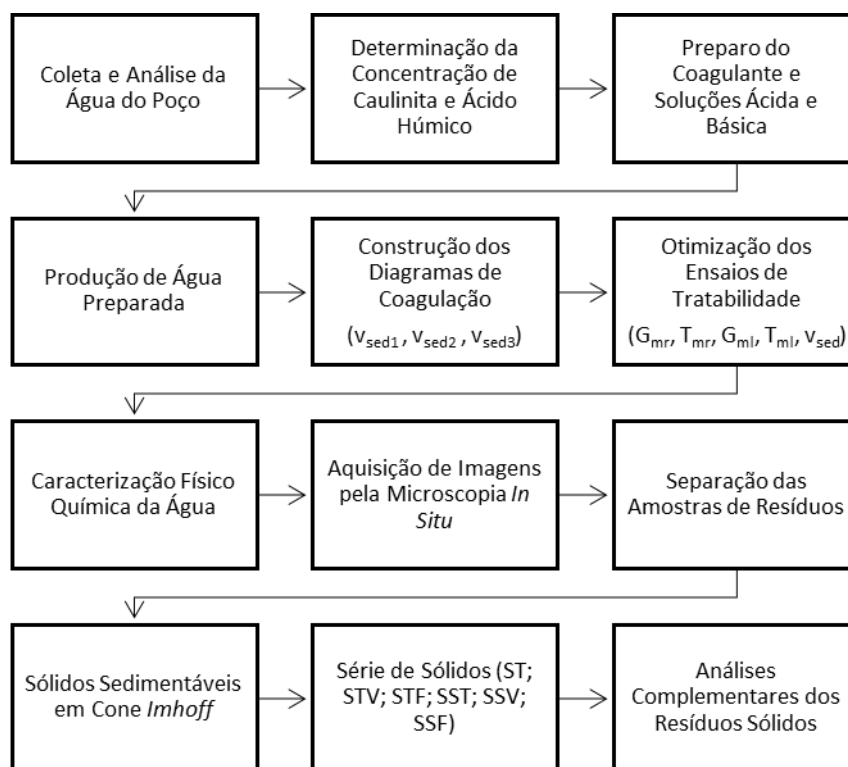
Figura 3 - Fluxograma do procedimento experimental (água natural).



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

A Figura 4 apresenta o esquema do procedimento experimental realizado para a água preparada. Assim como para a matriz anterior, o mesmo procedimento foi feito para cada um dos quatro coagulantes.

Figura 4 - Fluxograma do procedimento experimental (água preparada).



Fonte: Elaborado pelo autor (2020)

As análises e testes realizados nas etapas experimentais serão detalhadas a seguir.

4.1 Preparo e análise das matrizes de estudo

Os ensaios de tratabilidade realizados nesse estudo foram feitos utilizando duas matrizes distintas, água preparada e natural.

A cada ensaio de tratabilidade com um novo coagulante, foram utilizados reservatórios de 500 e 200 litros para armazenamento e homogeneização da água, respectivamente.

Os reservatórios foram desinfetados com hipoclorito de sódio antes da realização dos ensaios e protegidos de agentes externos por uma tampa.

A caracterização físico química de ambas as águas foi feita em função dos seguintes parâmetros: temperatura, pH, turbidez, cor aparente, cor verdadeira, alcalinidade parcial, alcalinidade total, carbono orgânico dissolvido (COD), condutividade elétrica e potencial zeta. As metodologias do APHA, AWWA e WEF (2012) foram utilizadas nessas caracterizações.

4.1.1 Água Natural

A água natural foi proveniente do córrego Monjolinho, situado no município de São Carlos/SP.

Antes da coleta para os ensaios no jarreste, a água era homogeneizada a fim de evitar a deposição de sólidos e garantir suas características naturais.

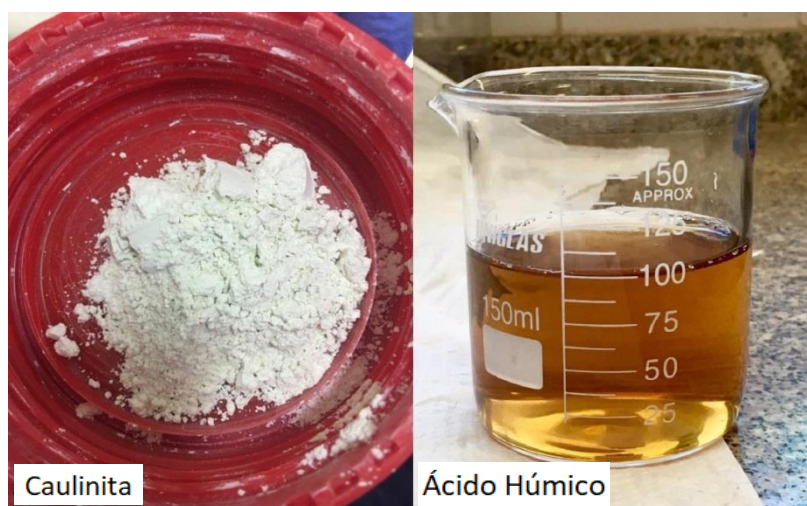
O volume coletado para cada ensaio de tratabilidade foi feito uma única vez e armazenado durante o período máximo de 15 dias, ou tempo suficiente para a realização dos ensaios com cada coagulante.

4.1.2 Água Preparada

A partir da água do poço do Campus 1 da Universidade São Paulo, São Carlos, foi preparada água que simulasse mananciais com cor e elevada turbidez.

A produção dessa água com turbidez de 100UNT e cor verdadeira de $30\pm$ uH foi feita utilizando caulinita (Sigma Aldrich®) e ácido húmico (Sigma Aldrich®), respectivamente (Figura 5).

Figura 5 – Caulinita e Ácido Húmico usados para produção da água preparada.



Fonte: O autor (2020)

4.1.2.1 *Determinação da concentração de caulinita*

Com o intuito de conferir maior turbidez à água, foram realizados ensaios que determinassem a relação massa de caulinita por volume de água do poço suficiente para atingir, aproximadamente, a turbidez de 100 UNT.

Primeiro foram pesadas diferentes massas de caulinita em balança analítica para posterior adição aos jarros de 2L que compõem o aparelho de jarteste. Em triplicata, foram avaliadas seis concentrações distintas (0,18; 0,20; 0,22; 0,24; 0,26 e 0,28 g.L⁻¹).

Em seguida, as soluções foram adicionadas aos jarros e mantidas sob agitação de 335 s⁻¹ durante 30 minutos. Após o fim do tempo de mistura, as amostras foram coletadas e avaliou-se o valor de turbidez atingido.

4.1.2.2 *Determinação da concentração de ácido húmico*

Assim como a caulinita, diferentes relações de ácido húmico por volume de água do poço foram testadas para se obter a cor verdadeira desejada (30± uH).

Primeiro, preparou-se uma solução concentrada de ácido húmico de 1.0 g.L⁻¹. Em seguida, foram feitas diluições sucessivas dessa solução até se obter a cor verdadeira pré-definida. Os ensaios também foram realizados em triplicata.

4.1.2.3 *Preparo da água de estudo mediante homogeneização em agitador mecânico*

Essa etapa foi necessária em função da pequena quantidade de água utilizada para a determinação das concentrações de caulinita e ácido húmico nos ensaios com jarteste.

A homogeneização era feita antes da realização dos ensaios de tratabilidade utilizando um misturador mecânico (Figura 6) com o intuito de equalizar a caulinita e o ácido húmico adicionados à água.

Figura 6- Misturador mecânico usado para homogeneização da água em bombona de 200 litros.



Fonte: O autor (2020)

Em função das diferenças entre os equipamentos, a comparação entre a homogeneização no jarteste e no misturador mecânico foi feita a partir da Equação 1.

$$Gr^2 = \frac{K_{tb} \cdot \mu \cdot V}{\rho_a \cdot Nr^3 \cdot D_{tb}^5} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde G_r representa o gradiente de velocidade (s^{-1}); K_{tb} o coeficiente que é função do tipo de hélice e do número de Reynolds; μ a viscosidade absoluta ($Ns \cdot m^{-2}$); V o volume (m^3); ρ_a a massa específica ($kg \cdot m^{-3}$); N_r a rotação do rotor (rps) e; D_{tb} o diâmetro do rotor (m).

A partir do gradiente de velocidade calculado e com nova rotação do misturado programada, a solução era mantida em agitação por 30 minutos com a água antes do seu uso.

Ao fim do tempo de mistura, simulando os ensaios feitos em jarteste, eram lidos os valores de turbidez e cor verdadeira para validação dos valores encontrados anteriormente e dar continuidade aos ensaios de tratabilidade

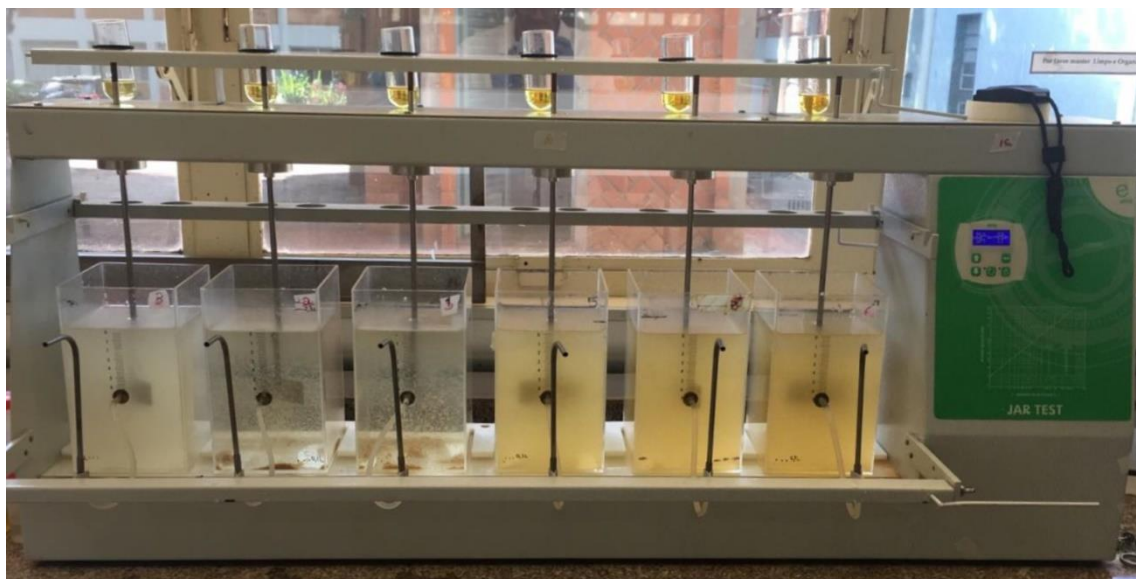
De forma similar à matriz anterior, foram adotados os mesmos cuidados em relação ao tempo de coleta e armazenamento da água preparada.

4.2 Ensaios de tratabilidade

Os ensaios de tratabilidade foram feitos conforme metodologia proposta por Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011).

Para construção dos diagramas de coagulação, foi utilizado o equipamento jarteste. O aparelho, como mostra a Figura 7, é responsável por simular, em escala de bancada, os processos e operações de coagulação, floculação e sedimentação.

Figura 7 - Equipamento jarteste usado nos ensaios de tratabilidade.



Fonte: O autor (2020)

Para os diversos ensaios realizados, utilizando diferentes coagulantes (químicos e natural), as correções do pH foram feitas utilizando hidróxido de sódio (0,1N) como alcalinizante e ácido sulfúrico (0,1N) como acidificante.

Os ensaios no equipamento jarteste foram feitos, na sequência, de acordo com os seguintes procedimentos:

- Homogeneização da água nos reservatórios antes de coletá-la para realização dos ensaios;
- Leitura do pH, turbidez e cor aparente da água bruta;
- Controle da temperatura com auxílio do ebulidor para manutenção da temperatura em $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$.
- Preenchimento dos jarros do jarteste (2L) com auxílio de balão volumétrico de mesmo volume;
- Homogeneização da água a 80 s^{-1} durante 30 segundos;

- Com auxílio de pipetas, adição das concentrações preestabelecidas de coagulante nas cubetas do equipamento (para o coagulante natural, a adição foi feita diretamente nos jarros na forma de pó);
- Para os testes com variação do pH, era feita a adição do acidificante /alcalinizante seguida da leitura do novo pH do meio;
- Após ajuste da rotação do equipamento para a mistura rápida (G_{mr}), os seis volumes de coagulante nas cubetas eram adicionados, simultaneamente, aos jarros;
- Ajuste da rotação do equipamento para o gradiente de velocidade de floculação (G_f) após o tempo de mistura rápida (T_{mr});
- Decorrido o tempo de floculação (T_f), o equipamento era desligado para dar início à sedimentação;
- Coleta das amostras de acordo com as velocidades de sedimentação preestabelecidas, sempre fazendo o descarte de água (3 a 5s) antes de dar início à coleta e;
- Leitura do pH, turbidez e cor aparente da água clarificada.

4.2.1 Coagulantes

Nesse estudo foram avaliados quatro coagulantes distintos, sendo três químicos e um natural.

Os coagulantes químicos selecionados foram o sulfato de alumínio, sulfato férrico e cloreto férrico adquiridos pela Sigma Aldrich® (Anexos A, B e C). Sendo esses os mais utilizados pelas ETAs, com maior destaque para o sulfato de alumínio.

O coagulante natural avaliado foi extraído da *Opuntia cochenillifera*.

4.2.1.1 Preparação dos coagulantes químicos

Em função da alta concentração dos produtos químicos, optou-se por preparar soluções concentradas dos mesmos.

Então, para cada coagulante, era preparada uma solução com concentração igual a 20 g.L⁻¹. A partir dela, eram testadas diferentes concentrações sob diferentes pH para construção dos diagramas de coagulação.

4.2.1.2 Preparação dos coagulantes naturais

O coagulante natural extraído da *Opuntia cochenillifera*, coletado no município de São Carlos/SP, foi testado em pó e seu preparo será detalhado a seguir.

Primeiro, era feita a retirada dos cladódios e espinhos dos cactos para, em seguida, lavá-los em água corrente e cortá-los em pedaços de $1 \pm$ cm.

Em seguida, com base na metodologia proposta por Miller *et al.* (2008) e Shilpa *et al.* (2012), era feito o preparo do pó da *Opuntia cochenillifera*. Nesta etapa, $0,5 \pm$ kg de cladódios recém-preparados eram colocados em estufa a 60°C durante 24 horas.

Passado esse tempo, o material seco era triturado em um processador de alimentos para depois ser peneirado em peneira com abertura de $300 \mu\text{m}$. O material retido era novamente triturado e peneirado.

As etapas descritas acima são apresentadas na Figura 8.

Figura 8 - Procedimentos para a preparação do coagulante natural.



Fonte: O autor (2020)

Legenda: a) Espécie de *Opuntia cochenillifera* ; b) Retirada dos cladódios e espinhos; c) Cacto cortado em pedaços; d) Estufa; e) *O. cochenillifera* após 24 horas na estufa a 60°C e; f) *O. cochenillifera* em pó após peneiramento (peneira de $300 \mu\text{m}$).

O pó resultante foi testado como coagulante natural com dosagens entre 10 e 60 mg.L^{-1} . Para evitar a perda das suas propriedades, o pó era armazenado por um período máximo de 15 dias, embalado à vácuo e protegido da iluminação.

Sólidos totais e voláteis foram quantificados para estimar a quantidade de *O. cochenillifera* efetivamente dosados nos ensaios de tratabilidade.

4.2.2 Diagrama de coagulação

Para construção dos diagramas de coagulação (dosagem de coagulante x pH de coagulação) os parâmetros de coagulação, floculação e sedimentação para construção dos diagramas de coagulação foram pré-fixados.

Com base na literatura e em ensaios preliminares, foram escolhidos os parâmetros iniciais de mistura para cada tipo de coagulante, químicos e natural. São esses os parâmetros: gradiente de mistura rápida e mistura lenta; tempo de mistura rápida e mistura lenta e; velocidade de sedimentação.

Os coagulantes químicos foram os primeiros a serem testados (sulfato de alumínio, sulfato férrico e cloreto férrico). Para esses, os parâmetros foram fixados conforme os resultados reportados por Pavanelli (2001), Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011) e são apresentados pela Tabela 1.

Em seguida, foram conduzidos os ensaios de tratabilidade com o coagulante natural extraído da *Opuntia cochenillifera*. Os parâmetros de mistura (rápida e lenta) e sedimentação foram considerados a partir de resultados obtidos por Miller *et al.* (2008) e Shilpa *et al.* (2012) e também são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores fixados para ensaios de tratabilidade.

Parâmetro	Unidade	Coagulante Químico	Coagulante Natural
		Valor	Valor
Gradiente de velocidade na mistura rápida (G_{mr})	s^{-1}	1000	250
Tempo de mistura rápida (T_{mr})	s	10	60
Gradiente de velocidade na floculação (G_f)	s^{-1}	20	25
Tempo de floculação (T_f)	min	30	20
Velocidade de sedimentação (V_s)	$cm.min^{-1}$	1,5	0,25

Os diagramas de coagulação foram construídos com auxílio do *software Excel*[®], analisando valores remanescentes de cor e turbidez, além de suas remoções, para definição das condições ótimas de coagulação (dosagem e pH de coagulação).

4.2.3 Otimização dos ensaios de tratabilidade

Após definição da dosagem e pH de coagulação foram realizados ensaios para otimização das condições de mistura.

Para cada coagulante, e nessa ordem, foram avaliados os melhores: gradientes de mistura rápida, tempos de mistura rápida, gradientes de floculação, tempos de floculação e velocidades de sedimentação.

Assim como na construção do diagrama de coagulação, os valores entre esses parâmetros também variaram entre coagulantes químicos e natural (Tabela 2).

Tabela 2 – Valores fixados para ensaios de otimização.

Parâmetro	Unidade	Coagulante Químico	Coagulante Natural
		Valores	Valores
Gradiente de velocidade na mistura rápida (G_{mr})	s^{-1}	1020; 1000; 900; 800; 580	200; 250; 335; 380; 430
Tempo de mistura rápida (T_{mr})	s	10; 15; 20; 30; 60	20; 30; 40; 50; 60
Gradiente de velocidade na floculação (G_f)	s^{-1}	15; 20; 25; 30; 35	20; 25; 30; 35; 40
Tempo de floculação (T_f)	min	25; 30; 35; 40; 45	10; 20; 30; 40; 45
Velocidade de sedimentação (V_s)	$cm.min^{-1}$	3,0; 2,5; 2,0; 1,5; 1,0	2,0; 1,5; 1,0; 0,5; 0,25

Nessa etapa, os parâmetros também foram selecionados em função do menor valor de turbidez remanescente.

4.2.4 Caracterização da água clarificada

Com a definição da dosagem de coagulante, pH de coagulação e condições de mistura, foram conduzidos ensaios para caracterização físico-química da água clarificada.

Em triplicata, foram avaliados: pH, potencial zeta, alcalinidade total, parcial, COD, condutividade elétrica, cor aparente e verdadeira, turbidez e temperatura.

As metodologias do APHA, AWWA e WEF (2012) foram utilizadas para a caracterização da água.

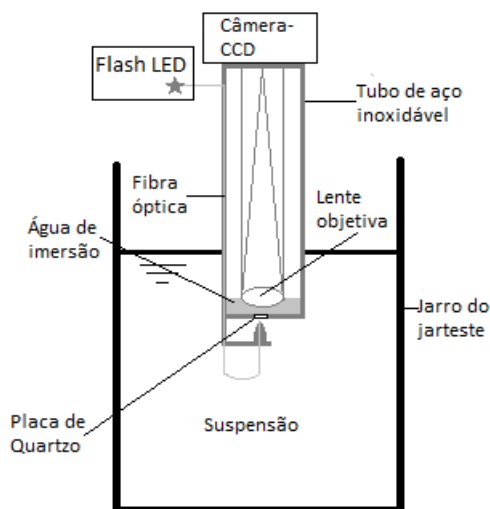
4.3 Aquisição de imagens pela microscopia *in situ*

Para essa pesquisa, foi adotada a técnica da microscopia *in situ* desenvolvida na Mannheim University of Applied Sciences, Mannheim, Alemanha (Suhr et al., 1995;

Wiedemann et al., 2011). O instrumento decorre de uma parceria de pesquisa com o Prof. Dr. Valdinei Luís Belini, do Departamento de Engenharia Elétrica (DEE), UFSCar, São Carlos - SP, precursor na utilização e aprimoramento da técnica da microscopia *in situ* no contexto da fermentação da cana-de-açúcar (Belini et al., 2017; Belini et al., 2020).

Especificamente, o instrumento utilizado nessa pesquisa compreende um microscópio *in situ* de alta resolução ($\sim 1,6 \mu\text{m}$) composto por uma fonte de iluminação estroboscópica, lente objetiva e câmera digital (Figura 9).

Figura 9 – Esquema do microscópio *in situ* instalado no jarro de teste.



Uma das vantagens desse método é a possibilidade de aquisição das imagens diretamente no jarro ao fim da mistura rápida com o microscópio previamente posicionado a poucos centímetros abaixo da lâmina d'água do jarro com 2 litros de volume (Figura 10).

Figura 10 – Arranjo experimental para aquisição de imagens por meio da microscopia *in situ*.



Legenda: (A) vista frontal do ensaio; (B) vista lateral do ensaio

Fonte: O autor (2020)

A partir de uma fonte de luz externa, iluminação pulsada é produzida e guiada para dentro da suspensão através de uma fibra ótica cuja extremidade é posicionada em frente de uma janela de quartzo que separa a suspensão da lente objetiva (Figura 9).

A separação física entre a lente objetiva e a fibra ótica define um volume virtual no qual a suspensão percorreu a velocidades diferentes, dependendo das condições de cada sistema analisado.

Devido a iluminação pulsada, imagens dos objetos que passavam pelo volume virtual eram registradas pela câmera digital para, posteriormente, serem processadas e analisadas por um algoritmo computacional desenvolvido em MATLAB pelo Prof. Dr. Valdinei Luís Belini.

Os experimentos foram conduzidos em *Jartests* instrumentados com o microscópio *in situ* previamente posicionado abaixo da lâmina d'água do jarro (Figura 10).

O ganho e o tempo de exposição da câmera, bem como a largura do pulso de iluminação, foram definidos experimentalmente de acordo com o meio e o coagulante bom base em inspeções visuais das imagens capturadas. O fator de ampliação óptica foi fixo e igual a $\times 100$ para todos os sistemas analisados.

As especificações da câmera utilizada são: A102f, Basler, Ahrensburg, Germany, $1,392 \times 1,040$ pixels, $6,6 \times 8,8$ mm², pixel size $6,45 \times 6,45$ μm², bitmap, 8 bits.

Pelo uso de uma lente objetiva de $\times 10$ e abertura numérica igual a 0,25, estima-se que, combinada com a área do sensor da câmera, a área do campo visual seja aproximadamente igual a $0,66 \times 0,88 \text{ mm}^2$.

A taxa de captura de imagens foi igual a três imagens por segundo.

4.4 **Análise dos resíduos gerados em ensaios de jarteste**

4.4.1 *Separação das amostras de resíduos*

Após a realização dos ensaios de tratabilidade com os parâmetros otimizados, foi preciso separar o resíduo sedimentado da água sobrenadante nos jarros para sua análise.

Para tal, utilizou-se como procedimento o sifonamento. Primeiro foi feito a inserção de uma das extremidades de uma mangueira flexível ao jarro até uma marcação predefinida de 100 mL. Durante esse processo, procurou-se evitar perturbação do meio e nova suspensão dos sólidos depositados no fundo.

Depois da introdução da mangueira, uma seringa plástica, conectada à extremidade livre da mangueira, foi usada para dar início ao sifonamento com retirada de, aproximadamente, 900 mL de água sobrenadante ao resíduo. O volume foi previamente marcado nos jarros do equipamento utilizando balões volumétricos.

Os resíduos sedimentados no jarro, homogeneizados por movimentos manuais e circulares, foram vertidos para um recipiente com 10 litros de capacidade. Como era necessário, aproximadamente, 4 litros de resíduos para análise, foram realizados múltiplos ensaios em jarteste até obtenção do volume desejado.

Esses procedimentos se repetiram para cada matriz e coagulante estudados nessa pesquisa.

4.4.2 *Sólidos sedimentáveis em cone Imhoff*

Para a análise em cone *Imhoff*, foram reunidas amostras de sólidos sedimentáveis geradas pelo equipamento jarteste. A fim de realizar o ensaio em triplicata, foram separados 3 litros da amostra armazenada.

A partir desse volume, foram transferidos 1L de amostra para cada um dos cones *Imhoff* e, assim, dar início à sedimentação durante uma hora. Com o auxílio de um cronômetro, foram anotados os volumes sedimentados nos primeiros 35 minutos. Depois

desse tempo, foram anotados os volumes sedimentados a cada 5 minutos até completar uma hora.

Após esse intervalo, os cones foram submetidos a suaves rotações nos sentidos horário e anti-horário. Era importante que essas rotações não ressuspendessem o material sedimentado, mas que só desprendam os sólidos aderidos às paredes do cone.

Com o objetivo de simular a compactação dos sedimentos em decantadores reais de alta taxa, os cones permaneceram em repouso por 24 horas realizando algumas anotações de volume de sólidos sedimentados em intervalos de uma hora ao longo do dia.

4.4.3 *Série de sólidos*

4.4.3.1 *Sólidos totais*

Os sólidos totais, fixos e voláteis foram quantificados de acordo com os procedimentos indicados pelo método 2540 B, C, D e E em APHA, AWWA, WEF (2012).

4.4.3.2 *Sólidos suspensos totais*

A quantificação dos sólidos suspenso totais, fixos e voláteis foi feita de acordo com os procedimentos indicados pelo método 2540 B, C, D e E em APHA, AWWA, WEF (2012).

4.4.4 *Análises complementares*

Além da análise de sólidos sedimentáveis e série de sólidos, foram realizadas análises complementares para caracterização dos resíduos gerados.

Em triplicata, foram avaliados: pH e DQO. As metodologias do APHA, AWWA e WEF (2012) foram utilizadas nessas análises.

4.5 **Análise estatística da eficiência dos coagulantes**

As eficiências de cada coagulante, na remoção de turbidez e cor verdadeira da água natural e água preparada, foram analisadas estatisticamente com auxílio do *software* Statistica (versão 10).

Para verificação da existência de diferenças entre as eficiências, com nível de significância de 5%, foi utilizado o Teste de Tukey pelo quadro da ANOVA. Com base

nos resultados das análises estatísticas, foi analisada a diferença das eficiências dos diferentes coagulantes nas diferentes águas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Preparo e análise das matrizes de estudo

Esse tópico apresenta a caracterização físico-química das matrizes de estudo (água natural e preparada), bem como os resultados da sequência de ensaios necessários para determinar a concentração de caulinita, ácido húmico e condições de mistura para obter água preparada com parâmetros de cor e turbidez pré-estabelecidos.

5.1.1 Água natural

Para os ensaios com água natural, volumes de 2000 litros foram separados antes da realização dos ensaios com cada um dos quatro coagulantes para garantir a consistência das características da água. Sendo assim, a Tabela 3 apresenta, para os parâmetros físico-químicos selecionados, as características da água do Córrego Monjolinho.

Tabela 3- Caracterização físico-química da água do Córrego Monjolinho antes de cada ensaio com os coagulantes selecionados

Parâmetro	Sulfato de Alumínio (M ± DP)	Sulfato Férrico (M ± DP)	Cloreto Férrico (M ± DP)	<i>Opuntia cochenillifera</i> (M ± DP)
pH	6,70 ± 0,03	6,74 ± 0,11	7,21 ± 0,06	6,96 ± 0,02
Temperatura (°C)	15	17	16	18
Turbidez (UNT)	10,54 ± 0,45	11,12 ± 3,01	11,90 ± 0,44	21,03 ± 1,68
Cor aparente (uH)	45,9 ± 0,2	35,9 ± 3,5	32,1 ± 4,8	57,5 ± 0,9
Cor verdadeira (uH)	16,9 ± 1,0	6,2 ± 1,4	9,0 ± 1,1	14,7 ± 0,8
Condutividade elétrica (µScm ⁻¹)	48,40 ± 0,12	41,44 ± 0,52	40,23 ± 0,65	48,86 ± 0,15
Alcalinidade parcial (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	11,32 ± 0,41	11,23 ± 0,80	10,42 ± 0,71	10,42 ± 0,46
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	18,27 ± 0,31	16,66 ± 0,41	15,68 ± 0,82	16,93 ± 0,56
Potencial zeta (mV)	-19,37 ± 1,04	-19,73 ± 1,45	-19,73 ± 1,10	-21,13 ± 0,93
COD (mgCL ⁻¹)	2,47 ± 0,57	2,00 ± 0,08	1,46 ± 0,56	2,82 ± 0,21

M é a média e DP representa o desvio padrão.

De forma geral, não houve mudança expressiva na qualidade da matriz durante a realização dos ensaios de tratabilidade. Com exceção dos ensaios com coagulante natural que apresentou um aumento de, aproximadamente 54% para turbidez e 56% para cor aparente, em relação ao valor médio dos mesmos parâmetros para os coagulantes químicos.

Entre os meses de julho e agosto foram realizados os ensaios com os coagulantes químico e para esses meses o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) registrou uma precipitação total igual de 5,65 mm. No mês de setembro, quando foram realizados os ensaios com a *Opuntia cochenillifera* spp., a precipitação total registrada foi de 42,1 mm. Com o aumento das chuvas, aumenta-se também o carreamento de partículas sólidas suspensas, justificando o aumento de quase 100% da turbidez da água.

5.1.2 Água preparada

A Tabela 4 apresenta características físico-químicas utilizadas para caracterização prévia da água do poço do Campus 1 da Universidade de São Paulo, São Carlos, em triplicada.

Tabela 4 - Características físico-química da água do poço do Campus 1 da USP São Carlos/SP.

Parâmetro	Valor (M ± DP)
pH	6,19 ± 0,10
Temperatura (°C)	22 ± 1
Turbidez (UNT)	0,3 ± 0,1
Cor aparente (uH)	0,4 ± 0,4
Condutividade elétrica (μScm^{-1})	61,24 ± 5,98

M é a média e DP representa o desvio padrão

Para atingir a turbidez desejada ($100 \pm$ UNT), os resultados apresentados pela Tabela 5, também em triplicata, definem a relação massa de caulinita por volume de água do poço necessária para elevar a turbidez.

Tabela 5 - Valores de turbidez obtidos após adição de caulinita.

Concentração de caulinita (g.L ⁻¹)	Média ± Desvio padrão da Turbidez (UNT)
0,18	97,63 ± 10,84
0,20	103,77 ± 7,33
0,22	117,00 ± 12,29
0,24	127,00 ± 5,57
0,26	129,33 ± 5,51
0,28	134,67 ± 10,07

A fim de se obter uma água com valores de turbidez mais próximos a 100 UNT, optou-se pela utilização da concentração de caulinita igual a 0,2 g.L⁻¹.

O valor selecionado para preparo da água foi diferente do valor descrito por Giglio (2015) para se obter uma água com turbidez próxima à 100 UNT. No seu estudo, para elevar a turbidez inicial da água (0,15 UNT), o autor precisou de uma concentração de caulinita de 0,16 g.L⁻¹. Freitas (2017), também usando água do poço da EESC/USP, precisou de um concentração de 0,20 g.L⁻¹ para elevar a turbidez inicial da água de 0,72 UNT para, aproximadamente, 100 UNT.

Esses resultados indicam que tanto a variação da qualidade da água do poço, quanto as características da caulinita podem exercer influência na qualidade final de água e que, por isso, o ensaio citado não pode ser generalizado em outros estudos.

Diferente da turbidez, em que as concentrações de caulinita foram testadas em forma de pó, os ensaios realizados com ácido húmico foram feitos a partir de uma solução concentrada do produto.

A solução, com concentração de ácido húmico igual a 1,0 g.L⁻¹, tem como objetivo conferir à água do poço uma cor verdadeira igual a 30± uH.

A partir da solução concentrada, foram realizadas diluições sucessivas na água do poço até obtenção do valor mais próximo da cor verdadeira pré-definida. Em meio a essas diluições, verificou-se que, entre os intervalos 3,0 e 3,5 mg.L⁻¹, os valores de cor verdadeira chegavam mais próximos do valor desejado.

Por fim, a Tabela 6 apresenta os valores de cor verdadeira obtido para essa faixa de concentração também em triplicata.

Tabela 6 - Valores de cor verdadeira obtidos após a adição de ácido húmico.

Concentração de ácido húmico (mg.L ⁻¹)	Média ± Desvio padrão da Cor Verdadeira (uH)
3,0	27,9 ± 2,6
3,1	28,0 ± 2,3
3,2	29,5 ± 0,9
3,3	30,5 ± 1,1
3,4	32,0 ± 1,0
3,5	35,7 ± 3,8

Em meio aos resultados apresentados, a solução de 3,3 mg.L⁻¹ foi a selecionada para produção da água preparada para os ensaios de tratabilidade.

Freitas (2017) também utilizando água de poço da EESC/USP e ácido húmico para produzir uma água com 30 uH, selecionou a concentração de 3 mg.L⁻¹. Assim como os ensaios de turbidez, os resultados dos ensaios para aumentar a cor da água mostraram que fatores como qualidade inicial da água e do produto utilizado influenciam nos resultados finais.

Entretanto, em função da diferença do volume de água utilizado nos ensaios de jarreste (2 litros por jarro) e da quantidade de água seria armazenada para realização dos ensaios de tratabilidade (200 litros), foi necessário calcular um novo gradiente rotação para que as condições testadas pelo jarreste conseguissem ser reproduzidas pelo misturador mecânico.

A partir da Equação 1 e dos valores dos parâmetros que a influenciam (Tabela 7) foi possível calcular o novo valor para rotação do misturador.

Tabela 7 - Parâmetro e valores que influenciam no cálculo do gradiente de velocidade.

Parâmetro	Unidade	Valor
Gradiente de velocidade (Gr)	s ⁻¹	335
Coeficiente do tipo de hélice (K _{tb})	-	1,10
Viscosidade absoluta da água (μ)	Ns.m ⁻²	8,94.10 ⁻⁴
Volume (V)	m ³	0,2
Massa específica da água (ρ _a)	kg.m ⁻³	997,1
Diâmetro do rotor (D _{tb})	m	0,125

Substituindo esses valores na Equação 1, a rotação do misturador calculada foi de 8,35 rps (ou 500 rpm no equipamento). Com as concentrações de caulinita e ácido húmico definidas anteriormente, a água foi submetida à rotação com o novo gradiente calculado durante 30 minutos.

Os ensaios, feitos em réplica, tiveram como objetivo verificar se foi atingida a qualidade da água obtida nos ensaios de jarreste. Os resultados obtidos para turbidez, cor aparente e verdadeira são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Características da água preparada pelo agitador mecânico.

Parâmetro	Valor (M ± DP)
Turbidez (UNT)	117,33 ± 2,08
Cor aparente (uH)	142,3 ± 6,1
Cor verdadeira (uH)	30,8 ± 2,1

M é a média e DP o desvio padrão

Analisando os valores de turbidez apresentados pela Tabela 5 e 8, percebe-se que houve um aumento de, aproximadamente, 13% com a adição do ácido húmico. Da mesma forma que, comparando as Tabelas 6 e 8, nota-se que houve um aumento de 1% da cor verdadeira com a adição da caulinita, indicando uma influência sinérgica entre os reagentes.

Mesmo com esse aumento, os valores de turbidez e cor verdadeira ainda se encontraram próximos aos valores desejados de 100± UNT e 30± uH, respectivamente.

Após a definição das concentrações de caulinita, ácido húmicos e condições de mistura, a Tabela 9 traz a caracterização físico-química da água de interesse para a pesquisa.

Tabela 9 - Características físico-química da água preparada (água de estudo)

Parâmetro	Valor (M±DP)
pH	6,80 ± 0,40
Temperatura (°C)	20 ± 1
Turbidez (UNT)	117,13 ± 7,79
Cor aparente (uH)	143,4 ± 9,3
Cor verdadeira (uH)	29,7 ± 2,4
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	62,35 ± 5,57
Alcalinidade parcial ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	19,97 ± 1,28
Alcalinidade total ($\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	28,95 ± 1,12
Potencial zeta (mV)	-22,27 ± 1,38
COD ($\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$)	2,00 ± 0,47

M é a média e DP o desvio padrão

5.2 Ensaios de tratabilidade

Para cada uma das matrizes (água natural e preparada) e coagulantes avaliados (sulfato de alumínio, sulfato férrico, cloreto férrico e coagulante natural extraído da *Opuntia cochenillifera*) foram realizados os ensaios de tratabilidade na seguinte sequência: definição da dosagem ótima e pH de coagulação, otimização dos parâmetros de mistura e caracterização físico-química da água clarificada.

Para a construção dos diagramas de coagulação, foram realizados 10 e 5 ensaios para os coagulantes químicos e natural, respectivamente. Outra diferença foi a escolha dos parâmetros iniciais de mistura para os dois tipos de coagulantes.

Para os ensaios de tratabilidade envolvendo os produtos químicos, os parâmetros de coagulação, floculação e sedimentação foram previamente fixados de acordo com recomendações propostas por Di Bernardos, Dantas e Voltan (2011). Como ponto de partida foram considerados: i) gradiente de mistura rápida (G_{MR}) de 1000 s^{-1} com tempo (T_{MR}) de 10 segundos; ii) gradiente de floculação (G_{ML}) de 20 s^{-1} com tempo de (T_{ML}) 30 minutos e; iii) velocidade de sedimentação (V_{sed}) igual a $1,5\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os ensaios de tratabilidade com o coagulante natural extraído da *Opuntia cochenillifera* teve seus parâmetros de mistura escolhidos em função dos ensaios realizados por Miller *et al.* (2008) e Freitas e Sabogal-Paz (2019). Os parâmetros iniciais avaliados foram: i) gradiente de mistura rápida (G_{MR}) de 250 s^{-1} com tempo (T_{MR}) de 60 segundos; ii) gradiente de mistura lenta (G_{ML}) de 25 s^{-1} com tempo de (T_{ML}) 20 minutos e; iii) velocidades de sedimentação (V_{sed}) igual a $0,25\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Ainda sobre os diagramas, eles foram construídos em função da turbidez e cor aparente remanescentes. As regiões delimitadas pela linha tracejada nos diagramas para turbidez representam, de forma aproximada, a região em que a turbidez remanescente foi menor ou igual a 5,0 UNT, pré-requisito para que a água decantada possa ser encaminhada à filtração, segundo Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011). Nos diagramas de remoção de cor aparente, optou-se por delimitar as regiões que apresentaram valores remanescente menores ou iguais a 15 uH.

Três pontos ótimos de coagulação foram selecionados e indicados em cada um dos diagramas. A seta vermelha corresponde ao ponto ótimo corrigindo o pH com adição de acidificante; a seta verde para a melhor dosagem mediante a adição de acidificante e; a seta azul para a água nas suas condições originais, ou seja, sem correção de pH.

Ainda de acordo com a metodologia de Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011), primeiro foi avaliada a influência do gradiente de mistura rápida. Para os três coagulantes químicos avaliados nessa pesquisa, os valores de G_{MR} testados foram iguais a 580, 800, 900, 1000 e 1020 s^{-1} .

Sempre avaliando a eficiência na remoção de cor aparente e turbidez, assim como na definição da dosagem ótima e pH de coagulação, este último parâmetro definia as condições de mistura à medida em que os diferentes parâmetros eram avaliados.

Após a definição do G_{MR} , foi otimizado o T_{MR} . Para os ensaios de otimização com sulfato de alumínio, avaliou-se um tempo de 5 segundos, além de não garantir eficiência ao tratamento em função do pouco tempo de contato entre o coagulante e as partículas coloidais, operacionalmente não é factível.

Diante disso, para os outros coagulantes químicos, este parâmetro foi testado para valores iguais a 10, 20, 30, 40 e 60 segundos.

Após a otimização da mistura rápida, otimizou-se a mistura lenta. Iniciando pelo G_{ML} , foram testados cinco valores distintos 15, 20, 25, 30 e 35 s^{-1} . Como na etapa anterior, após otimização do gradiente, também se variou o T_{ML} em 25, 30, 35, 40 e 45 minutos.

O último parâmetro analisado foi a velocidade de sedimentação, cujos valores variaram entre 1,0 e 3,0 $cm.min^{-1}$, em intervalos de 0,5 $cm.min^{-1}$.

De forma análoga, o mesmo procedimento foi adotado para os ensaios com coagulante extraído da *Opuntia cochenillifera*, porém foram adotados os valores explicitados na Tabela 2.

Os resultados dos ensaios de tratabilidade, condições de mistura otimizados, características físico-químicas das águas clarificada e estimativas de custo de aplicação de cada um dos coagulantes aplicados no tratamento de cada uma das águas serão apresentados e discutidos a seguir.

5.2.1 Água natural

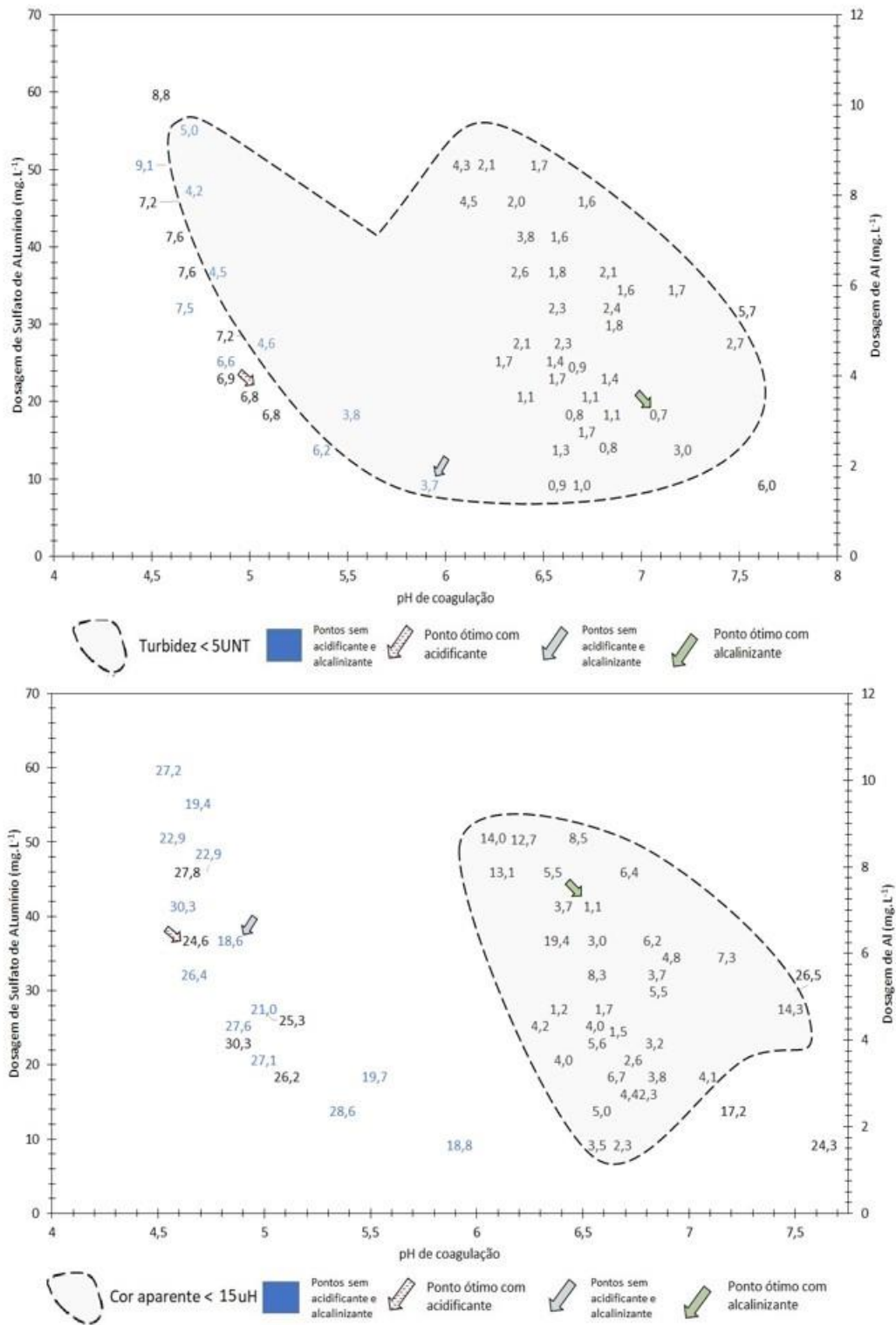
5.2.1.1 Sulfato de alumínio

Durante os ensaios com sulfato de alumínio, a turbidez da água variou entre 5,6 e 11,8 UNT ainda que as amostras utilizadas viessem do mesmo reservatório passando por uma breve homogeneização antes da coleta.

A cor aparente também variou e seus valores ficaram entre 12,4 e 37,8 uH. O pH natural da água variou entre 6,6 e 7,5.

A Figura 11 mostra o diagrama de coagulação construído para o tratamento da água natural usando sulfato de alumínio com dosagens comerciais entre 10 e 60 mg.L⁻¹ (1,58 e 10,24 mgAL.L⁻¹).

Figura 11 - Diagramas de coagulação para turbidez e cor aparente remanescentes na água natural: dosagem de sulfato de alumínio até 60 mg.L⁻¹, pH entre 4 e 8, mistura rápida de GMr = 1000 s⁻¹ e TMr = 60 s, mistura lenta de GMI = 20 s⁻¹ e TMI = 30 min, e velocidades de sedimentação de 1,5 cm.min⁻¹.



Realizando os ensaios com sulfato de alumínio com pH natural da água, os resultados não foram positivos. Dosagens maiores que 50 mg.L^{-1} chegaram a piorar a qualidade da água, aumentando sua cor.

Dosagens entre 10 e 20 mg.L^{-1} conseguiram remover parte dos sólidos suspensos e dissolvidos. Nesse primeiro cenário, com turbidez remanescente igual a 3,71 UNT e cor 18,8 uH, a melhor dosagem foi de 10 mg.L^{-1} .

Assim como nesse estudo, Jiao et al. (2017) avaliaram o tratamento de água natural de baixa turbidez usando sulfato de alumínio. Além de um turbidez de 4,6 UNT, a água também apresentava COD de $9,7 \text{ mg.L}^{-1}$.

Usando jarreste para definição da dosagem ótima de coagulação e mantendo pH do meio em torno de 7, os autores alcançaram maior remoção de turbidez (47,3%) com uma dosagem de 50 mg.L^{-1} . Esses resultados reforçam a necessidade de, além de variar a dosagem, é preciso variar o pH do meio.

Apesar da adição de sulfato reduzir o pH do meio, foram feitos ensaios onde houve a correção do pH para uma região mais ácida. Verificou-se que, entre as dosagens testadas, a eficiência do tratamento da água foi parecida. Para a turbidez houveram melhorias razoáveis, mas, para cor, a adição do coagulante também chegou a piorar a qualidade da água.

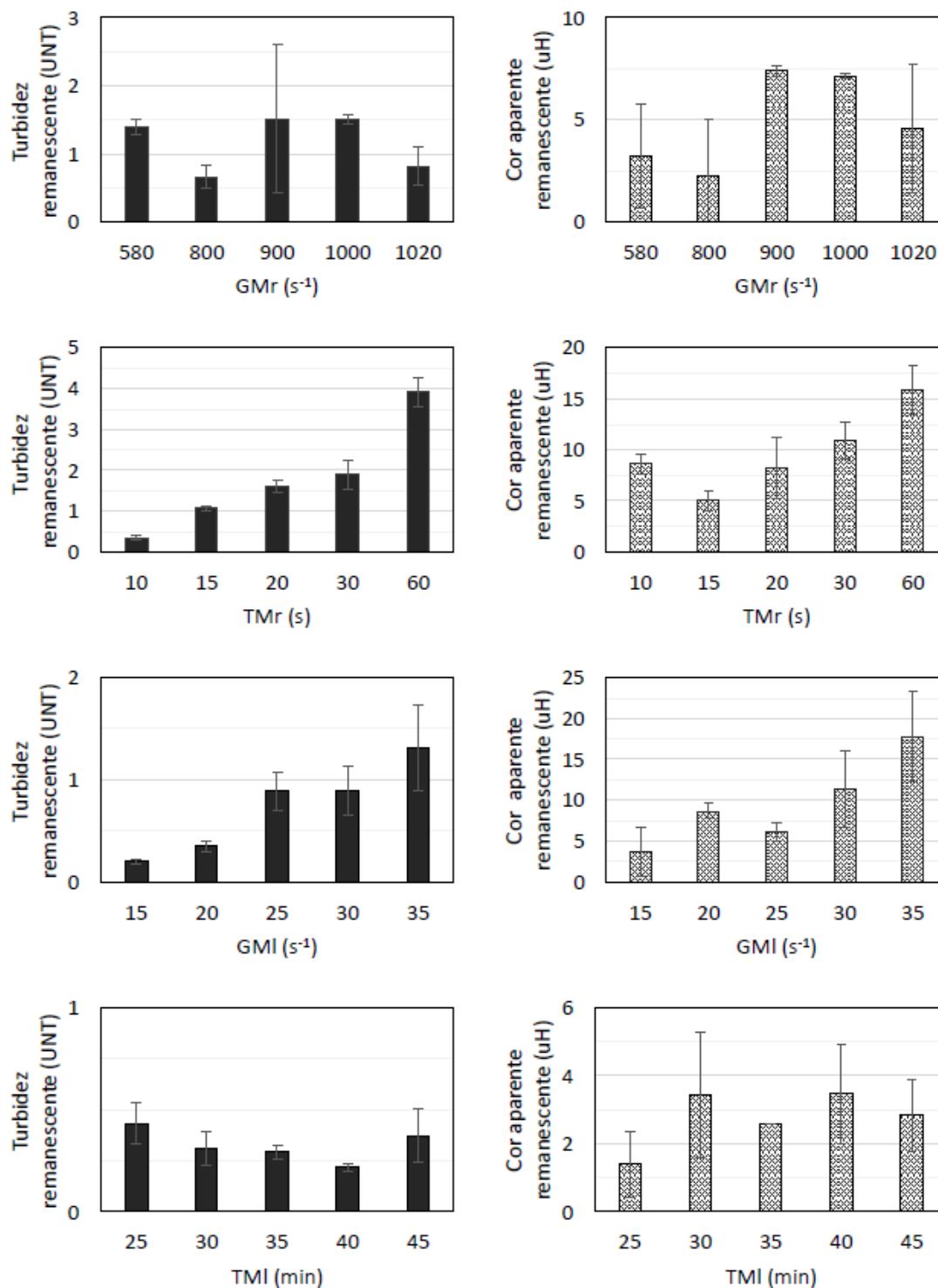
Diante dessas condições, a melhor dosagem foi de 15 mg.L^{-1} , onde, ao fim do ensaio, a água apresentava turbidez e cor aparente remanescentes iguais a 6,15 UNT e 28,2 uH, respectivamente.

Depois foram testadas condições onde houvesse mudança do pH do meio, mas dessa vez para uma região mais básica. Diferente das condições anteriores, houve melhoria significativa na qualidade da água.

O melhor desempenho ocorreu para dosagens entre 10 e 30 mg.L^{-1} e pH de coagulação entre 7,6 e 6,08. Nessa faixa, a remoção média da turbidez e cor foram iguais a 83 e 79%, respectivamente. Fora desse intervalo, as remoções dos mesmos parâmetros ainda foram altas e foram iguais a 72 e 69%.

Dito isso, adicionando base ao meio, a dosagem ótima selecionada foi 20 mg.L^{-1} ($3,15 \text{ mgAl.L}^{-1}$) e pH de coagulação igual a 7,09. Nesse ponto, a turbidez remanescente foi igual a 0,74 UNT e cor aparente, 4,1uH.

Figura 12 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando as condições de mistura rápida e lenta para o sulfato de alumínio e água natural.



Entre os valores selecionados para otimização do gradiente de mistura rápida e tempo de mistura rápida, as maiores remoções de cor e turbidez ocorrem para os menores valores.

Os gradientes 580 e 800 s^{-1} apresentaram melhores desempenhos, mas o último conseguiu ser mais eficiente. Com 800 s^{-1} , a água clarificada apresentou turbidez e cor aparente remanescentes iguais a 0,67 UNT e 2,27 uH, respectivamente.

Em relação ao tempo de mistura rápida, 10 segundos foi suficiente para reduzir a turbidez da água para 0,35 UNT.

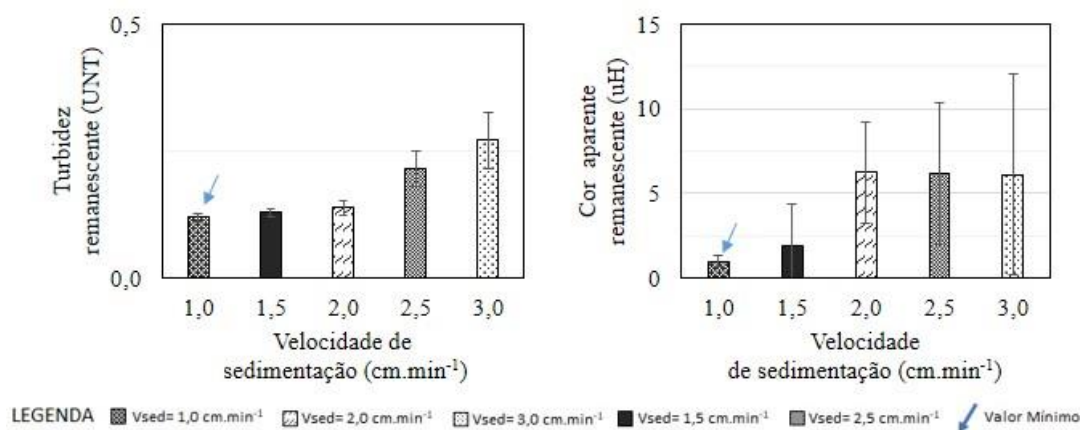
Ainda para esse tempo, o valor final da cor foi 8,67 uH. Esse valor foi mais alto do que esperado, visto que, com esse mesmo tempo em ensaios anteriores, resultados melhores haviam sido obtidos.

Testando diferentes gradientes de mistura lenta, percebe-se que há uma relação inversamente proporcional entre suas velocidades e os valores finais de turbidez e cor aparente. Entre os valores avaliados, para 15 s^{-1} a turbidez final foi igual a 0,2 UNT e a cor foi 3,7 uH.

Por fim, até 40 minutos de mistura lenta a turbidez apresentou uma tendência de decréscimo, mas depois desse ponto voltou a crescer. Quanto à cor, apesar de 30 e 40 minutos terem resultado nas águas com maiores valores para cor, com 35 minutos obteve-se o menor valor remanescente para os cinco valores testados.

Ainda assim, priorizando a remoção da turbidez, optou-se pelo tempo de 40 minutos com turbidez e cor finais iguais 0,22 UNT e 3,47 uH, respectivamente.

Figura 13 – Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando a velocidade de sedimentação para o sulfato de alumínio e água natural.



Pela Figura 13, é notável que o aumento do tempo de sedimentação foi benéfico para remoção tanto da cor quanto da turbidez. Com sete minutos de sedimentação, foi possível reduzir a turbidez para 0,12 UNT e a cor para 1 uH.

Resumindo, para uso do sulfato de alumínio no tratamento da água natural, os parâmetros de mistura otimizados foram dosagem comercial= 20 mg.L⁻¹, dosagem de alumínio= 3,15 mg.L⁻¹, pH= 7,25, alcalinizante= 2,5 mL.L⁻¹, mistura rápida G_{MR} = 800 s⁻¹ e T_{MR} = 10 s, mistura lenta G_{ML} = 15 s⁻¹ e T_{ML} = 40 min e sedimentação v_{sed} = 1,0 cm.min⁻¹ (tempo de sedimentação= 7 minutos).

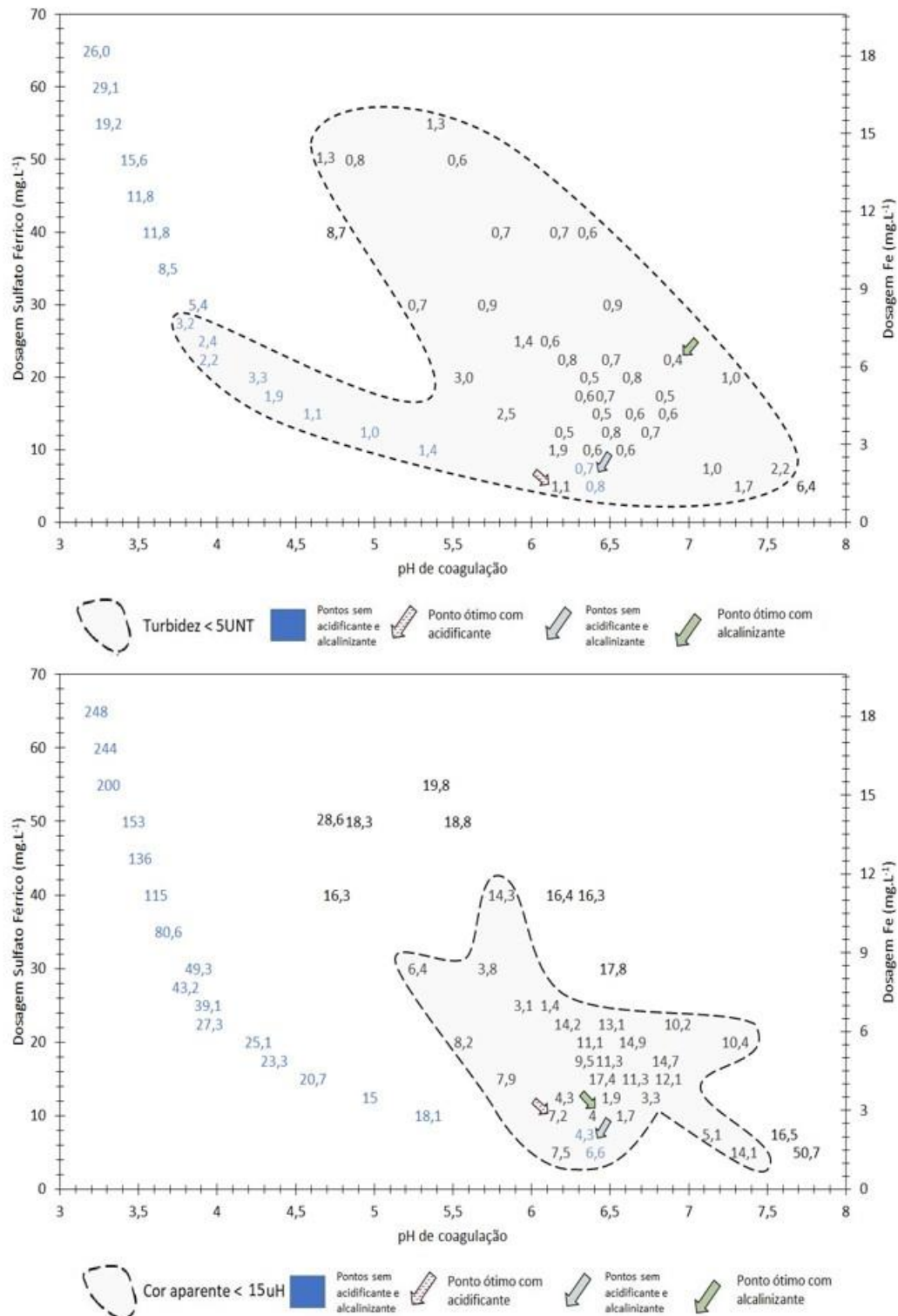
Comparando esses valores com os que foram encontradas com o digrama de coagulação, conclui-se que a otimização dos parâmetros de tratamento foi capaz de aumentar a eficiência da clarificação da água. Para turbidez, o valor final foi, aproximadamente, 6 vezes menor que o inicial e cor foi 4 vezes menor.

5.2.1.2 Sulfato férrico

Nos ensaios com sulfato férrico, o pH natural da água variou entre 6,5 e 7. Quanto à turbidez e cor aparente da água, seus valores iniciais variaram entre 6 e 10 UNT e 39 e 54 uH, respectivamente.

Com dosagens que foram de 5 a 65 mg.L⁻¹ (ou 2,8 a 18,2 mgFe.L⁻¹), os resultados do ensaio de tratabilidade com sulfato de ferro (III) são apresentados a seguir.

Figura 14 - Diagramas de coagulação para turbidez e cor aparente remanescentes na água natural: dosagem de sulfato férrico até 65 mg.L^{-1} , pH entre 3 e 8, mistura rápida de $\text{GMr} = 1000 \text{ s}^{-1}$ e $\text{TMr} = 60 \text{ s}$, mistura lenta de $\text{GMI} = 20 \text{ s}^{-1}$ e $\text{TMI} = 30 \text{ min}$, e velocidades de sedimentação de $1,5 \text{ cm.min}^{-1}$.



Primeiro, avaliando os coagulantes sem correção do pH do meio, notou-se que dosagens acima de 15 mg.L^{-1} deterioraram a qualidade da água. Para valores abaixo dessa dosagem, o melhor desempenho ocorreu com a adição de $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de sulfato férrico com remoção de 91% da turbidez e 89% da cor. Ainda para essa dosagem e nas condições testadas, o pH de coagulação foi igual a 6,34.

Em meio mais ácido, menores dosagens do coagulante tiveram os melhores desempenhos. Para 5 mg.L^{-1} , a remoção média de turbidez foi de 81,8% e de cor foi 82,1%. No outro extremo, para 40 mg.L^{-1} , a turbidez aumentou e a remoção média de cor foi igual a 61%.

Novamente, para um meio mais básico, o desempenho do coagulante foi superior, sua faixa ótima de remoção ficou entre 10 e 30 mg.L^{-1} . Em função das características químicas do coagulante, mesmo com adição de hidróxido de sódio no meio, o pH de coagulação para essa mesma faixa variou entre 6,4 e 5,7.

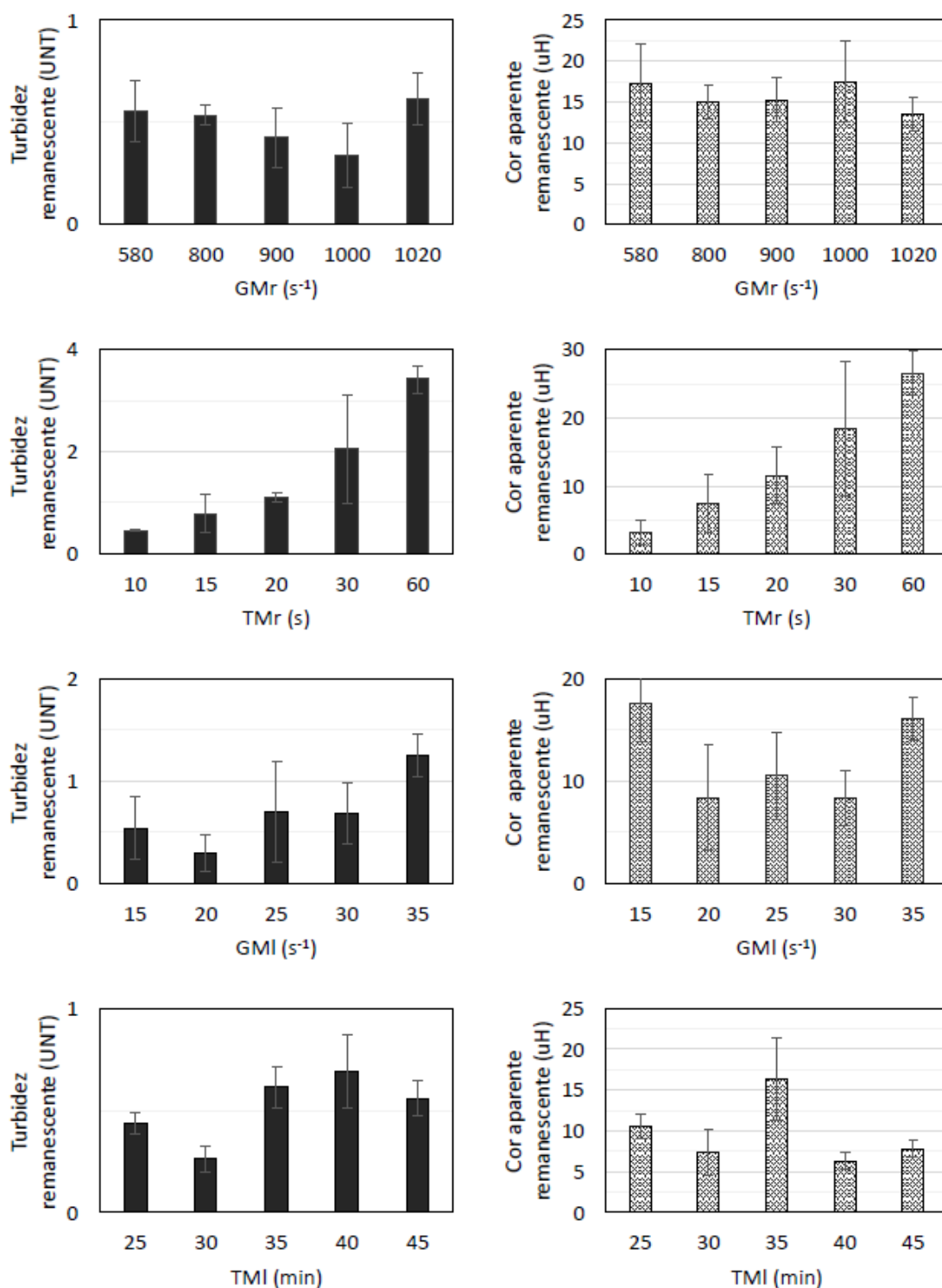
Ainda que outras dosagens tenham conseguido remover mais a cor, a dosagem ótima e pH de coagulação foram escolhidos em função do menor valor de turbidez remanescente.

Sendo assim, com pH de coagulação igual a 6,91, a dosagem de $22,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ($6,3 \text{ mgFe.L}^{-1}$) de coagulante conseguiu remover 96% da turbidez e 81% da cor iniciais. Os valores finais para esses parâmetros foram 0,43 UNT e 10,2 uH, respectivamente.

O desempenho do sulfato férrico na remoção de turbidez e matéria orgânica da água natural também foi estudado por Jarvis, Jefferson e Parsons (2005). A água de estudo apresentava COD 76 mg.L^{-1} e turbidez, 2,6 UNT e diferente desse estudo, o ponto ótimo de coagulação ocorreu para um dosagem de 8 mg.L^{-1} e pH de coagulação entre 4 e 4,75. Essa diferença de resultados mostra que, além das condições de ensaio, a qualidade inicial da água influencia no tratamento da água.

Em seguida, foi feita a otimização das condições de mistura para dosagem de $22,5 \text{ mg.L}^{-1}$ em meio mais básico, cujos resultados são apresentados pelas Figuras 15 e 16.

Figura 15 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando as condições de mistura rápida e lenta para o sulfato férrico e água natural.



Para baixas velocidades de sedimentação, os gradientes de mistura rápida extremos, ou seja, 580 e 1020 s^{-1} , apresentaram desempenho ruim. À medida em que o gradiente aumentava até 1000 s^{-1} , a tendência apontava para uma redução da turbidez remanescente. Quando o gradiente variou de 1000 para 1020 s^{-1} , esse valor voltou a crescer.

De qualquer forma, todos os gradientes produziram água com turbidez menor que 1 UNT e a cor aparente foi menor que 20 uH.

Sendo assim, optou-se pelo gradiente igual a 1000 s^{-1} que reduziu a turbidez da água bruta para 0,34 UNT e a cor aparente para 17,53 uH.

Em relação ao tempo de mistura rápida, nota-se que quanto menor foi o seu valor, maior foi a remoção de turbidez e cor da água. Com 10 segundos de mistura rápida, a turbidez final da água foi 0,46 UNT e a cor foi 3,2 uH.

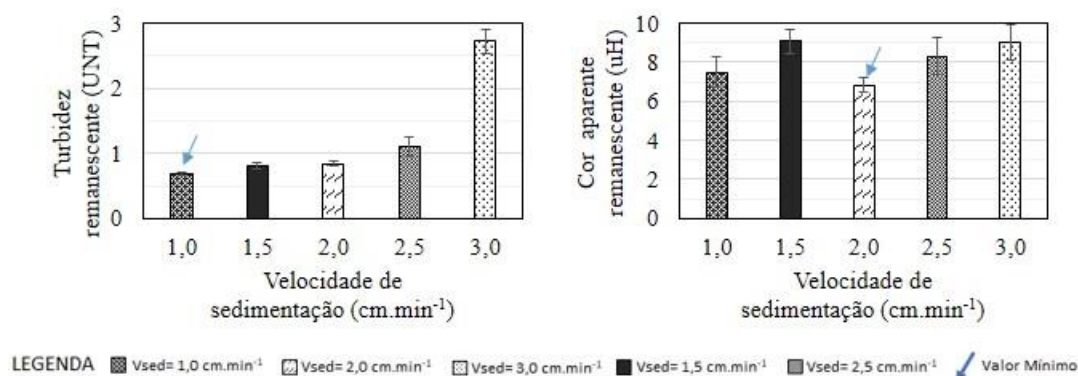
Variando os parâmetros de floculação e começando pelo gradiente de mistura lenta, notou-se que, para turbidez, menores gradientes foram mais favoráveis à remoção da turbidez.

O maior valor testado, 35 s^{-1} , foi aquele com pior desempenho para remoção das partículas. Quando o gradiente foi igual a 20 s^{-1} , a remoção de quase 98% da turbidez inicial produziu água com 0,29 UNT. Quanto à cor aparente final, essa foi igual 8,37 uH.

Mostrando que maior tempo de floculação não significa necessariamente maior eficiência de tratamento, quando esse tempo foi menor, houve maior remoção de turbidez. Por outro lado, maiores tempos de mistura lenta se mostraram mais eficientes para remoção da cor.

Adotando turbidez final como critério de seleção, com 30 minutos de mistura a água clarificada apresentou turbidez igual a 0,26 UNT e cor igual a 7,37 uH.

Figura 16 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando a velocidade de sedimentação para o sulfato férrico e água natural.



Quanto ao tempo de sedimentação, ficou claro que maiores valores favoreceram a remoção de cor e turbidez, principalmente o último. Com 7 minutos de sedimentação, a turbidez final da água foi igual a 0,29 UNT e cor foi 5,73 uH.

Para o tratamento da água do córrego Monjolinho com sulfato férrico, os parâmetros de tratabilidade otimizados resumidos foram: dosagem comercial= 22,5 mg.L⁻¹, dosagem de Ferro= 6,3 mg.L⁻¹; pH= 6,95, alcalinizante= 3,0 mL.L⁻¹, mistura rápida $G_{MR} = 1000 \text{ s}^{-1}$ e $T_{MR} = 10 \text{ s}$, mistura lenta $G_{ML} = 20 \text{ s}^{-1}$ e $T_{ML} = 30 \text{ min}$ e sedimentação $V_{sed} = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ (tempo de sedimentação= 7 minutos).

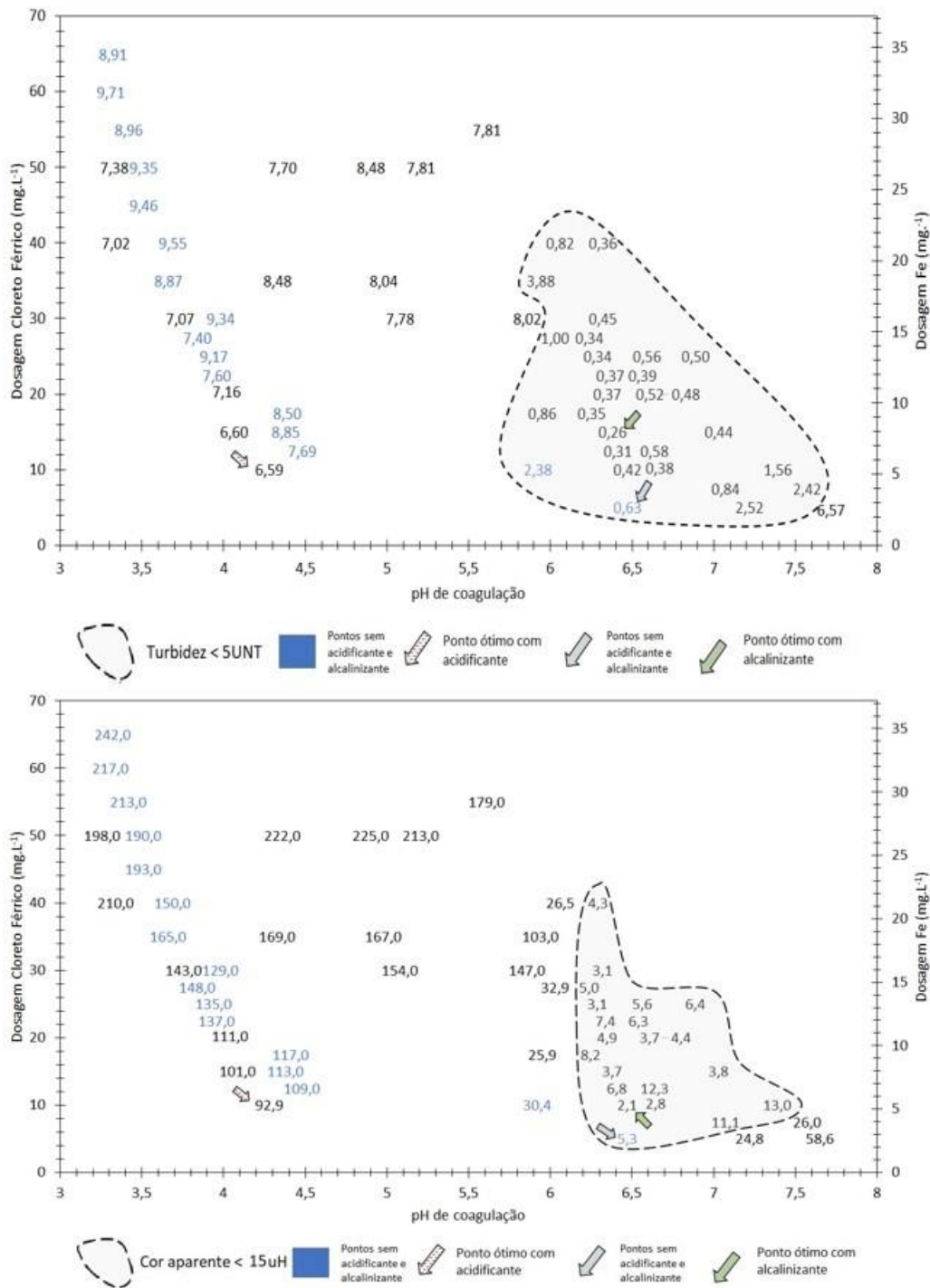
A otimização dos parâmetros de mistura proporcionou ao sistema um aumento de 48% na remoção da turbidez, se comparando ao valor encontrado somente com a construção do diagrama de coagulação. Para a cor, esse aumento foi mais expressivo e igual a 78%.

5.2.1.3 Cloreto férrico

O segundo coagulante à base de ferro avaliado foi o cloreto férrico. Nesses ensaios as características da água natural variaram da seguinte forma: i) pH natural entre 6 e 7; ii) turbidez inicial entre 6 e 10 UNT e; iii) cor aparente inicial entre 30 e 60 uH.

Quanto ao coagulante em si, sua dosagem comercial variou entre 5 e 65 mg.L⁻¹. A dosagem correspondente em ferro ficou entre 3 e 40 mg.L⁻¹. A Figura 17 apresenta os resultados obtidos a partir dos ensaios realizados.

Figura 17 - Diagramas de coagulação para turbidez e cor aparente remanescentes na água natural: dosagem de cloreto férrico até 70 mg.L^{-1} , pH entre 3 e 8, mistura rápida de $\text{GMr} = 1000 \text{ s}^{-1}$ e $\text{TMr} = 60 \text{ s}$, mistura lenta de $\text{GMI} = 20 \text{ s}^{-1}$ e $\text{TMI} = 30 \text{ min}$, e velocidades de sedimentação de $1,5 \text{ cm.min}^{-1}$.



Quando não houve correção do pH do meio, o melhor desempenho do coagulante ocorreu a dosagens menores que 10 mg.L^{-1} . Para valores maiores que esse e com pH de coagulação menor que 4,5, tanto a turbidez quanto cor aumentaram de valor.

Diante do que foi exposto, a melhor dosagem foi $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e pH de coagulação igual a 6,3 quando a turbidez foi reduzida para 0,6 UNT e a cor para 7,2 uH.

Corrigindo o pH do meio para um valor mais ácido, todas as dosagens pioraram a qualidade da água, além de reduzir expressivamente a acidez do meio uma vez que o coagulante por si só já tem essa propriedade.

Entre 10 e 20 mg.L^{-1} , a turbidez média remanescente foi igual a 6,8 UNT e a cor média igual a 102 uH. Entre 30 e 50 mg.L^{-1} , esses valores foram maiores e iguais a 7,2 UNT e 183,7 uH.

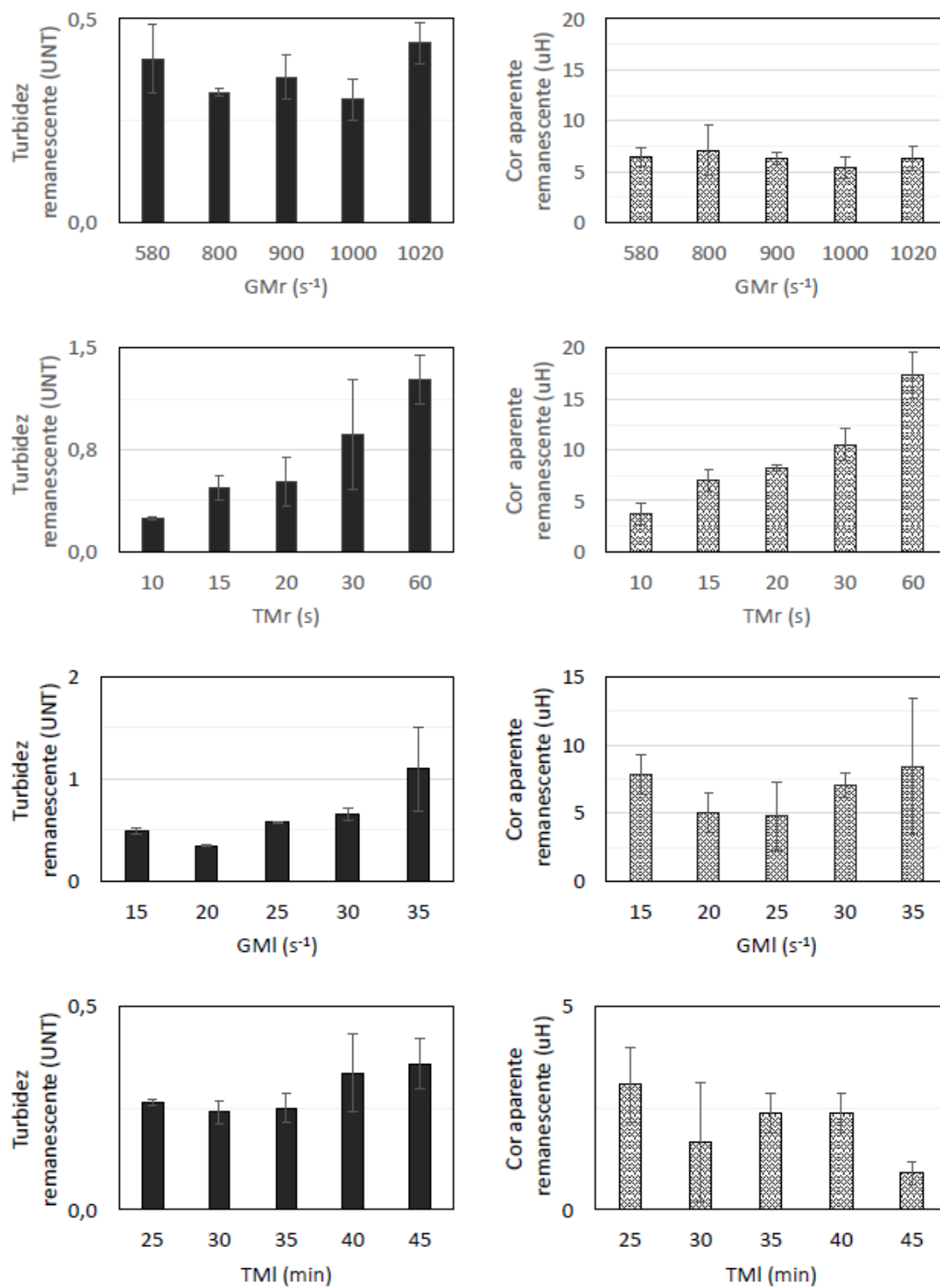
Para um meio mais básico, o coagulante foi mais eficiente, principalmente para dosagens entre 10 e 30 mg.L^{-1} quando o pH de coagulação variou entre 5,95 e 7,4. Para faixa, a remoção média de turbidez foi maior que 80% e de cor maior que 40%.

Ainda em relação a esse intervalo, a melhor dosagem foi 15 mg.L^{-1} ($9,3 \text{ mgFe.L}^{-1}$) com pH de coagulação igual a 6,38. Para essa dosagem e com os parâmetros iniciais de mistura, a turbidez inicial da água foi reduzida a 0,26 UNT e a cor a 3,7 uH.

Adotando o mesmo critério usado nos ensaios anteriores, esse foi o ponto ótimo escolhido para prosseguir com a otimização dos parâmetros de mistura.

Yu et al. (2007) estudaram a aplicação do cloreto férrico no tratamento de água superficial com turbidez entre 6 e 13 UNT. Com dosagens variando entre 20 e $100 \mu\text{M}$, houve redução da turbidez e do pH à medida em que a dosagem aumentava. No estudo, a menor turbidez residual de, aproximadamente, 2 UNT ocorreu para dosagem de $80 \mu\text{M}$ e pH de coagulação próximo a 7,5,

Figura 18 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando as condições de mistura rápida e lenta para o cloreto férrico e água natural.



Entre os gradientes de mistura rápida avaliados, nota-se que até 1000 s^{-1} a tendência é que quanto maior, menores são os valores de cor e turbidez remanescentes. Quando esse gradiente aumenta para 1020 s^{-1} , os valores finais aumentam.

Em função da menor turbidez remanescente, foi selecionado o gradiente de mistura rápida igual a 800 s^{-1} para prosseguir os ensaios de otimização. Com esse gradiente, a turbidez final da água foi igual a 0,32 UNT e a cor foi 7,13 uH.

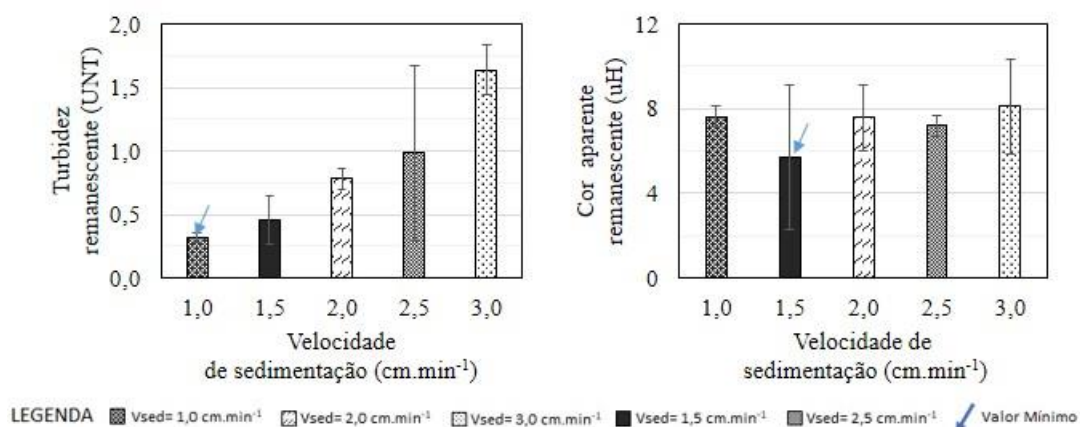
Assim como para o sulfato férrico, menores tempo de mistura rápida também favoreceram a remoção de cor e turbidez para o cloreto férrico. Quando esse tempo foi igual a 10 segundos, a turbidez final foi igual a 0,24 UNT e a cor aparente também atingiu seu valor mínimo de 3,73 uH.

De forma geral, menores gradiente de floculação favoreceram a remoção das partículas da água, mesmo com desempenhos parecidos entre 15 e 30 s^{-1} . O valor intermediário, 20 s^{-1} , reduziu a turbidez inicial da água para 0,26 UNT e a cor para 5 uH.

Os ensaios com diferentes tempos de floculação mostraram um comportamento irregular para o tempo de 40 minutos e velocidade de sedimentação igual a $1,5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Para maiores velocidades de sedimentação, os desempenhos de todos os tempos testados foram satisfatórios com turbidez final menor que 0,5 UNT e cor menor que 4 uH.

Entre os valores analisados, o tempo de mistura lenta escolhido foi 30 minutos em que a turbidez final da água foi igual a 0,24 UNT e cor aparente foi 1,67 uH.

Figura 19 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando a velocidade de sedimentação para o cloreto férrico na água natural.



Maiores tempos de sedimentação favoreceram a remoção da turbidez, mas o mesmo não pode ser dito a respeito da cor, cuja maior remoção ocorreu para a velocidade de sedimentação igual a $2 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Ainda assim, optou-se pelo maior tempo de sedimentação com água clarificada apresentando 0,19 UNT de turbidez remanescente.

Ao final, para o uso do cloreto férrico no tratamento da água natural, os parâmetros de mistura otimizados foram esses: dosagem comercial= 15 mg.L^{-1} , dosagem Fe= $9,3 \text{ mg.L}^{-1}$, pH= 6,79, alcalinizante= $1,0 \text{ mL.L}^{-1}$, mistura rápida $G_{MR} = 800 \text{ s}^{-1}$ e $T_{MR} = 10 \text{ s}$, mistura lenta $G_{ML} = 20 \text{ s}^{-1}$ e $T_{ML} = 30 \text{ min}$ e sedimentação $V_{\text{sed}} = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ (tempo de sedimentação= 7 minutos).

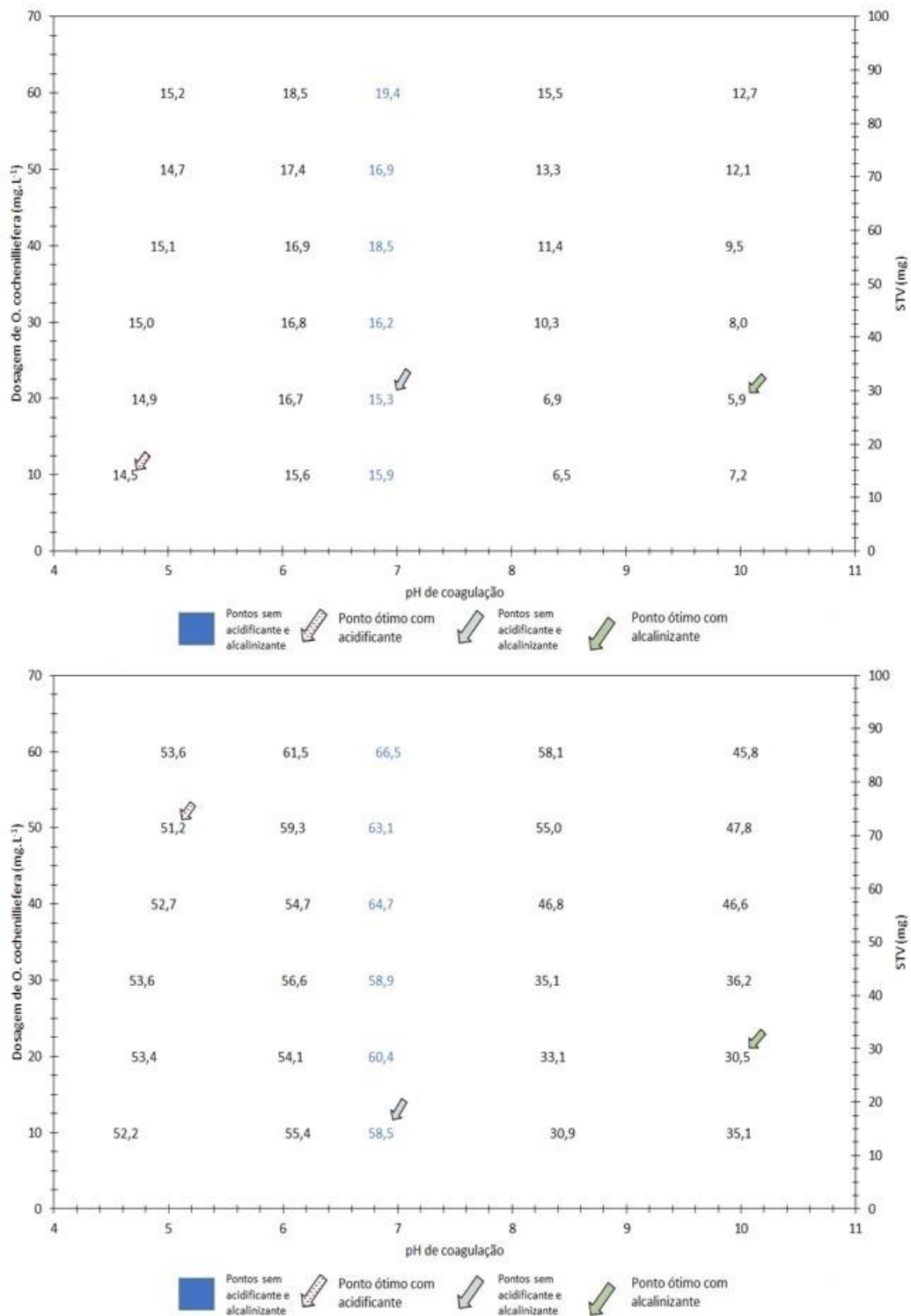
Após a otimização dos parâmetros de mistura foi possível aumentar em 37% a remoção de turbidez da água bruta. Por outro lado, o ajuste dos parâmetros produziu uma água com praticamente a mesma cor encontrada ao fim da construção do diagrama.

5.2.1.4 *Opuntia cochenillifera*

Durante os ensaios com a *Opuntia*, tanto a turbidez quanto a cor apresentaram valores maiores do que quando foram feitos os mesmos ensaios com os coagulantes químicos. Enquanto a turbidez variou entre 16 e 25 UNT, a cor variou entre 66 e 74 uH. No caso do pH natural da água, seu valor médio foi igual a 7,8.

As dosagens do coagulante natural variaram entre 10 e 60 mg.L^{-1} ou 16 e 92 mgSTV.L^{-1} . Os resultados são apresentados pela Figura 20 e discutidos em seguida.

Figura 20 - Diagramas de coagulação para turbidez e cor aparente remanescentes na água natural: dosagem de *Opuntia cochenillifera* até 60 mg.L⁻¹, pH entre 4 e 11, mistura rápida de GMr = 250 s⁻¹ e TMr = 60 s, mistura lenta de GMI = 25 s⁻¹ e TMI = 20 min, e velocidades de sedimentação de 0,25 cm.min⁻¹



Primeiro testando o coagulante nas condições naturais da água, percebe-se que não há uma variação relevante em relação à turbidez média inicial, variando ainda menos para cor. A remoção média da turbidez foi, aproximadamente, 32% e da cor, 16%.

Sendo assim, os melhores resultados foram obtidos para a dosagem igual 20 mg.L^{-1} e pH de coagulação igual a 6,96. Ainda nessas condições, a turbidez final foi 15,3 UNT e a cor foi 60,4 uH.

Em meio mais ácido foram testadas duas condições. Na primeira, o pH do meio foi reduzido para 5,9 e nessa condição a remoção média de turbidez foi igual a 22% e de cor igual a 19%. Na segunda condição, o pH foi reduzido para 4,3 e o desempenho foi ainda mais baixo para turbidez, sendo igual 5,7%. Para cor, essa mudança de pH não gerou resultados muito diferentes e a remoção média foi igual a 20%.

Uma tendência observada nos dois cenários foi que a redução da dosagem melhorou o desempenho das coagulantes, excluindo o mecanismo de varredura como sendo predominante.

Dito isso, nessas condições, a dosagem escolhida foi 10 mg.L^{-1} com turbidez final igual a 15,6 UNT e cor igual a 55,4 uH.

Entre os três cenários avaliados, o último com ajuste do pH do meio para condições mais básicas foi o que proporcionou melhores resultados para o tratamento. Aqui a remoção média de turbidez igual a 50,5% e de cor igual a 30,6%.

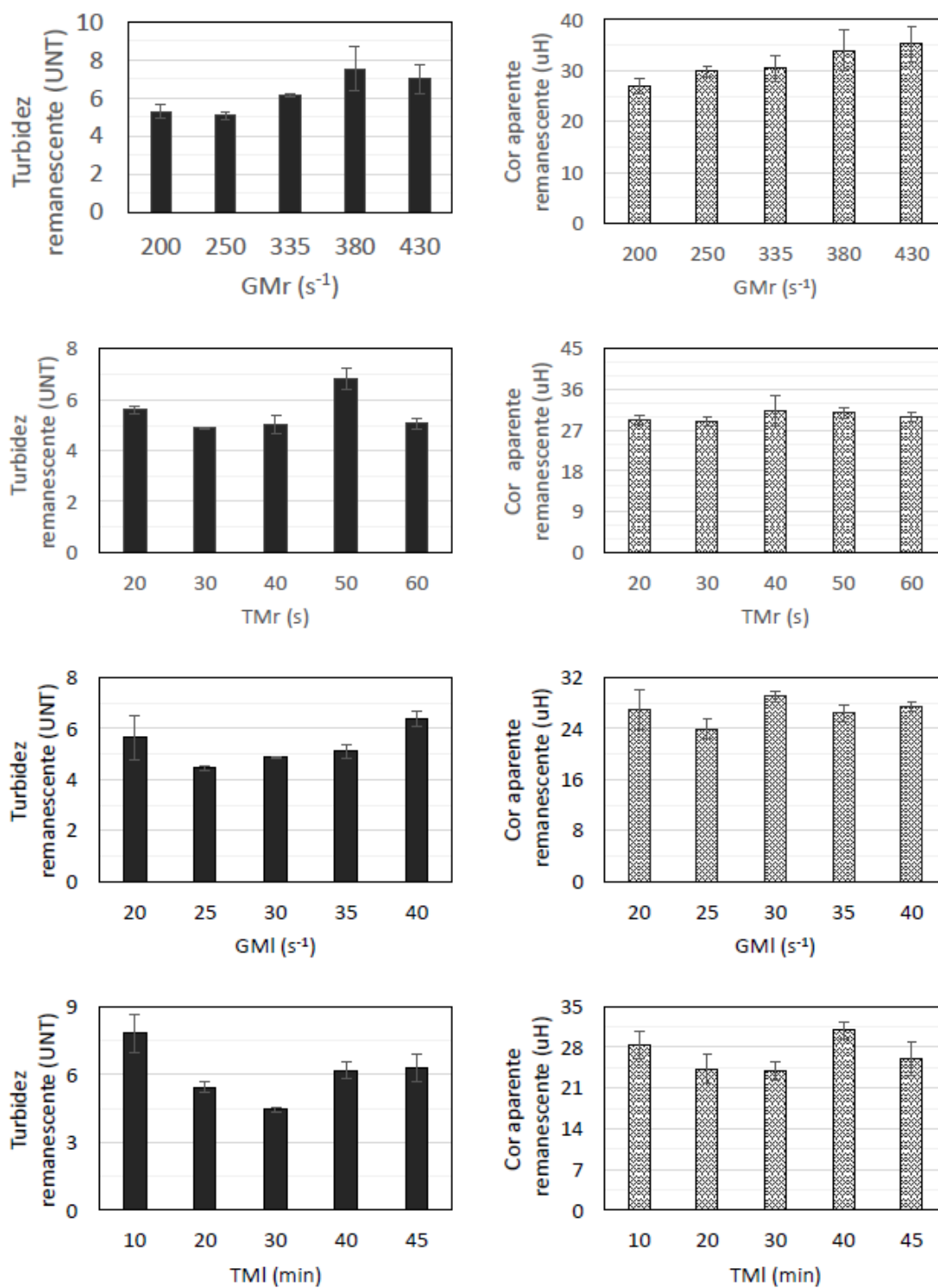
Na faixa de dosagens analisadas, com 20 mg.L^{-1} de coagulante natural e pH de coagulação igual a 9,97, foi possível reduzir a turbidez inicial para 5,94 e a cor para 30,5 uH.

Em seu estudo, Shilpa e Girish (2012) também definiram a dosagem de 20 mg.L^{-1} como sendo a ótima para o tratamento da água natural do lago Kukkarahalli. Nos ensaios, as dosagens variaram entre 10 e 60 mg.L^{-1} e o pH variou entre 8 e 11. Quanto à remoção de turbidez, esta variou entre 75 e 90%, mas para 20 mg.L^{-1} o tratamento foi mais efetivo e conseguiu reduzir a turbidez da água de 83 para 9,1 UNT.

Um ponto importante a respeito da aplicação do coagulante a base de polímeros naturais é que ele não influencia no pH final da água, diferente dos coagulantes químicos que tendem a reduzir o pH do meio.

Por fim, a otimização das condições de mistura teve seus resultados apresentados pelas Figuras 21 e 22.

Figura 21 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando as condições de mistura rápida e lenta para a *Opuntia cochenillifera* na água natural.



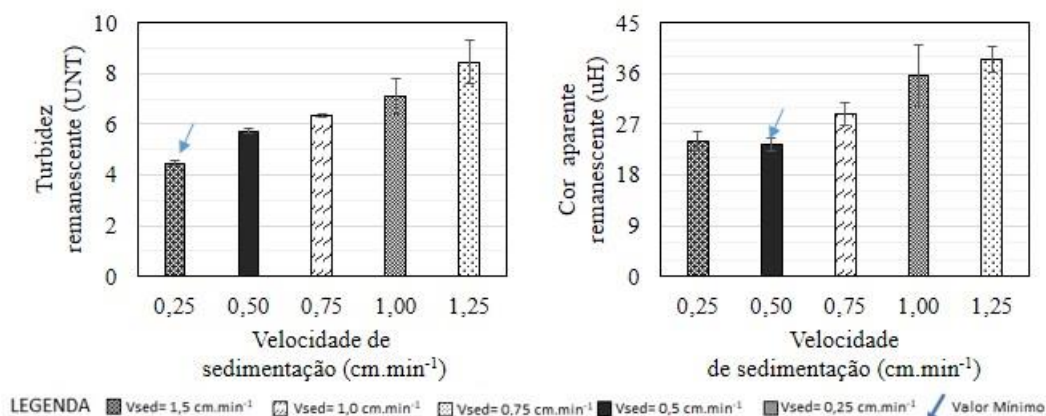
Na mistura rápida, quanto menor o gradiente e tempo de mistura rápida, mais eficiente foi o tratamento da água. Para 200 s^{-1} , a turbidez final da água foi $5,07\text{ UNT}$ e cor foi $27,03\text{ uH}$. Depois, para 30 segundos, a turbidez foi reduzida para $4,88\text{ UNT}$ e a cor para $29,03\text{ uH}$.

Para a floculação, os valores extremos avaliados tiveram pior desempenho no tratamento da água. No que diz respeito ao gradiente de mistura, para 25 s^{-1} a turbidez remanescente foi mínima e igual a $4,45\text{ UNT}$ e cor correspondente igual a $23,93\text{ uH}$.

Com um tempo de mistura lenta igual a 30 minutos, a menor turbidez final alcançada foi semelhante à anterior e igual a $4,5\text{ UNT}$ e cor igual a 23 uH .

De forma geral, o que pode se observar com os ensaios de otimização da *Opuntia cochenillifera*, é que os valores não variaram muito, diferente do que foi observado com os ensaios com coagulantes químicos que teve resultados mais discrepantes.

Figura 22 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando a velocidade de sedimentação para a *Opuntia cochenillifera* na água natural.



Por fim, com tempos de sedimentação superiores aos avaliados até então, os melhores desempenhos para remoção da cor e, principalmente, turbidez ocorreram para um tempo de sedimentação igual a 28 minutos. Ao fim do ensaio, a água clarificada apresentava turbidez remanescente igual a $4,45\text{ UNT}$ e cor igual a $23,93\text{ uH}$.

Para o uso da *Opuntia cochenillifera* no tratamento da água natural, os parâmetros de mistura otimizados foram resumidos a seguir: dosagem do coagulante= $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{STV} = 35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 9,95$, alcalinizante= $4,0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$, mistura rápida $G_{\text{MR}} = 250\text{ s}^{-1}$ e $T_{\text{MR}} = 60\text{ s}$, mistura lenta $G_{\text{ML}} = 30\text{ s}^{-1}$ e $T_{\text{ML}} = 25\text{ min}$ e sedimentação $V_{\text{sed}} = 0,25\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ (tempo de sedimentação= 28 minutos).

Comparando a qualidade da água clarificada antes e depois da otimização dos parâmetros de mistura, nota-se aumento de, aproximadamente, 34% da remoção da turbidez e 28% da cor aparente.

5.2.2 *Água preparada*

5.2.2.1 *Sulfato de alumínio*

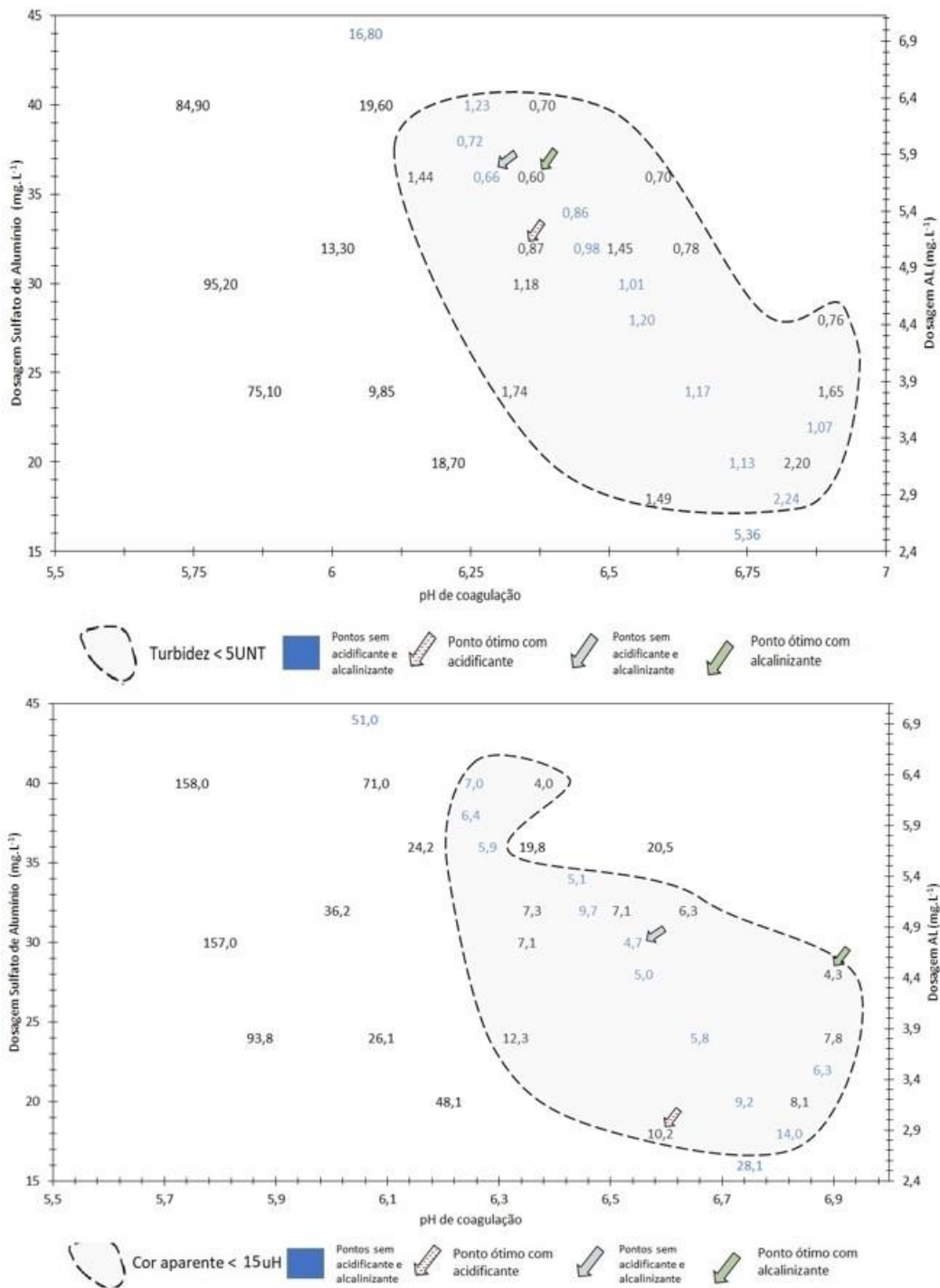
Durante os ensaios com sulfato de alumínio, a turbidez da água variou entre 87 e 160 UNT, essa variação ocorreu pelo acúmulo de partículas de caulinita no fundo do reservatório à medida em que os ensaios de tratabilidade eram feitos.

Quando o volume era baixo, a mínima agitação suspendia novamente as partículas e a turbidez atingia esses picos, como o de 160 UNT. Então, apesar de ser uma água preparada em laboratório, foi verificada essa inconveniência em relação ao uso da caulinita.

A cor não variou tanto quanto a turbidez, ficando entre 140 e 173 uH. O pH natural da água também não variou expressivamente e ficou na faixa 7,03-7,66.

Ensaio sem e com correção de pH do meio foram feitos para dosagens entre 10 e 46 mg.L⁻¹ (ou 2,8 e 7,2 mgAl.L⁻¹). Os resultados são apresentados pela Figura 23.

Figura 23 - Diagramas de coagulação para turbidez e cor aparente remanescentes na água preparada: dosagem de sulfato de alumínio entre até 46 mg.L^{-1} , pH entre 5,5 e 7, mistura rápida de $\text{GMr} = 1000 \text{ s}^{-1}$ e $\text{TMr} = 60 \text{ s}$, mistura lenta de $\text{GMI} = 20 \text{ s}^{-1}$ e $\text{TMI} = 30 \text{ min}$, e velocidades de sedimentação de $1,5 \text{ cm.min}^{-1}$



Quando não houve correção do pH do meio, a melhor faixa de atuação do coagulante foi para dosagens entre 14 e 40 mg.L⁻¹, onde a remoção média de turbidez foi igual a 98,7% e de cor foi igual a 94,5%. Fora dessa faixa, a remoção de turbidez foi menor que 30% e de cor foi igual a 10%.

Para o ponto ótimo de coagulação, a melhor dosagem de sulfato de alumínio foi igual a 36 mg.L⁻¹ com pH de coagulação igual a 6,28. Nesse ponto, a turbidez remanescente da água ficou em 0,66 UNT e a cor em 5,9 uH.

Corrigindo o pH do meio para valores mais ácidos, a melhor faixa de atuação do coagulante ficou mais estreita, entre 24 e 36 mg.L⁻¹, e foi menos eficiente. Nessa faixa, a remoção média de turbidez foi 86% e de cor foi 73,5%.

Entre esses valores, com uma dosagem de 32 mg.L⁻¹ e pH de coagulação correspondente de 6,36, a turbidez da água atingiu seu menor valor igual a 0,87 UNT.

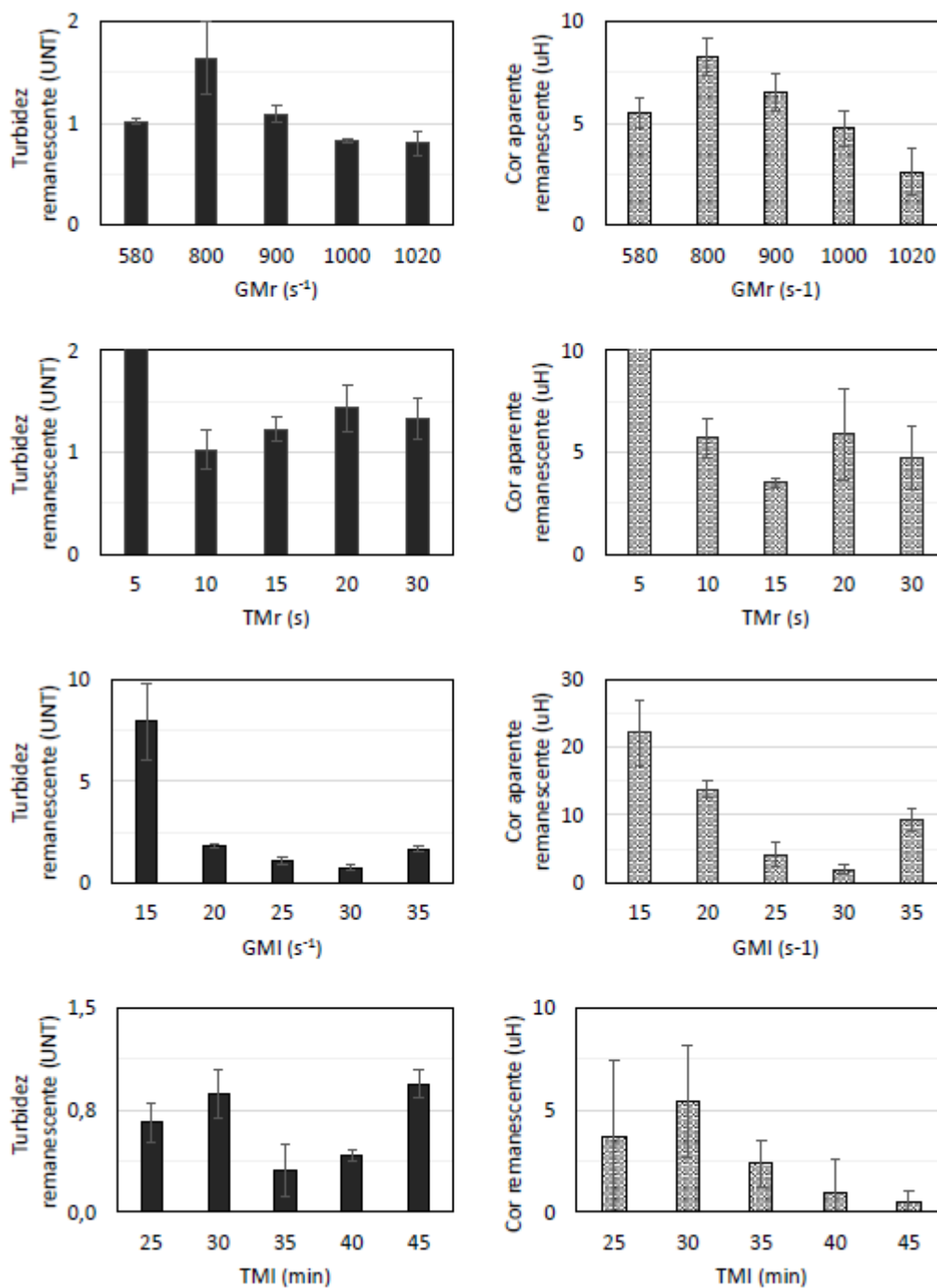
O último cenário avaliado, para construção do diagrama de coagulação desse coagulante, foi com um pH mais alcalino. Nessas condições, a atuação do coagulante foi melhor para maiores dosagens que estavam concentradas entre 32 e 40 mg.L⁻¹, onde a remoção média da turbidez foi igual a 99,3% e da cor foi 93%.

Nessa mesma faixa, quando aplicada uma dosagem de coagulante igual a 36 mg.L⁻¹ para um pH de coagulação igual a 6,36, a turbidez remanescente foi igual a 0,6 UNT e cor igual a 19,8 uH.

Baghvand et al. (2010) também avaliaram a performance do sulfato de alumínio no tratamento de águas com adição de caulinita. Assim como nesse estudo, os autores encontram uma ampla faixa de atuação para o coagulante, entre (5 e 50 mg.L⁻¹), mas o pH foi mais restritivo e as melhores performances ocorreram para o pH em torno de 7.

Para os ensaios de otimização que compreendem a segunda parte dos ensaios de tratabilidade, optou-se pela aplicação do coagulante sem correção do pH do meio, ou seja, com a dosagem comercial igual a 36mg.L⁻¹, ou dosagem de alumínio igual a 5,67 mg.L⁻¹.

Figura 24 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando as condições de mistura rápida e lenta para o sulfato de alumínio e água preparada.



Para o gradiente de mistura rápida, quanto maior o seu valor, maior foi a remoção de turbidez e cor aparente. Quando ele foi igual a 1020 s^{-1} , a turbidez remanescente foi igual a 0,81 UNT e a cor igual a 2,63 uH.

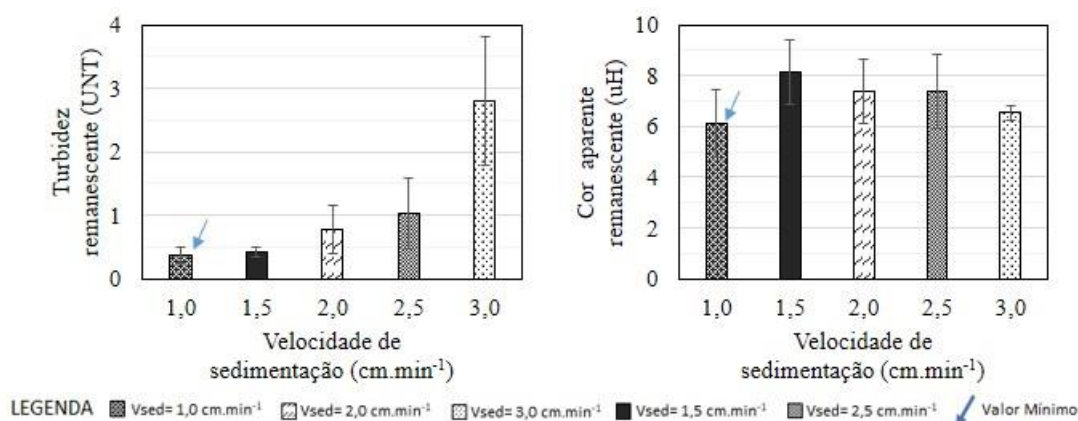
Variando os tempos de mistura rápida, foi notável que 5 segundos não foi suficiente para garantir com eficiência a reação do coagulante com as partículas presentes na água. Mas, a partir desse valor, quanto mais rápida a mistura, mais eficiente foi o tratamento na remoção de turbidez. Por exemplo, com dez segundos, a turbidez remanescente foi igual a 1,03 UNT e a cor igual a 5,7 uH.

Em seguida, otimizando os parâmetros da floculação, verificou-se que, entre 15 e 30 s⁻¹, o tratamento é mais eficiente quanto maior for o gradiente de mistura. Entretanto, aplicando um gradiente de 35 s⁻¹, a qualidade do tratamento voltou a decair.

Sendo assim, 30 s⁻¹ foi o gradiente escolhido, pois conseguiu reduzir a turbidez da água para 0,77 UNT e a cor aparente para 2,03 uH.

Quanto ao tempo de floculação, maior tempo de mistura lenta proporcionou maior remoção de cor. Mas esse estudo levou em consideração a maior remoção da turbidez inicial da água. Por isso, foi selecionado o tempo de mistura lenta de 35 minutos que conseguiu reduzir a turbidez da água para 0,31 UNT e, com a mesma velocidade de sedimentação, reduziu a cor para 2,4uH.

Figura 25 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando a velocidade de sedimentação para o sulfato de alumínio e água preparada.



Por fim, tanto as remoções de turbidez quanto de cor foram ótimas para o maior tempo de sedimentação avaliado, ou seja, 7 minutos. Com esse tempo, a água clarificada apresentou turbidez e cor iguais a 0,37 UNT e 6,13 uH, respectivamente.

Para o uso do sulfato de alumínio no tratamento da água natural, os parâmetros de mistura otimizados e resumidos foram: dosagem comercial= 36 mg.L⁻¹, dosagem de Al = 5,7 mg.L⁻¹, pH= 6,33, sem correção de pH, mistura rápida G_{MR} = 1020 s⁻¹ e T_{MR} = 10

s, mistura lenta $G_{ML} = 30 \text{ s}^{-1}$ e $T_{ML} = 35 \text{ min}$ e sedimentação $v_{sed} = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ (tempo de sedimentação= 7 minutos).

Com a otimização dos parâmetros de mistura, foi possível aumentar em 62% a eficiência do tratamento para remoção de turbidez. Para a cor, nesse estudo, a otimização não aumentou expressivamente a remoção da cor e os valores foram semelhante, pós-construção do diagrama e pós-otimização das condições de mistura.

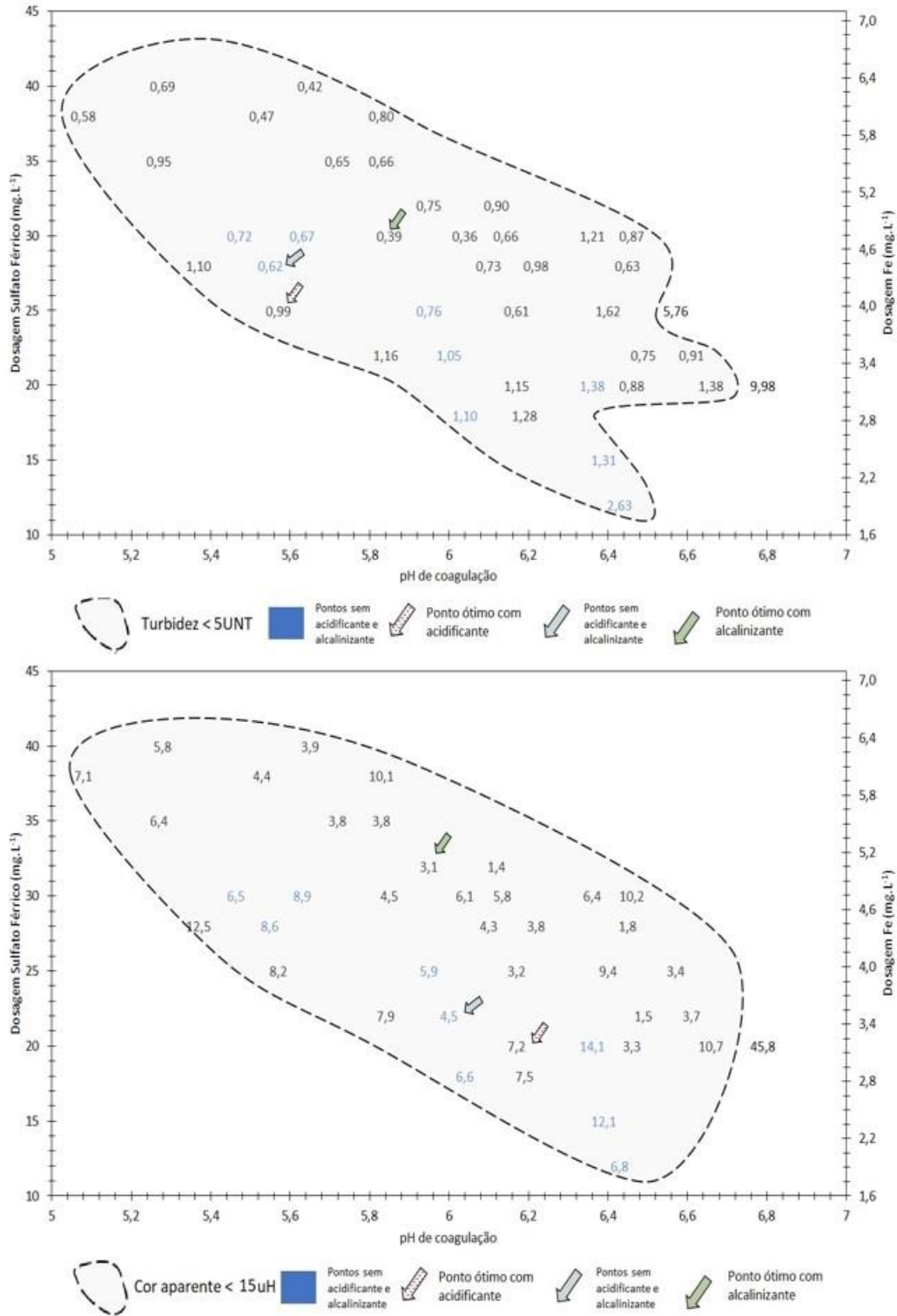
5.2.2.2 *Sulfato férrico*

Nos ensaios de tratabilidade da água preparada com sulfato férrico, a turbidez inicial da água variou entre 101 e 163 UNT, enquanto a cor variou em um intervalo menor que ficou entre 132 e 166uH. O pH médio da água preparada foi 7,47.

Quanto ao coagulante, a dosagem comercial do produto variou entre 10 e 65 mg.L^{-1} e a dosagem correspondente de ferro entre 2,8 e 18,2 mg.L^{-1} . Ainda durante os ensaios, o pH médio da água preparada foi 7,47.

Os resultados obtidos para a construção dos diagramas de coagulação são exibidos na Figura 26.

Figura 26 - Diagramas de coagulação para turbidez e cor aparente remanescentes na água preparada: dosagem de sulfato férrico até 45 mg.L⁻¹, pH entre 5 e 7, mistura rápida de GMr = 1000 s⁻¹ e TMr = 60 s, mistura lenta de GMI = 20 s⁻¹ e TMI = 30 min, e velocidades de sedimentação de 1,5 cm.min⁻¹.



Para dosagens acima de 10 mg.L^{-1} , independentemente do meio estar mais ácido, neutro, ou básico, a menor remoção de turbidez foi de 91% e de cor foi 70,8%.

Dito isso, quando o coagulante foi testado na água em suas condições naturais de pH, a remoção média de turbidez da água foi 99%, enquanto a remoção média a cor foi 92%.

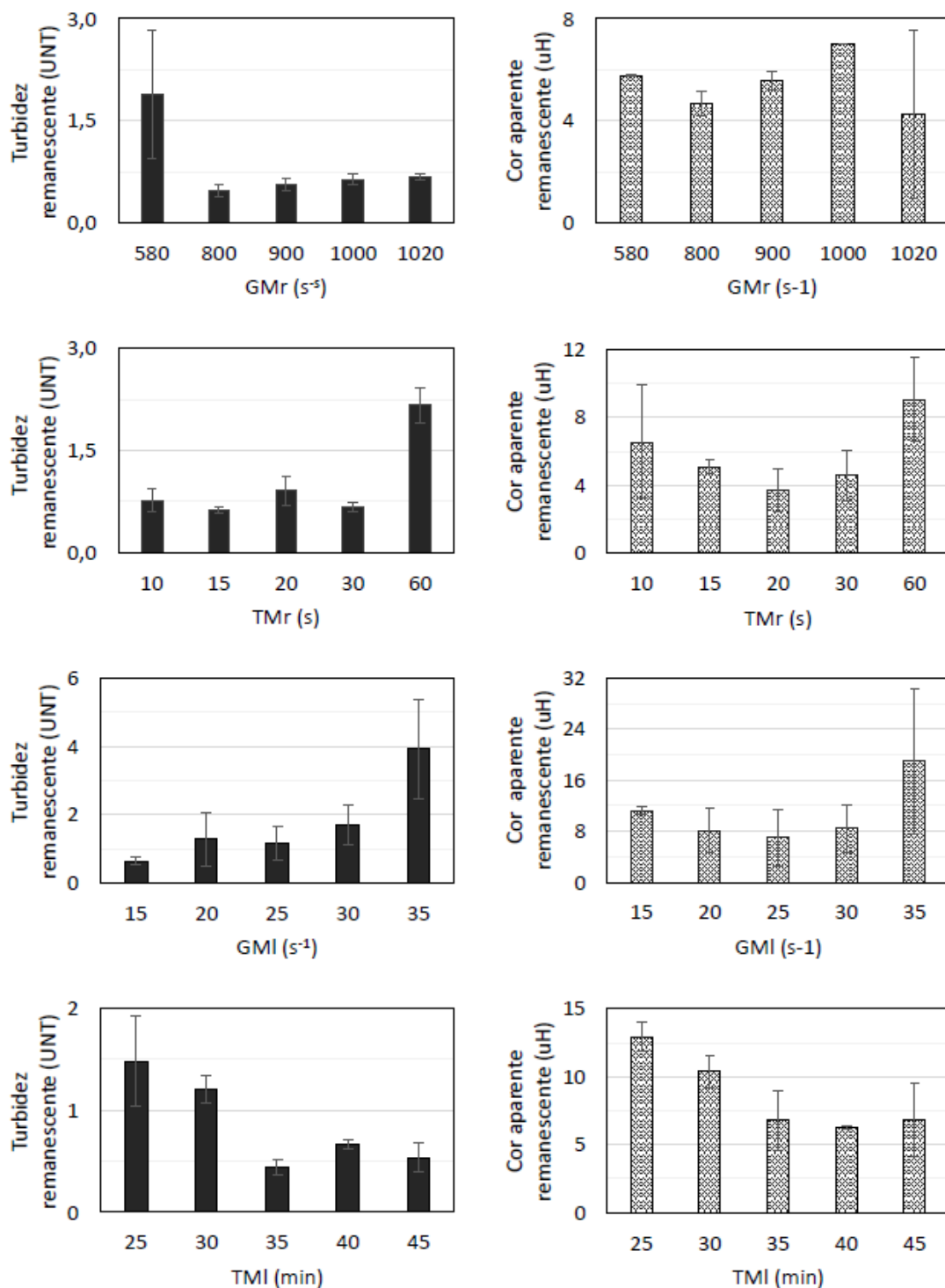
Entre as dosagens testadas, o ponto ótimo de coagulação ocorreu para dosagem igual a 28 mg.L^{-1} e pH de coagulação igual a 5,55. Ao fim do ensaio, mediu-se 0,62 UNT para turbidez e 8,6 uH para cor.

Em seguida, quando ácido foi adicionado à água pra reduzir o pH, foi com uma dosagem de coagulante igual a 25 mg.L^{-1} e pH de coagulação igual a 5,57 que a turbidez final da água clarificada foi 0,99 UNT e a cor foi 8,2.

Por fim, os ensaios de coagulação em um meio mais básico mostraram que a melhor faixa de atuação ficou entre 20 e 55 mg.L^{-1} , onde, em média, a remoção de turbidez foi 98,9% e de cor foi 95,6%.

Nessa mesma faixa, para 30 mg.L^{-1} a turbidez final da água foi 0,36 UNT e a cor foi 6,1 uH. Esse ponto, cujo pH de coagulação foi 6,04, foi selecionado para otimização dos parâmetros de mistura (Figuras 27 e 28).

Figura 27 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando as condições de mistura rápida e lenta para o sulfato férrico e água preparada.



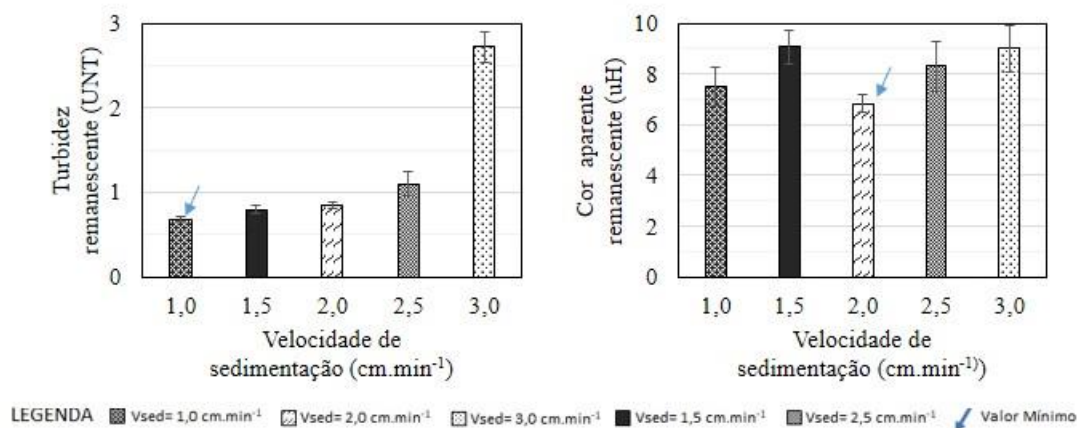
Ainda levando em consideração a maior remoção de turbidez como critério de seleção do gradiente ótimo, foi com 800 s^{-1} que a turbidez final da água foi igual a 0,48 UNT. Para esse mesmo gradiente, a cor final da água foi 4,67 uH.

Em seguida, os ensaios com diferentes tempos de mistura rápida apontaram para um melhor desempenho na remoção da turbidez e cor entre 15 e 30 segundos, com destaque para o primeiro. Com apenas 15 segundos de mistura rápida, a turbidez final da água foi igual a 0,62 UNT e cor foi 5,1 uH.

Otimizando o gradiente de mistura lenta, o padrão observado foi que quanto menor o seu valor, menor também eram os valores de cor e turbidez remanescentes. Com um gradiente baixo e igual a 15 s^{-1} , a turbidez final da água foi 0,64 UNT e a cor foi 11,13 uH.

Finalizando a otimização dos parâmetros de floculação, os maiores tempos foram aqueles que produziram águas com melhores qualidades. Mas foi com 35 minutos de mistura lenta que o sistema conseguiu reduzir a turbidez da água para 0,45 UNT e a cor para 10,37 uH.

Figura 28 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando a velocidade de sedimentação para o sulfato férrico e água preparada.



Para os diferentes tempos de sedimentação testados, percebe-se que ele influenciou mais na remoção da turbidez do que da cor. Sendo assim, maiores tempos de sedimentação proporcionar maior remoção de turbidez e, por isso, a velocidade de sedimentação escolhida foi $1\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Esta reduziu a turbidez da água para 0,68 UNT e a cor para 7,5 uH.

Para o uso do sulfato férrico no tratamento da água natural, os parâmetros de mistura otimizados foram os seguintes: dosagem comercial = 30 mg.L⁻¹, dosagem de Fe= 8,4 mg.L⁻¹, pH= 5,89, alcalinizante= 0,7 mL.L⁻¹, mistura rápida $G_{MR} = 800 \text{ s}^{-1}$ e $T_{MR} = 15 \text{ s}$, mistura lenta $G_{ML} = 15 \text{ s}^{-1}$ e $T_{ML} = 50 \text{ min}$ e sedimentação $v_{sed} = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ (tempo de sedimentação= 7 minutos).

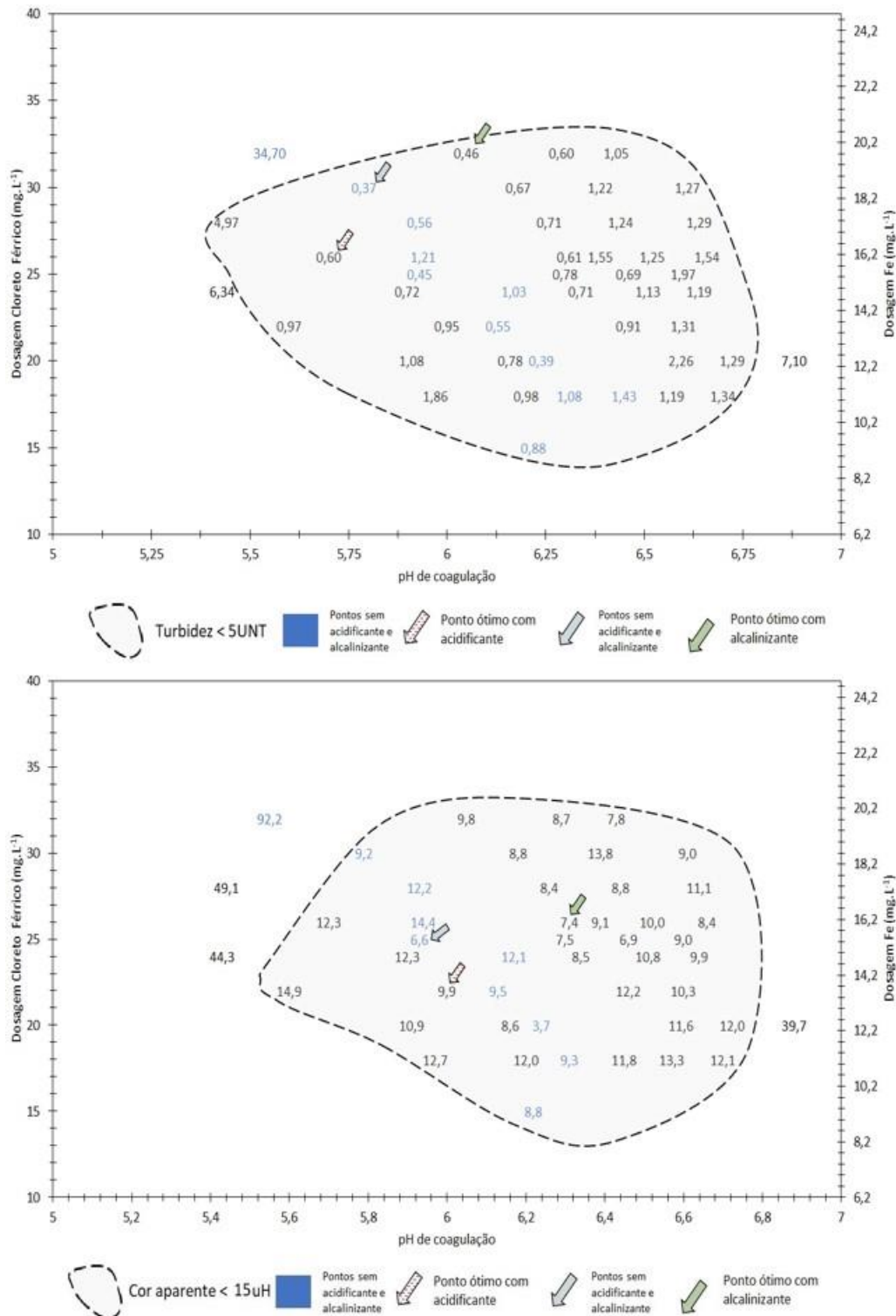
Diferente dos resultados apresentados até agora, com a otimização dos parâmetros de tratamento, não foi possível aumentar a eficiência da remoção da cor e turbidez.

5.2.2.3 Cloreto férrico

Nos ensaios com cloreto férrico, a turbidez inicial da água preparada variou entre 94 e 156 UNT e a cor entre 135 e 175 uH. Também nesses ensaios, o pH do meio oscilou entre 6,5 e 7,5.

Assim como para o sulfato férrico, a dosagem comercial variou entre 10 e 65 mg.L⁻¹, mas a dosagem do Fe para essas dosagens variou entre 6,2 e 40,3 mg.L⁻¹. Os resultados dos ensaios foram plotados nos gráficos da Figura 29.

Figura 29 - Diagramas de coagulação para turbidez e cor aparente remanescentes na água preparada: dosagem de cloreto férrico até 40 mg.L^{-1} , pH entre 5 e 7, mistura rápida de $\text{GMr} = 1000 \text{ s}^{-1}$ e $\text{TMr} = 60 \text{ s}$, mistura lenta de $\text{GMI} = 20 \text{ s}^{-1}$ e $\text{TMI} = 30 \text{ min}$, e velocidades de sedimentação de $1,5 \text{ cm.min}^{-1}$.



Sem qualquer interferência no meio, seja pela adição de hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico, a melhor faixa de atuação do coagulante foi entre $15 \text{ e } 30 \text{ mg.L}^{-1}$, com

remoção média da turbidez igual a 99,3% e da cor 93,62%. Para valores acima dessa faixa, a remoção de turbidez foi razoável e, em alguns casos, a cor da água aumentou.

Entre os valores testados, foi com uma dosagem igual a 20 mg.L⁻¹ e pH de coagulação igual a 6,24 que o tratamento conseguiu reduzir a turbidez do meio para 0,39 UNT e a cor para 3,7 uH.

Quando o pH foi corrigido para uma região mais ácida, pode-se observar um bom desempenho do coagulante para dosagens entre 18 e 26 mg.L⁻¹ com remoções de turbidez maiores que 99% e de cor maiores que 93%. Quando essa dosagem mudou de 24 para 26 mg.L⁻¹, esses desempenhos foram reduzidos para 94% e 72%.

Foi para a dosagem igual a 26 mg.L⁻¹ e pH de coagulação igual a 5,7 que o tratamento foi mais eficiente. Nesse ponto, a turbidez final atingiu 0,60 UNT e cor 12,3 uH.

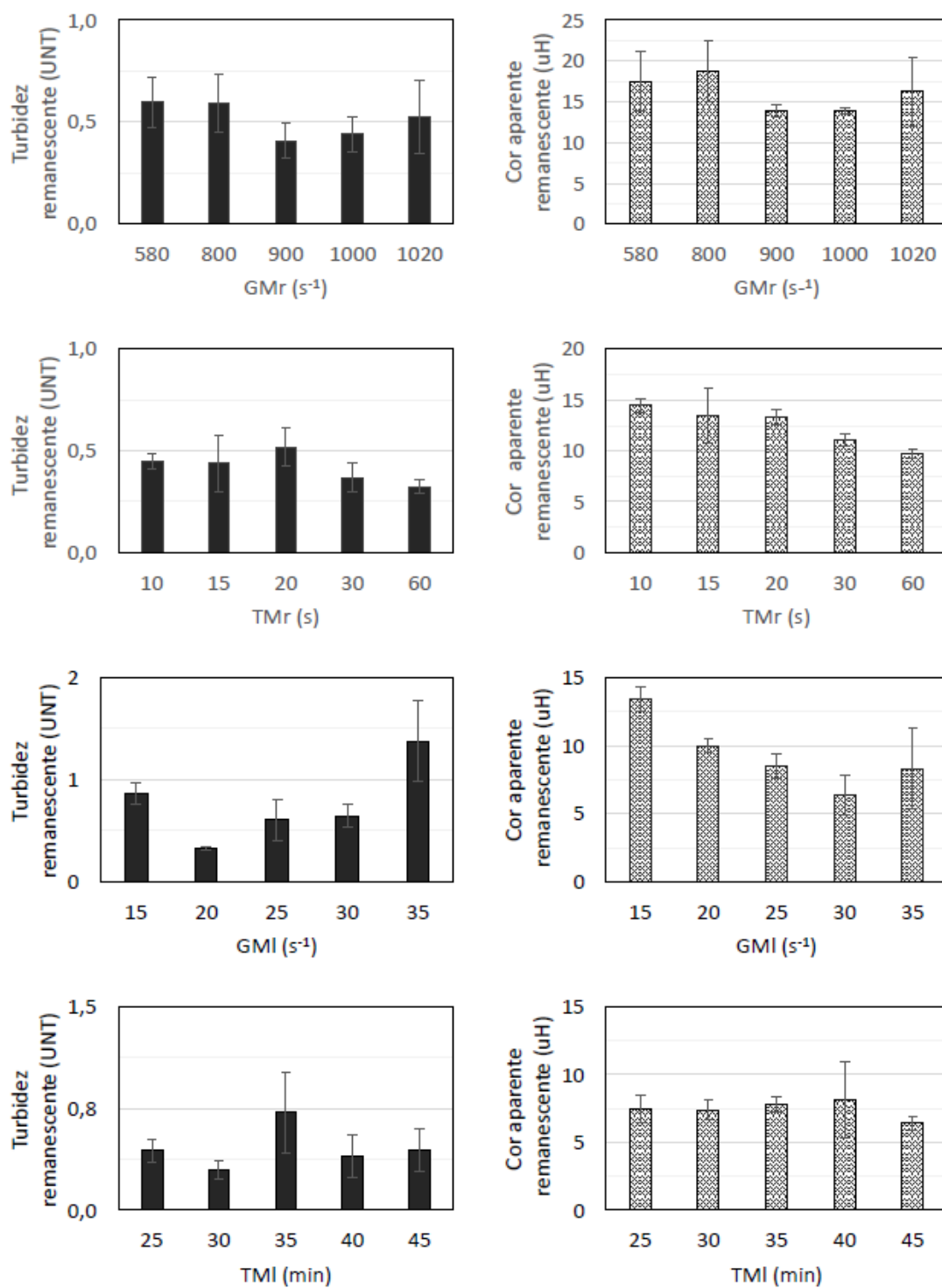
Por fim, quando o pH do meio foi corrigido para um meio mais básico, a faixa ótima de dosagem aumentou e ficou entre 18 e 32 mg.L⁻¹. Nesse intervalo, a taxa de remoção média da turbidez foi igual a 99% e da cor foi 93%.

Ainda nesse cenário, a melhor dosagem foi 30 mg.L⁻¹ onde a turbidez remanescente foi igual a 0,46 UNT, a cor foi 10,4 uH e o pH de coagulação foi 6,18.

Diante do que foi exposto e em função da menor turbidez remanescente, o ponto ótimo de coagulação com a dosagem 20 mg.L⁻¹ (ou 12,4 mgFe.L⁻¹) e pH de coagulação igual a 6,24 foi o selecionado para otimização dos parâmetros de mistura.

Baghvand *et al.* (2010) também testaram o uso do cloreto férrico no tratamento de água com turbidez elevada e igual a 100UNT. No estudo, as dosagens do coagulante variaram entre 5 e 50 mg.L⁻¹ e os pHs de coagulação foram fixados em 4, 5, 6, 7 e 8. Os resultados mostraram melhor desempenho dos coagulantes quando os pHs foram iguais a 5 e 6 e a dosagem do coagulantes igual a 10 mg.L⁻¹. Nessa faixa, a turbidez final foi menor que 0,25 UNT.

Figura 30 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando as condições de mistura rápida e lenta para o cloreto férrico e água preparada.



Em relação ao gradiente de mistura lenta, observa-se que os gráficos de remoção de turbidez e cor tiveram formas parecidas com maior eficiência de tratamento a partir do gradiente de mistura rápida igual a 900 s^{-1} .

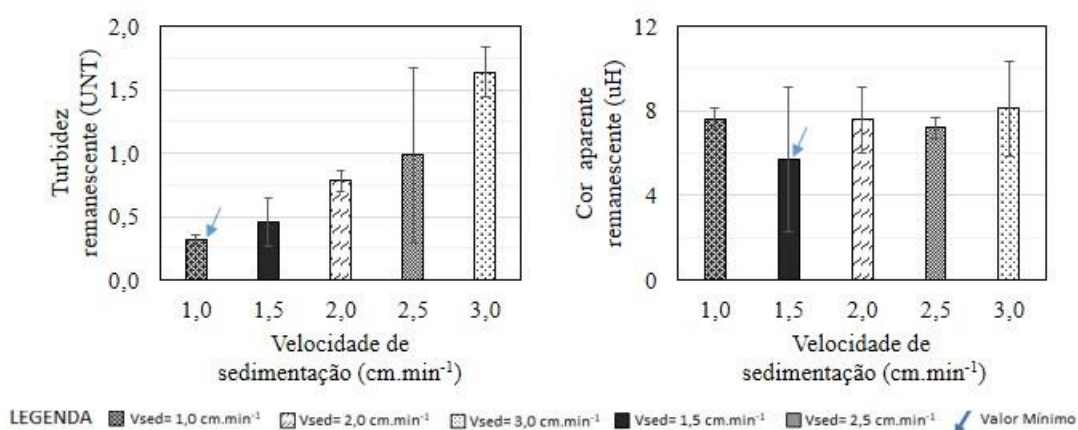
Nessa faixa, a maior remoção ocorreu para 900 s^{-1} quando a turbidez final foi igual a 0,41 UNT e a cor igual a 13,87uH.

De forma parecida, maiores tempos de mistura rápida também proporcionaram maior remoção de cor e turbidez. Com 60 segundos de mistura e reação entre coagulante e partículas coloidais, a turbidez e cor remanescentes atingiram 0,32 UNT e 9,57 uH, respectivamente.

Para remoção de turbidez, menores gradientes de mistura lenta foram mais favoráveis, mas para remoção da cor, maiores gradientes são preferíveis. Tendo nesse estudo a menor turbidez final como critério de seleção do parâmetro de mistura otimizado, com 20 s^{-1} o ensaio conseguiu reduzir a turbidez para 0,32 UNT e cor para 9,97 uH.

Esse mesmo comportamento foi observado nos ensaios de otimização do tempo de mistura lenta e, em função disso, optou-se pelo tempo de 30 minutos que reduziu a turbidez da água para 0,29 UNT e a cor para 7,4 uH.

Figura 31 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando a velocidade de sedimentação para o cloreto férrico na água preparada.



O último parâmetro otimizado, a velocidade de sedimentação, não mostrou um comportamento diferente dos outros ensaios com diferentes coagulantes e matrizes. Com sete minutos de sedimentação, a remoção de turbidez foi mais eficiente. Para a velocidade correspondente, a turbidez final da água foi 0,32 UNT e a cor foi 7,63 uH.

Resumindo, para o uso do cloreto férrico no tratamento da água natural, os parâmetros de mistura otimizados foram: dosagem comercial= 30 mg.L⁻¹, dosagem de Fe= 12,4 mg.L⁻¹, pH= 5,8, sem correção de pH, mistura rápida G_{MR} = 900 s⁻¹ e T_{MR} = 60 s, mistura lenta G_{ML} = 20 s⁻¹ e T_{ML} = 30 min e sedimentação v_{sed} = 1,0 cm.min⁻¹ (tempo de sedimentação= 7 minutos).

Com a otimização dos parâmetros de mistura, foi possível aumentar em 20% a eficiência do tratamento na remoção de turbidez. Mas assim como aconteceu com o sulfato férrico, e nesse caso para a cor, a otimização não conseguiu aumentar a eficiência da remoção desse aspecto da água.

Isso ocorreu porque em alguns ensaios, o parâmetro otimizado priorizou a remoção da turbidez que, ao longo dos ensaios, interferiu na otimização do tratamento para remoção da cor.

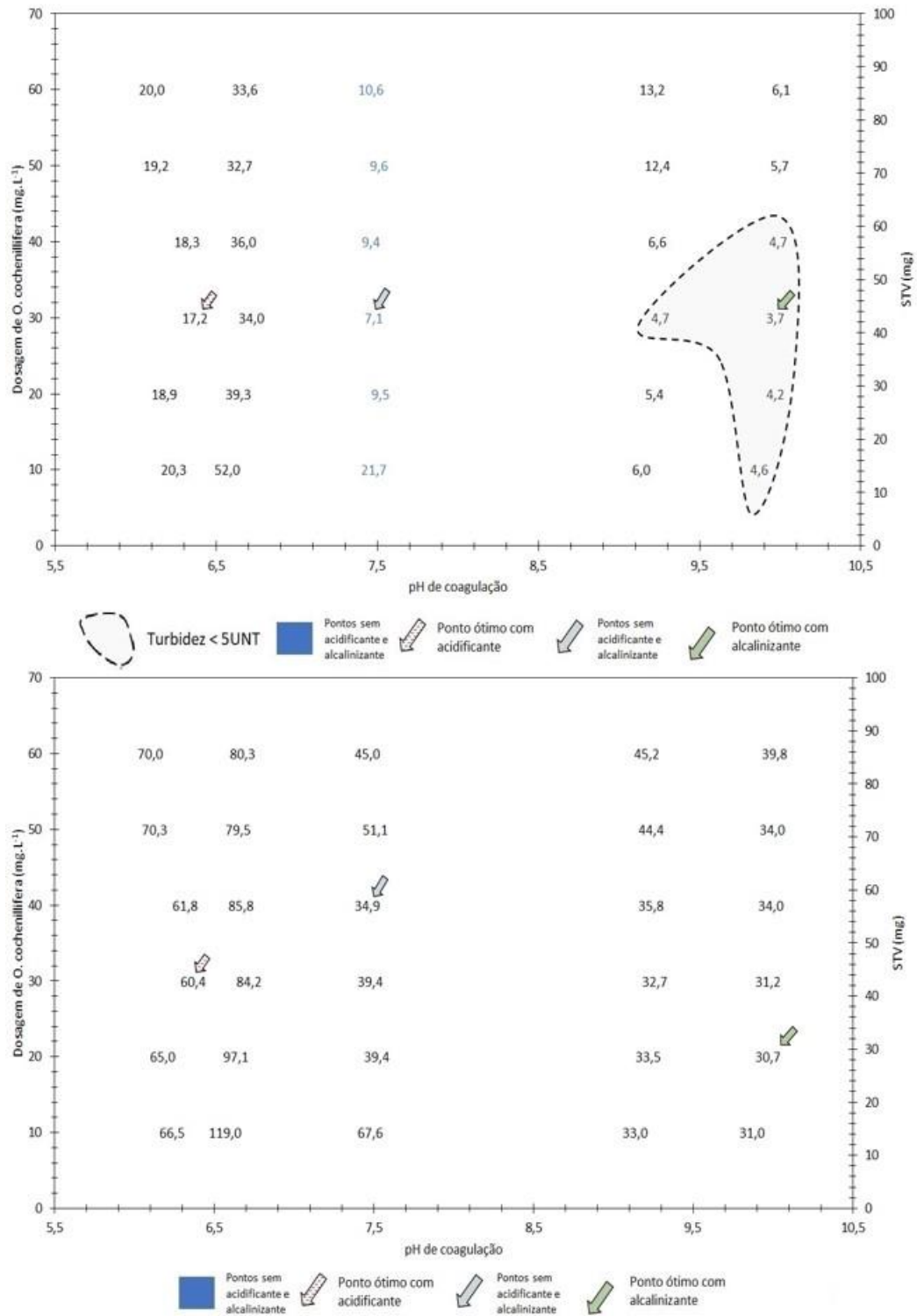
5.2.2.4 *Opuntia cochenillifera*

Os últimos ensaios de tratabilidade desse estudo foram feitos com a *Opuntia cochenillifera*. Nesses a turbidez da água variou entre 75 e 132 UNT, a cor entre 135 e 162 uH e o pH médio do meio foi 7,5.

Assim como nos ensaios com água natural, a dosagem do coagulante natural variou entre 10 e 60 mg.L⁻¹ ou 15,9 mgSTV.L⁻¹ e 92,3 mgSTV.L⁻¹.

Os resultados foram plotados nos gráficos apresentados pela Figura 32.

Figura 32 - Diagramas de coagulação para turbidez e cor aparente remanescentes na água preparada: dosagem de *Opuntia cochenillifera* até 60 mg.L^{-1} , pH entre 5,5 e 10,5, mistura rápida de $\text{GMr} = 250 \text{ s}^{-1}$ e $\text{TMr} = 60 \text{ s}$, mistura lenta de $\text{GMI} = 25 \text{ s}^{-1}$ e $\text{TMI} = 20 \text{ min}$, e velocidades de sedimentação de $0,25 \text{ cm.min}^{-1}$.



Avaliando a eficiência do coagulante natural em um meio onde não houve correção do pH, notou-se melhores desempenhos para dosagens acima de 20 mg.L⁻¹ quando a eficiência média de remoção da turbidez foi 93% e da cor 74%.

Para dosagem de coagulante igual a 30 mg.L⁻¹ e pH de coagulação igual a 7,5, o tratamento teve o seu melhor desempenho reduzindo a turbidez da água para 7,06 UNT e a cor aparente para 39,4 uH.

Quando o pH foi corrigido para uma região mais ácida, a maior acidez pareceu contribuir para o desempenho do coagulante. Foram testados dois cenários, um em que o pH do meio foi reduzido para 6,7 e no outro para 5,9.

No primeiro cenário, a remoção média de turbidez foi igual a 69,7% e de cor foi igual a 42,8%. No segundo cenário, as remoções aumentaram para 84,9% e 53,8%, com destaque para a dosagem de 30 mg.L⁻¹ que reduziu a turbidez para 17,2 UNT e o pH para 60,4 uH.

Para os casos em que houve adição de solução básica para deslocamento do pH para região mais alcalina, o mesmo padrão de comportamento observado. Também foram testados dois cenários, um onde o pH do meio era igual a 9,25 e no outro onde esse pH ficou em torno de 10,1.

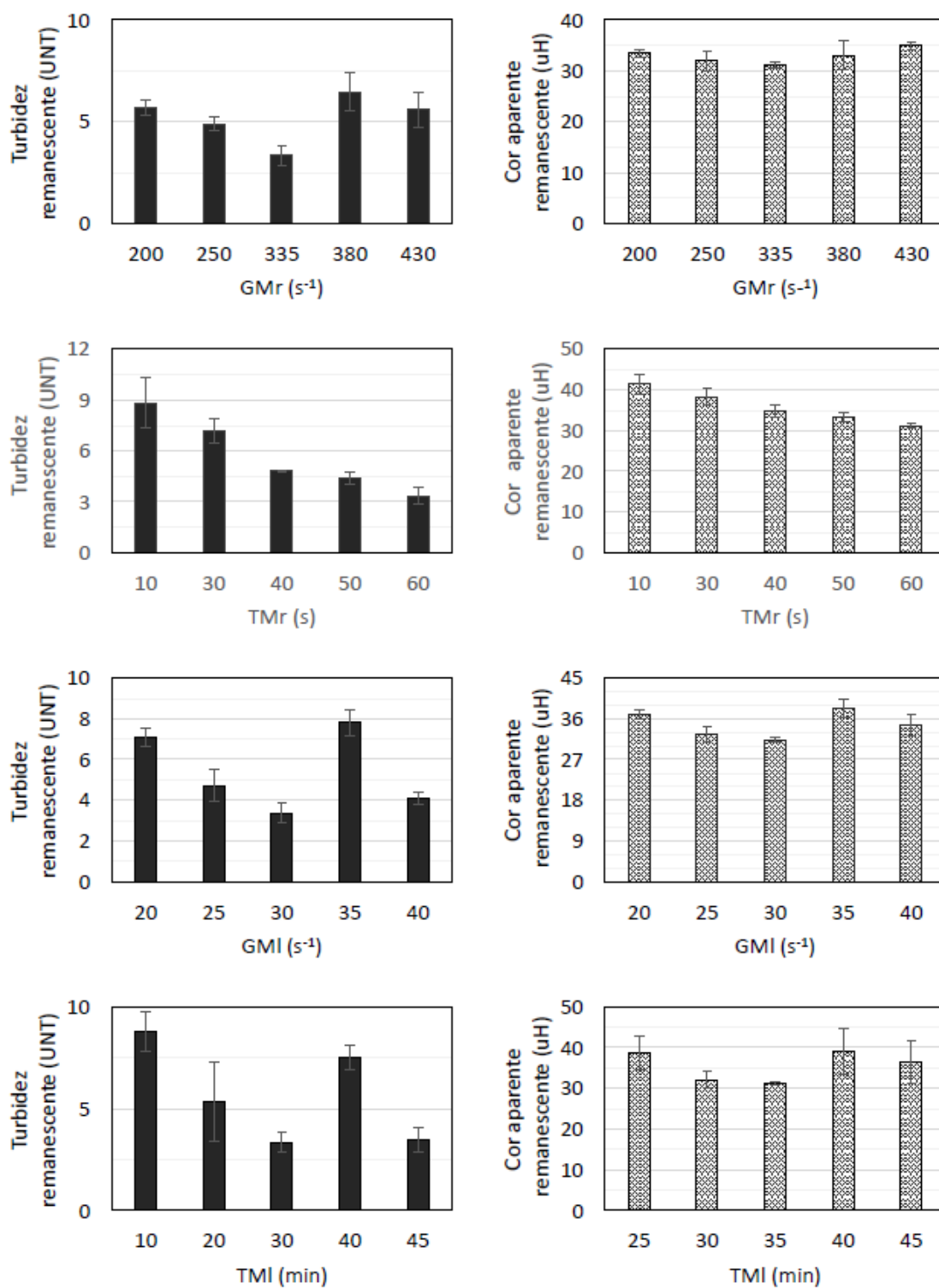
No primeiro e no segundo caso, as remoções médias de turbidez foram iguais a 89,3% e 95,9%, respectivamente. Para cor, as remoções ficaram próximas com uma pequena vantagem para o segundo cenário onde essa remoção foi de 78,4%, enquanto que no primeiro ela foi igual a 72,3%.

Usando água de estudo com características similares, Freitas (2017) também realizou ensaios de tratabilidade aplicando *Opuntia cochenillifera* como coagulante. Nos ensaios de jarreste, dosagens testadas variaram entre 5 e 50 mg.L⁻¹ e o pH coagulação entre 2 e 12.

Os resultados de Freitas (2017) mostraram remoções de turbidez entre 30 e 98,9%. Entre esses valores, a autora selecionou como ponto ótimo a dosagem de 30 mg.L⁻¹ e pH de coagulação próximo a 7.

Para os ensaios de otimização da mistura (Figuras 33 e 34), foi escolhida a dosagem de 30 mg.L⁻¹ (48,2 mgSTV.L⁻¹) no meio mais básico que, com pH de coagulação igual a 9,97, reduziu a turbidez da água para 3,66 UNT e a cor para 31,2 uH.

Figura 33 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando as condições de mistura rápida e lenta para a *Opuntia cochenillifera* na água preparada.



Para os valores de gradiente de mistura rápida testados nesse estudo, os ensaios mostraram que, até 335 s^{-1} , o tratamento é favorecido pelo aumento do gradiente de mistura. Mas a partir desse valor, o tratamento começa a perder eficiência para a remoção da cor e turbidez.

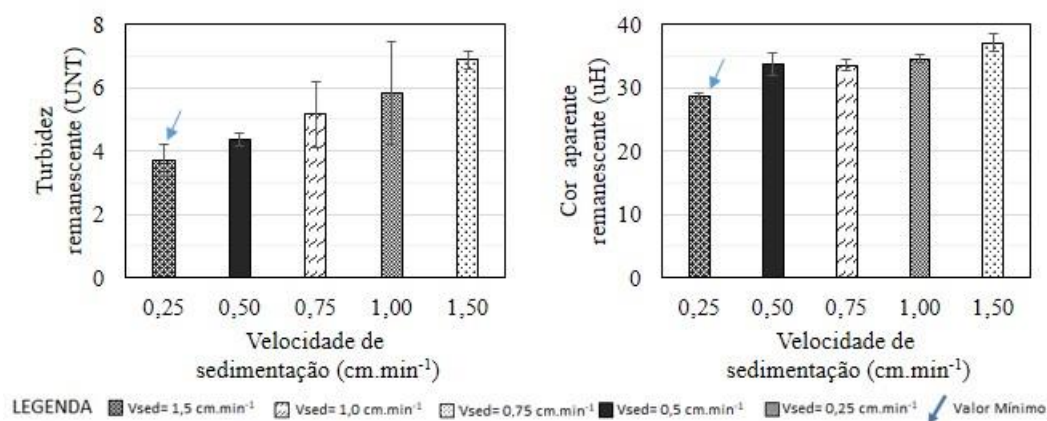
Nesse primeiro momento, o gradiente escolhido foi o de 335 s^{-1} por ter reduzido a turbidez para 3,37 UNT e a cor para 31,2 uH.

Em relação ao tempo de mistura rápida, ficou clara a necessidade maior tempo de mistura para garantir a remoção dos dois parâmetros de interesse. Com uma mistura de 60 segundos, a turbidez final da água foi igual a 3,3 UNT e cor foi 31 uH.

As otimizações dos parâmetros de mistura lenta mostraram o mesmo comportamento que o gradiente de mistura rápida. Até 30 s^{-1} e 30 minutos, o tratamento se mostrou mais eficiente pelo aumento gradativo desses parâmetros, mas a partir desses valores o tratamento começou a perder eficiência.

Por fim, com otimização da floculação para o tempo de 30 minutos, a turbidez e cor da água clarificada foram iguais a 3,37 UNT e 31,2 uH, respectivamente.

Figura 34 - Turbidez e cor aparente remanescentes otimizando a velocidade de sedimentação para a *Opuntia cochenillifera* na água preparada.



Por fim, menores velocidades de sedimentação foram melhores para a eficiência do tratamento. Com um tempo de sedimentação igual a 28 minutos, a turbidez da água foi reduzida para 3,7 UNT e a cor para 28,6 uH.

Para o uso da *Opuntia cochenillifera* no tratamento da água natural, os parâmetros de mistura otimizados foram: dosagem= 30 mg.L^{-1} , dosagem STV = $48,2\text{ mg.L}^{-1}$, pH= 10,05, alcalinizante= $4,0\text{ mL.L}^{-1}$, mistura rápida $G_{MR} = 335\text{ s}^{-1}$ e $T_{MR} = 60\text{ s}$, mistura lenta

$G_{ML} = 30 \text{ s}^{-1}$ e $T_{ML} = 30 \text{ min}$ e sedimentação $v_{sed} = 0,25 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ (tempo de sedimentação = 28 minutos).

Através da otimização dos parâmetros de mistura, foi possível aumentar em quase 10% a remoção da cor enquanto que o valor da turbidez não variou expressivamente

5.2.3 Análise comparativa entre os coagulantes

5.2.3.1 Ensaios de tratabilidade

A Tabela 10 apresenta um resumo das melhores condições dos ensaios de tratabilidade para cada uma das matrizes de estudo e seus respectivos coagulantes.

Tabela 10 - Ensaios de tratabilidade otimizados para água natural e preparada.

Matriz	Água Natural				Água Preparada			
	SA	SF	CF	OC	SA	SF	CF	OC
Coagulante*	SA	SF	CF	OC	SA	SF	CF	OC
Dosagem do coagulante (mg.L ⁻¹)	20	22,5	15	20	36	30	30	30
Dosagem de alcalinizante (mL.L ⁻¹)	2,5	3,0	1,0	4,0	-	0,7	-	4,0
pH de coagulação	7,25	6,95	6,79	9,95	6,33	5,89	5,80	10,05
$G_{MR} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	800	1000	800	250	1020	800	900	335
$T_{MR} \text{ (s)}$	10	10	10	30	10	15	60	60
$G_{ML} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	15	20	20	25	30	15	20	30
$T_{ML} \text{ (min)}$	40	30	30	30	35	35	30	30
$T_{sed} \text{ (min)}$	7	7	7	28	7	7	7	28

(*) SA representa o Sulfato de Alumínio; SF o Cloreto Férrico; CF o Cloreto Férrico; e OC a *Opuntia cochenillifera*.

Para o tratamento da água do Córrego Monjolinho/SP, os coagulantes testados nesse estudo tiveram uma melhor faixa de atuação para o intervalo de dosagem entre 10 e 30 mg.L⁻¹ e uma faixa de pH de coagulação em torno de 7 (coagulantes químicos) e 10 (coagulante natural).

Ainda nessa faixa, os resultados mostraram que o processo de coagulação de água com baixa turbidez (10-50 NTU) pode ser assegurada pelos quatro coagulantes, principalmente os químicos, com baixas dosagens de coagulante (15-22,5 mg.L⁻¹).

Nos ensaios com água preparada, as melhores faixas de atuação foram mais amplas com valores que iam de 14 mg.L⁻¹ a 55 mg.L⁻¹. Ainda comparando com os resultados da matriz anterior, o pH de coagulação reduziu em mais ou menos uma unidade para os coagulantes químicos e se manteve igual para o coagulante natural.

Pelo fato de ser uma água com turbidez elevada, era de se esperar o tratamento exigisse uma concentração maior de coagulantes. Então, para todos os coagulantes, a quantidade de coagulante requerido aumentou.

Ainda no que diz respeito às dosagens, para todos os ensaios e, principalmente aqueles com água natural, dosagens acima dessas faixas reduziram a eficiência do tratamento chegando, em alguns casos, a piorar a qualidade da água.

Essa redução de eficiência ocorre porque a super dosagem pode provocar a reversão das cargas superficiais das partículas coloidais e promover a sua reestabilização.

Os sais férricos e de alumínio são conhecidos por hidrolisarem rapidamente quando em contato com água. Ainda que não se saiba muito sobre a distribuição dos produtos dessa hidrólise, sabe-se que ela produz espécies catiônicas.

Quando são absorvidas pelas partículas coloidais carregadas negativamente, as espécies catiônicas neutralizam-nas, chegando a interferir negativamente no processo de floculação porque quando em excesso acabam estabilizando as partículas do meio.

O impacto dessas interações é negativo porque sabe-se que o objetivo da coagulação é justamente desestabilizar as partículas coloidais para que, na floculação, elas consigam se aglomerar e formar os flocos. Por isso, Baghvand *et al.* (2010) e Malik (2018) destacam a importância do controle da dosagem de coagulante pelas ETAs.

Ainda de acordo com Bache *et al.* (2018), tanto a subdosagem quanto a super dosagem devem ser evitadas nessa etapa do tratamento da água. Segundo os autores, a existência significativa de partículas primárias carregadas negativamente é uma condição importante para ocorrência do mecanismo de varredura quando os coagulantes, principalmente os metálicos, são aplicados.

De forma geral, dosagens abaixo da ótima são insuficientes porque não garantem o recobrimento das impurezas presentes na água e assim, eliminação as forças de repulsões entre elas. E, como foi mencionado, dosagens acima da faixa ótima também não recomendadas porque interferem nas interações eletrostáticas entre partículas.

A eficiência do tratamento se mostrou dependente não só da dosagem do coagulante, mas também do pH. À medida em que ele aumenta, pela adição de solução básica antes do tratamento, também aumenta o número produtos no meio, como espécies de alumínio, e as partículas são facilmente absorvidas e co-precipitam.

De acordo com Baghvand *et al.* (2010) águas com baixa turbidez são difíceis de coagular devido à baixa concentração de partículas estáveis. Duan e Gregory (2003) afirmam que no pH natural da água, cátions altamente carregados (como Al^{3+} e Fe^{3+}) não são encontrados em concentrações significativas sendo que eles são mais eficientes para desestabilização das partículas coloidais do meio.

Em alguns casos opta-se pela adição de turbidez sintética para formação de flocos mais pesados e, assim, remover as partículas da água. Foi o caso da água preparada que tinha turbidez igual a, aproximadamente, 100 UNT.

No caso da água natural, a melhor alternativa encontrada foi com correção para um pH mais alcalino e que influenciasse na especiação de produtos da hidrólise altamente carregados e eficientes para os processos de coagulação e floculação. Além de contribuir para o tratamento, espera-se que o pH alcalino também contribua para a redução de alumínio residual na água clarificada, por exemplo. (JIAO *et al.*, 2015)

O pH do meio também influencia no mecanismo predominante de coagulação e para pH mais ácidos, por exemplo, o mecanismo de neutralização de cargas é predominante, formando flocos com menos resistência à quebra (JIAO *et al.*, 2016). Tal relação explica o porquê do desempenho dos coagulantes em meio ácido ter sido inferior ao desempenho dos mesmos em condições básicas e até alcalinas.

Silanpää *et al.* (2018) consideram que o pH de coagulação dito ótimo para o sulfato de alumínio está entre 5,5 e 7,5, quando a solubilidade do sal é mínima e maior parte do seu volume é transformado em partículas sólidas. Para os coagulantes férricos, esse intervalo é mais estreito, entre 5,5 e 7.

Independentemente da matriz de estudo, para os ensaios com os coagulantes químicos, os pHs de coagulação estavam inseridos nessa faixa.

Os autores também ressaltam que valores de pH extremos, como 3 e 11, diminuem consideravelmente o poder de desestabilização do coagulante, ou seja, o processo perde eficiência.

A Portaria de Consolidação N°5/2017 recomenda que para a distribuição, esse pH esteja entre 6 e 9,5, mas como essas águas ainda passariam por outras etapas do tratamento, é possível que esse pH também se altere.

As ETAs que operam sob o mecanismo de varredura destacam a importância em manter o pH do meio próximo a 7, justamente para minimizar a necessidade de novas correções nas etapas subsequentes.

Outro benefício associado ao mecanismo de varredura é que ele forma flocos de maiores tamanhos e sedimentabilidade (Figura 35). A longo prazo, pode-se dizer que essas características aumentam o tempo de manutenção dos filtros pois, entre outros fatores, suas operações são influenciadas pelo tamanho e concentração das partículas do afluente e propriedades químicas das suas superfícies (JIAO et al., 2017; VADASARUKKAI; GAGNON, 2017).

Figura 35 - Flocos formados no tratamento da água natural com cloreto férrico.



Fonte: O autor (2020)

Com os coagulantes químicos, como foi mencionado, foi possível garantir a eficiência do tratamento e manter o pH do mais próximo do neutro. Para aplicação do coagulante natural, priorizou-se a remoção de turbidez e cor, mas o pH de coagulação alto exigirá correção nas próximas etapas. Caso não seja corrigido, valores próximos 10 pode promover incrustações nos sistemas de tratamento e abastecimento.

Por não atuar pelos mecanismos de varredura ou de adsorção e neutralização de cargas, acredita-se, assim como Miller *et al.* (2008), que para a *Opuntia cochenillifera* o mecanismo de coagulação predominante é adsorção e formação de pontes

Os autores também estudaram a aplicação da *Opuntia cochenillifera* para o tratamento da água e também operaram o processo para a faixa de pH entre 8 e 10 e como

havia sido reportado por Zhang *et al.* (2006), a *Opuntia spp.* é mais efetiva trabalhando em um pH próximo a 10 do que a valores em torno de 6.

Sobre os parâmetros de mistura, na literatura, algumas recomendações ainda são contraditórias. Mas esse estudo mostrou a importância em garantir as melhores condições de misturas para otimizar o desenvolvimento dos flocos e, conseqüentemente, a eficiência do tratamento.

Enquanto os tempos de mistura rápida precisam ser curtos para garantir as reações entre partículas coloidais e coagulantes, os tempos de mistura lenta devem garantir a interação necessária entre as partículas. É esse tempo de contato que garanta o pleno desenvolvimento dos flocos, adsorção de impurezas, mas que ao mesmo tempo impeça a reestabilização das partículas.

Para esse estudo, nas condições testadas, a mistura instantânea favoreceu o tratamento mediante o uso de químicos, com exceção do cloreto férrico em água preparada. Tempos de mistura rápida maiores também foram necessárias para ambos os ensaios com coagulante natural.

Para o tempo de mistura lenta, não houve muita distinção entre os coagulantes químicos e naturais. Os tempos otimizados variam entre 30 e 40 minutos.

Quanto à influência dos gradientes de mistura, sabe-se que ela está associada à resistência limitada dos flocos e, por isso, é importante controlar, otimizar e evitar que em vez de piorar a qualidade da água, o tratamento esteja favorecendo o pleno desenvolvimento dos flocos.

Oliveira *et al.* (2016) avaliaram para um tempo de floculação fixo, a influência do gradiente de mistura lenta na eficiência do tratamento em função do tamanho dos flocos formados. Para o gradiente igual a 20 s^{-1} , os flocos foram maiores do que aqueles formados quando o gradiente foi de 60 s^{-1} , modificando não só a performance do tratamento, mas também a remoção da turbidez inicial da água

Estudos de Li *et al.* (2006) e Manning e Dyer (1999) também mostraram como o tamanho do floco e sua resistência à quebra são inversamente proporcionais aos gradientes de velocidade. Por isso, altos gradientes impedem o equilíbrio dinâmico entre os fenômenos de floculação e quebra dos flocos.

Para os valores testados nesse estudo, alguns gradientes tiveram desempenho parecidos e mostraram que um certo grau de acréscimo ou decréscimo é tolerado. Em outros casos, a transição do gradiente ou tempo muito altos podem levar à quebra dos flocos, enquanto valores mais baixos podem promover reações incompletas

De forma geral, para os coagulantes químicos e valores testados, a tendência observada foi: maiores gradientes de mistura rápida e menores gradientes de mistura lenta. Para o coagulante natural, menores gradientes de mistura rápida e lenta foram preferíveis.

Para todos os cenários avaliados, maior tempo de sedimentação foi indicativo de maior eficiência do tratamento, levando a entender que maiores flocos são formados. Em suas pesquisas, Lapointe e Barbeau (2016) e Oliveira *et al.* (2016) concluíram que a velocidade de sedimentação está associada ao tamanho médio dos flocos.

Em termos de projeção e operação de ETAs, o tempo de sedimentação é um fator de projeto importante e que precisa ser levado em consideração na escolha do melhor tratamento, principalmente quando há um aumento na vazão afluyente da ETA ou de demanda por água.

Para a *Opuntia cochenillifera*, por exemplo, o tempo de sedimentação chegou a 28 minutos, quatro vezes mais que o tempo necessário para os coagulantes químicos e ainda assim foi menos eficiente na remoção de cor e turbidez.

Por fim, é importante destacar que além de melhorar a qualidade da água a tratada, a otimização dos parâmetros de mistura também pode representar economia no custo de operação das ETAs.

5.2.3.2 Características físico químicas da água clarificada

A seguir, os mesmos resultados realizados para caracterização da água natural (Tabela 3) e da água preparada (Tabela 9) foram feitos para a água clarificada (Tabela 11).

Além de avaliar a eficiência do tratamento na remoção da turbidez e cor, essa tabela também permite avaliar como outros parâmetros se comportaram mediante as dosagens de coagulante e condições de mistura as quais foram submetidos.

Tabela 11 - Caracterização físico-química da água clarificada após realização dos ensaios em jarreste com água natural e preparada.

Matriz de Estudo	Água Natural				Água Preparada			
	SA	SF	CF	OC	SA	SF	CF	OC
Coagulante*								
Temperatura (°C)	23	22	21	21	21	21	24	23
Turbidez (UNT)	0,26 ± 0,05**	0,26 ± 0,03	0,17 ± 0,01	5,67 ± 0,18	0,60 ± 0,02	0,71 ± 0,02	0,66 ± 0,16	3,17 ± 0,42
Cor aparente (uH)	3,2 ± 0,7	5,5 ± 2,2	2,9 ± 0,8	25,83 ± 2,6	3,6 ± 0,1	7,2 ± 1,3	11,3 ± 0,4	32,9 ± 0,8
Cor verdadeira (uH)	1,4 ± 0,6	0 ± 0	0 ± 0	8,5 ± 0,3	0,7 ± 0,2	0,1 ± 0,2	5,0 ± 0,5	23,50 ± 0,7
Condutividade e elétrica (µS.cm ⁻²)	86,55 ± 1,07	94,48 ± 1,36	67,15 ± 0,62	107,92 ± 1,09	77,35 ± 1,03	100,64 ± 1,36	68,94 ± 0,84	156,60 ± 63,53
Alcalinidade parcial (mgCaC ₃ .L ⁻¹)	8,44 ± 0,27	14,79 ± 0,67	4,99 ± 0,31	36,98 ± 0,77	12,03 ± 0,96	9,35 ± 0,57	8,02 ± 0,71	63,53 ± 2,15

Alcalinidade								
total (mgCaC ₃ .L ⁻¹)	12,12 ± 0,67	20,14 ± 0,86	9,00 ± 0,31	44,02 ± 1,11	6,5 ± 0,56	2,74 ± 0,43	3,56 ± 0,16	73,24 ± 1,93
Potencial zeta (mV)								
	-19,40 ± 4,25	-23,53 ± 4,03	-16,17 ± 2,42	-29,57 ± 3,86	-18,43 ± 6,99	-11,87 ± 10,38	-17,19 ± 7,99	-30,26 ± 2,12
COD (mgC.L ⁻¹)								
	2,96 ± 0,20	2,52 ± 0,20	1,25 ± 0,82	5,59 ± 0,28	1,60 ± 0,06	1,28 ± 0,21	1,90 ± 0,05	2,96 ± 0,20

(*) SA representa o Sulfato de Alumínio; SF o Cloreto Férrico; CF o Cloreto Férrico; e OC a *Opuntia cochenillifera*.

(**) Os resultados são expressos em M±DP, onde M é a média e DP é o desvio padrão.

A baixas temperaturas, sabe-se que a coagulação não é eficiente (XIAO et al., 2008). Por isso, optou-se por aquecer a água antes dos ensaios para que atingissem temperaturas em torno de 25°C. Ao fim do processo e em função de troca de calor com o meio e dissipação de energia durante o tratamento, notou-se uma queda de temperatura de até 4°C.

Duan e Gregory (2003) e Xiao *et al.* (2008) citam que, para os coagulantes metálicos, a temperatura influencia, entre outros fatores, nas reações de hidrólise, taxa de coagulação, solubilidade e precipitação dos hidróxidos metálicos e nos processos de transporte e taxa de colisões de partículas.

Quanto às recomendações da Portaria de Consolidação N°5/2017 para cor e turbidez, em ambos os tratamentos, apenas os coagulantes químicos conseguiram atender aos requisitos necessários para turbidez e cor. Esses coagulantes conseguiram reduzir a turbidez inicial de até 100 UNT para valores menores que 0,5 UNT e a cor aparente inicial de até 30 uH para valores menores que 15 uH.

Em ordem decrescente de eficiência para remoção de turbidez da água natural: cloreto férrico > sulfato férrico > sulfato de alumínio > *Opuntia cochenillifera*. Para remoção de cor aparente, a nova ordem foi essa: sulfato de alumínio > cloreto férrico.

Para a água preparada, as maiores remoções de cor e turbidez ocorreram pelo uso do sulfato de alumínio, seguido pelos coagulantes férricos e depois pelo coagulante natural.

Em seu estudo, Baghvand *et al.* (2010) compararam a eficiência do sulfato de alumínio e do cloreto férrico no tratamento de águas com média, baixa e alta turbidez. Os resultados indicaram melhor performance do cloreto férrico ainda que ambos os coagulantes tenham apresentado resultados semelhantes em termos de turbidez e cores remanescentes.

Yu *et al.* (2007) avaliaram a importância da otimização da coagulação para remoção da turbidez e MOD. A matriz de estudo para essa pesquisa foi água do rio Amarelo (China), com pH menor que 9, turbidez menor que 13 UNT e alcalinidade elevada entre 276 e 308 mgCaCO₃.L⁻¹.

Os resultados de Yu *et al.* (2007) mostraram maior eficiência dos coagulantes férricos em comparação com os de alumínio pela hidrólise do Fe (III) chegar ao equilíbrio mais rápido que a do Al (III). Em função disso, flocos maiores podem ser formados devido à rápida formação do precipitado de hidróxido de ferro. Por outro lado, para

coagulantes a base de alumínio, pequenos flocos são formados lentamente e isso pode afetar a performance da coagulação.

Valores semelhantes de eficiência também foram encontrados por Yang, Gao e Yue (2010) quando avaliaram a performance do sulfato de alumínio no tratamento da água do Rio Amarelo, na China. A água superficial, com pH igual a 8,25 e turbidez correspondente a 12,5 UNT, teve 94,5% da sua turbidez inicial removida pelo mecanismo de varredura com uma dosagem ótima de 15 mg.L^{-1} e pH de coagulação igual a 7,73.

O tratamento com *Opuntia cochenillifera* não conseguiu satisfazer nenhum dos requisitos da Portaria brasileira. Esses resultados indicam que, apesar de agir na remoção de cor e turbidez de água, esse coagulante ainda não é aplicável para o tratamento da água sem que antes a mesma passe por um tratamento preliminar ou que o coagulante seja usado em conjunto com outro coagulante químico em menor dosagem.

Miller *et al.* (2008) usaram *Opuntia cochenillifera* para o tratamento de água com diferentes valores de turbidez. Em média, eles conseguiram remoções de turbidez de até 99%, maiores para esse estudo, mas obtendo valores remanescente entre 5 e 7 que também foram obtidos nesse trabalho.

Shilpa e Girish (2012) também fizeram ensaios com *Opuntia cochenillifera* em água natural e com uma dosagem igual a 20 mg.L^{-1} conseguiram um eficiência de 89% reduzindo a turbidez de 83 para 9,1 UNT. Nos ensaios, os autores também ressaltaram a importância de manter o pH do meio mais alcalino entre 8 e 10,5.

O baixo desempenho do coagulante natural pode estar associado à sua composição orgânica e, no caso do tratamento da água natural, a influência também da matéria orgânica do meio. Nesses casos, as interações entre o carbono e floco podem impactar negativamente no seu desenvolvimento.

Quando ocorre esse tipo de interação, a matéria orgânica recobre as partículas do meio e atua como uma espécie barreira impedindo a atuação do coagulante. Na ausência de MOD, o hidróxido metálico precipita a partir das partículas primárias do floco e a remoção de partículas nesse processo se torna mais eficaz seria mais eficaz. (JARVIS; JEFFERSON; PARSONS, 2005)

Ao avaliar o impacto da matéria orgânica natural no tratamento da água de rio usando sulfato férrico como coagulante, Jarvis, Jefferson e Parsons (2005) concluíram que quanto menor a fração de matéria orgânica no meio, maior é a taxa de sedimentação das partículas e, conseqüentemente, maior é a remoção de turbidez.

Outros parâmetros analisados pré e pós tratamento foram: condutividade elétrica, alcalinidade (parcial e total), potencial zeta e COD.

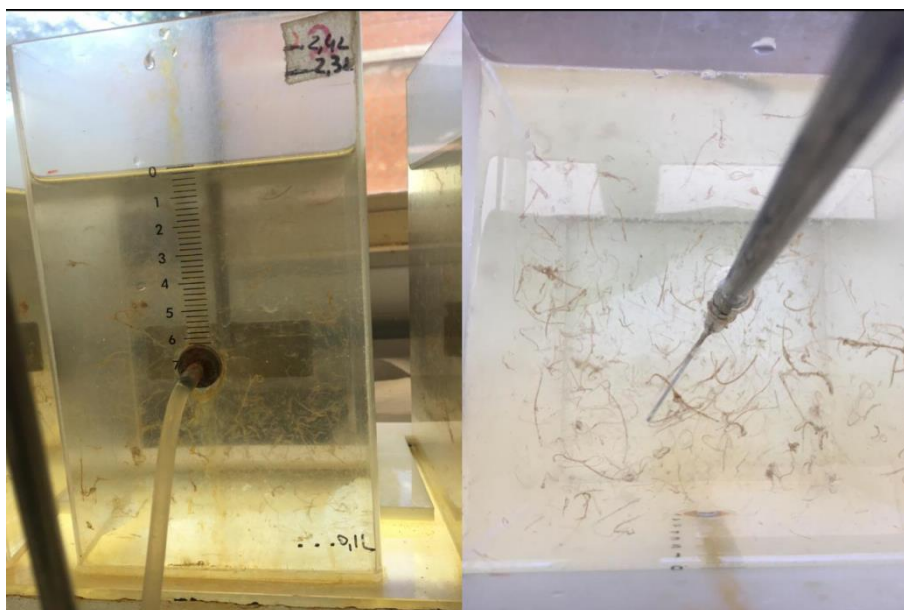
Houve aumento da condutividade elétrica em todos os tratamentos, parâmetro influenciado pela introdução de íons com os coagulantes.

Na água natural, com o sulfato de alumínio esse aumento foi de 79%, com o sulfato férrico foi de 127%, com o cloreto férrico foi de 67% e para a *Opuntia*, esse aumento foi de 120%.

Na água preparada, com exceção da *Opuntia*, esses aumentos foram menos expressivos. Para o sulfato de alumínio houve um aumento de 29%, para o sulfato férrico foi 49%, para o cloreto foi 2% e para o *Opuntia* foi 133%.

Nota-se que esse acréscimo de condutividade tem relação direta quando a quantidade solução básica adicionada para o tratamento. No caso do coagulante natural, esse aumento é ainda mais expressivo por ser tratar um polímero natural com longas cadeias de sítios ionizáveis (Figura 36).

Figura 36 - Flocos formados pelo tratamento da água preparada com *Opuntia spp.*



Fonte: O autor (2020)

Na água natural, a alcalinidade (parcial e total) da água aumentou para os tratamentos com sulfato férrico e *Opuntia*, ambos precisaram de dosagem maior de coagulante.

Ainda de acordo com Freitas e Sabogal-Paz (2019) o uso da *Opuntia cochenillifera* também introduz carbonato ao meio, justificando sua alcalinidade ser ainda maior do que a do sulfato férrico.

Para o sulfato do alumínio o acréscimo de alcalinidade foi mínimo e para cloreto férrico houve redução.

Na água preparada, só foi observado acréscimo de alcalinidade mediante o uso do coagulante natural.

O potencial zeta, para todos os tratamentos, permaneceu negativo confirmando que nenhum dos mecanismos de coagulação predominante foi o de adsorção e neutralização de cargas.

Para os coagulantes químicos além do pH de coagulação em torno de 7, o potencial zeta da água clarificada negativo é mais um indício de que o mecanismo de coagulação predominante foi o de varredura.

O uso do coagulante aumentou o teor de matéria orgânica da água clarificada que pode ser prejudicial para o tratamento da água na etapa de desinfecção, além de aumentar a atividade microbiológica do meio.

Outro ponto a ser levado em consideração e que é uma desvantagem citada na literatura a respeito do uso de coagulante natural, é a introdução de matéria orgânica no meio.

Ao fim do tratamento com *Opuntia spp.*, a concentração de COD foi quase duas vezes maior que o valor inicial na água natural e um pouco maior no tratamento da água preparada.

Apesar de alguns estudos afirmarem que a introdução de matéria orgânica é interessante para as atividades microbiológicas que auxiliam no tratamento da água, sua presença também é preocupante, principalmente, na desinfecção e distribuição da água. Além de interferir na eficiência da coagulação como já foi mencionado (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010; MILLER et al., 2008).

5.2.3.3 *Análise estatística da eficiência dos coagulantes*

Os resultados apresentados foram feitos de acordo com o teste de Tukey pela ANOVA para comparação das eficiências, obedecendo-se o nível de confiança de 95%.

Como os tamanhos amostrais são iguais a 3, é difícil falar em normalidade. Com dados que não são normalmente distribuídos, o p-valor pode ser inexato com amostras pequenas e é preciso ter cuidado com a interpretação dos resultados desses ensaios.

A Tabela 12 apresenta a eficiência de cada coagulante na remoção de turbidez das águas natural e preparada.

Tabela 12- Eficiência dos coagulantes na remoção de turbidez das águas natural e preparada. Os ensaios foram feitos em triplicata.

Coagulante	Água Natural			Água Preparada		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Sulfato de Alumínio	97,2%	97,4%	98,1%	99,5%	99,5%	99,5%
Sulfato Férrico	97,8%	97,7%	97,4%	99,4%	99,4%	99,4%
Cloreto Férrico	98,6%	74,8%	80,7%	99,3%	99,5%	99,5%
<i>Opuntia</i> sp.	72,9%	72,9%	73,9%	96,9%	97,5%	97,5%

Para a água natural, o teste post hoc de Tukey indicou diferença significativa ($p < 0,05$) na remoção de turbidez do coagulante natural quando comparado ao sulfato de alumínio e sulfato férrico. Para a água preparada, o teste indicou diferença significativa ($p < 0,05$) na remoção de turbidez do coagulante natural quando comparado aos demais coagulantes químicos.

A Tabela 13 apresenta a eficiência de cada coagulante na remoção da cor verdadeira das águas natural e preparada.

Tabela 13 - Eficiência dos coagulantes na remoção de turbidez das águas natural e preparada. Os ensaios foram feitos em triplicata.

Coagulante	Água Natural			Água Preparada		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Sulfato de Alumínio	95,3%	91,7%	88,2%	97,6%	97,3%	98,3%
Sulfato Férrico	100%	100%	100%	98,7%	100%	100%
Cloreto Férrico	100%	100%	100%	84,2%	84,2%	81,5%
<i>Opuntia</i> sp.	84,7%	85,2%	85,6%	20,2%	23,6%	18,9%

Assim como para turbidez, na análise de eficiências dos coagulantes na remoção de cor verdadeira (Tabela 13), também deve-se tomar cuidado ao comparar resultados de tamanhos amostrais pequenos.

Para a água natural, o teste post hoc de Tukey indicou diferença significativa ($p < 0,05$) na remoção de cor verdadeira entre todos coagulantes para as duas águas, com exceção do uso dos coagulantes férricos no tratamento da água natural.

5.2.3.4 *Análise estimativa de custos*

Além da análise de eficiência no tratamento da água, optou-se por também analisar o custo envolvido na aplicação desses quatro produtos.

Os preços apresentados pela Tabela 14 foram selecionados a partir do site da Sigma-Aldrich® e PanReac fornecedora dos coagulantes e solução básica utilizados nessas análises.

Tabela 14 - Preços dos produtos usados no tratamento da água.

Descrição do produto	Preço por quilo	
	Mês ref. Jul/2020*	
	Reais – R\$	Dólar - \$
Sulfato de Alumínio	368,00	68,66
Sulfato Férrico	726,00	135,45
Cloreto Férrico	376,00	70,15
Hidróxido de Sódio	504,00	94,03

(*) - valor considerado para o dólar jul/2020 – R\$ 5,36.

A análise de custo foi feita com base no consumo de coagulante e solução básica necessários para tratar 1000 m³ de água natural (Tabela 15).

Tabela 15 - Previsão de custo para o tratamento de 1000m³ de água natural.

Coagulante	Dosagem de coagulante (mg.L ⁻¹)	Consumo de alcalinizante (mg. L ⁻¹)	Custo total para 1000m ³	
			Reais – R\$	Dólar - \$
Sulfato de Alumínio	20	2,5	8620,00	1608,21
Sulfato Férrico	22,5	3,0	17463,00	3258,02
Cloreto Férrico	15	1,0	6144,00	1146,27
<i>Opuntia cochenillifera</i> *	20	4,0	2016,00	376,12

(*) O custo envolvido no uso da *Opuntia cochenillifera* só leva em consideração o gasto com a solução básica.

A segunda análise de custo, agora para água preparada, foi feita com base no consumo de coagulante e solução básica necessários para tratar o mesmo volume de água (Tabela 16).

Tabela 16 - Previsão de custo para o tratamento de 1000m³ de água preparada.

Coagulante	Dosagem de coagulante (mg.L ⁻¹)	Consumo de alcalinizante (mg. L ⁻¹)	Custo total para 1000m ³	
			Reais – R\$	Dólar - \$
Sulfato de Alumínio	36	-	13248,00	2417,64
Sulfato Férrico	30	0,7	22132,80	4129,25
Cloreto Férrico	30	-	11280,00	2104,478
<i>Opuntia cochenillifera</i> *	30	4,0	2016,00	376,12

(*) O custo envolvido no uso da *Opuntia cochenillifera* só leva em consideração o gasto com a solução básica.

Uma das vantagens do uso de coagulantes naturais é o baixo custo de aplicação, mas essa economia não é acompanhada por melhorias na qualidade da água. Levando em consideração as altas eficiências dos coagulantes químicos no tratamento da água, outro critério que pode ser usado para escolha do coagulante que será aplicado na ETA pode ser feito em função do menor custo envolvido.

Para esse estudo e nas condições mencionadas, o coagulante que apresentou melhor custo-benefício para o tratamento de ambas as foi o cloreto férrico.

A análise de custos desse estudo levou em consideração os gastos com coagulantes, mas sabe-se que os diferentes gradientes e tempos de mistura também exercem influência no custo operacional das ETAs.

5.3 **Microscopia *in situ***

Pelo uso da técnica da microscopia *in situ* foi possível realizar análises da formação dos flocos durante o processo de floculação. A técnica ao observar os flocos e, em combinação com técnicas de análise de imagens, possibilitou a determinação da distribuição de tamanho de flocos e a evolução temporal para cada um dos cenários de estudo da presente pesquisa.

Em razão da agitação da suspensão, os flocos aqui exibidos são diferentes para cada retrato e, portanto, não representam a evolução morfológica de um floco em particular.

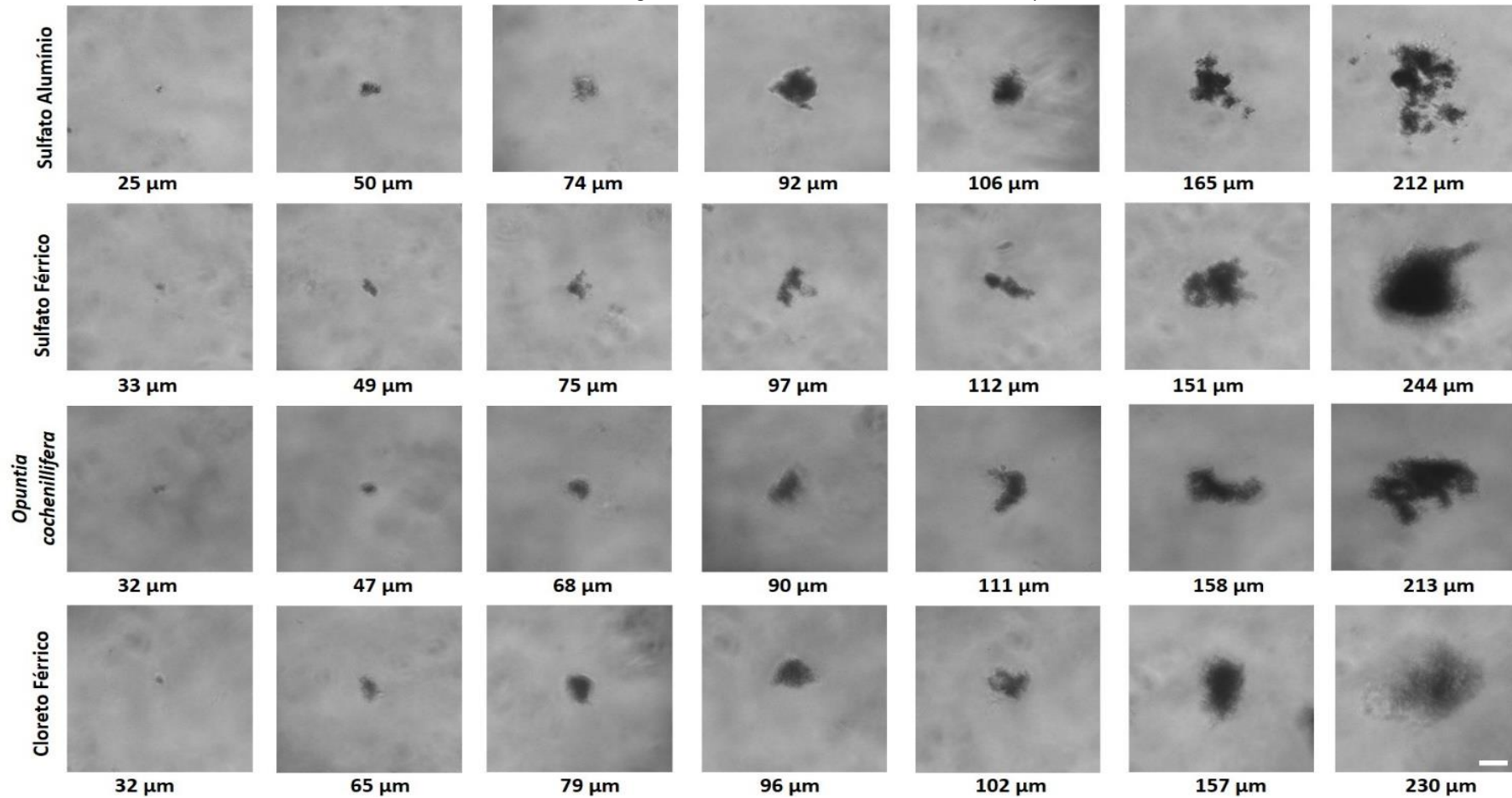
Durante as medições, somente flocos em foco foram automaticamente selecionados pelo algoritmo para as análises de tamanho e de evolução temporal.

5.3.1 *Água natural*

5.3.1.1 *Imagens dos flocos*

A Figura 37 apresenta a evolução temporal dos flocos mediante a aplicação de diferentes coagulantes para o tratamento da água natural. Imagens capturadas em sete momentos diferentes ilustram a evolução das partículas coloidais em sub-flocos e depois agregados durante a floculação.

Figura 37 - Exemplos de retratos de flocos *in situ* capturados durante o processo de floculação da água natural mediante o uso de quatro coagulantes distintos. Os retratos foram recortados de imagens originais (1392×1040 pixels). Os valores indicam o diâmetro de Feret. A diferença de nitidez observada nas imagens é decorrente da turbidez de cada coagulante e da matriz de estudo. (Escala = $50 \mu\text{m}$).



Todas as imagens mostraram que a estrutura de agregados é um aglomerado de partículas que culminam em um floco de superfície irregular. Apesar das imagens não indicarem a evolução de um floco em específico, pode-se dizer que ele é composto por vários sub-flocos que foram formados pelas partículas primárias do meio mediante a adição dos coagulantes.

Os flocos podem ser descritos como sendo largos, porosos, ramificados e irregulares. De acordo com Chakraborti *et al.* (2007), a heterogeneidade no tamanho e na forma dos flocos influenciam nas taxas de agregação e de quebra sob diferentes aspectos físicos, químicos e hidrodinâmicos.

No início, como indica a Figura 37, é possível observar inúmeras partículas de pequenas dimensões dispersas no meio, seus diâmetros variam entre 25 e 33 μm . Com o decorrer do tempo, essas partículas vão sendo recobertas pelo precipitado e se entrelaçam formando flocos maiores e de diferentes formas.

Turchiuli e Fargues (2004) também avaliaram a evolução de flocos em função do tempo de coagulação, floculação e sedimentação por análises de dimensões fractais e relações empíricas envolvendo velocidades de sedimentação dos flocos. Os autores afirmaram que a estrutura dos flocos que compõe o lodo decantado é formada por três unidades básicas que eles descrevem como *cluster* (ou grupo), agregado e floco nessa ordem.

Durante o início da coagulação, os autores verificaram que os diâmetros dos flocos variaram bruscamente de valores próximos a 0 para valores entre 2 e 21 μm formando os *clusters*. Rapidamente, com a adição do auxiliar de floculação, esses valores evoluíram para agregados com diâmetro entre 32 e 50 μm pelo processo de aglutinação e permanecem nesse patamar durante a floculação. Quando o processo se encerra e os flocos começam a sedimentar, eles formam agregados de até 1160 μm de diâmetro, compondo o lodo de decantação ao fim do tratamento primário da água.

Os autores atribuem o aumento dos flocos simplesmente pela adição do auxiliar de floculação, pois, segundo eles, durante a coagulação e em função dos altos gradientes de mistura rápida, os flocos não conseguem desenvolver dimensões maiores que 21 μm .

De fato, o objetivo da mistura rápida não é proporcionar o desenvolvimento dos flocos, mas sim promover reações entre os coagulantes e impurezas. Como nesse estudo as imagens começaram a ser capturadas após a coagulação, o que se vê nas primeiras imagens são os *clusters*, mas com dimensões superiores a 21 μm e, mesmo sem adição de

auxiliadores de floculação, os agregados chegam a formar flocos com até 244 μm de diâmetro.

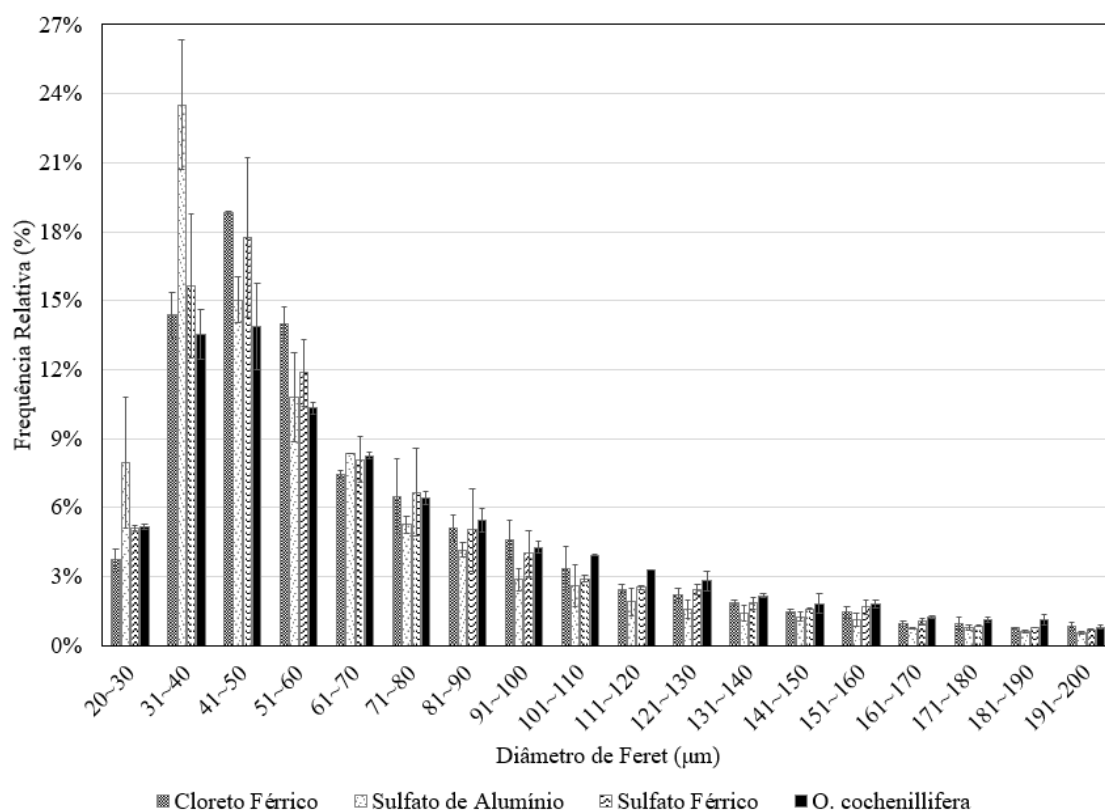
Para formar flocos, essas partículas também podem se aderir a longas cadeias poliméricas naturais que, com suas ramificações, também formam flocos com formas heterogêneas. Foi o caso dos flocos formado pelo uso do coagulante natural (Figura 37).

Em função desse aumento de diâmetros dos flocos (Figura 37), também é possível observar redução na quantidade de partículas do meio (água de estudo), mais um indicativo de que está ocorrendo agregação de partículas para formação de flocos maiores.

5.3.1.2 Distribuição do tamanho

De acordo com Lapointe e Barbeau (2016), o diâmetro dos flocos tem mais impacto no tratamento da água que sua densidade e forma. Por isso, foram elaborados gráficos que representassem a frequência relativa dos flocos de diferentes diâmetros para cada coagulante testado.

Figura 38 - Frequência relativa dos flocos em função do intervalo de diâmetro de Feret formados durante a floculação da água preparada. Foram analisadas 9367 imagens nos ensaios com cloreto férrico, 21367 imagens com sulfato de alumínio, 13504 imagens com sulfato férrico e 11105 com *Opuntia cochenillifera*.



A Figura 38 mostra a frequência relativa de tamanho de flocos em intervalos pré-definidos para a água natural. Optou-se por apresentar os valores entre 20 e 200 μm , em intervalos de 10 μm , pois eles representaram 90% dos diâmetros analisados para essa matriz de estudo

Ainda que rápida, a etapa de coagulação é importante para o desempenho das etapas subsequentes do tratamento. Sua agitação demanda altos gradientes de mistura que garantem as reações entre coagulantes e partículas coloidais, mas ainda assim os flocos ainda não são resistentes o suficiente e estão em constante quebra e reagrupamento.

Partículas entre 1 e 10 μm são consideradas desafiadoras para a remoção em meio filtrante, pois podem passar direto para a etapa final, podem se desgrudar do filtro ou sobrecarregá-los (JIAO et al., 2017). Nesse estudo, como também mostrou a Figura 37, no início da floculação os flocos apresentavam dimensões superiores a 10 μm , contribuindo para maiores tempos de operação de filtros que forem utilizados nas próximas etapas do tratamento.

A partir da Figura 37 é possível notar que há uma ampla distribuição de formas entres os flocos analisados. Com base na Figura 38, é possível notar que também há ampla distribuição nos tamanhos dos agregados com picos entre 41-50 μm para os coagulantes férricos e *Opuntia cochenillifera* e entre 31-40 μm para o sulfato de alumínio.

Essa diversidade de formas favorece a ocorrência de diversas colisões entres os agregados, como também influencia nas diferentes taxas de formação e ruptura dos flocos que ocorrem sob as diferentes condições físico-químicas e hidrodinâmicas dos sistemas aqui estudados.

Turchiuli e Fargues (2004), maior número de colisões permite maior reorganização estrutural dos flocos e compactação da estrutura à medida que expulsa água presa internamente à estrutura.

Os dados estatísticos para os resultados obtidos foram plotados na Tabela 17.

Tabela 17 - Resumo da análise estatística dos agregados da água natural usando técnica de imagem *in situ*.

Coagulante	Diâmetro Médio de Feret (μm)	Desvio Padrão (μm)	Mediana (μm)	Valor Mínimo (μm)	Valor Máximo (μm)
Cloreto Férrico	108	2	60	21	10839
Sulfato de Alumínio	101	12	52	19	4806
Sulfato Férrico	108	3	59	21	15834
<i>Opuntia</i> sp.	127	10	69	20	8643

Comparando os quatro coagulantes, é importante entender que eles se diferenciam por diversos fatores, como tipo de coagulante propriamente dito, dosagens, gradientes e tempos de mistura lenta, mecanismos de coagulação, eficiências de tratamento, dimensões máximas, médias e mínimas. Com diâmetros variando entre 19 e 10839 μm (Tabela 17), é notável que existem semelhanças e diferenças entre coagulantes químicos e natural.

Os coagulantes químicos atuaram pelo mecanismo de varredura e apresentaram maior eficiência na remoção de cor e turbidez da água natural. Por esse mecanismo, os coagulantes tiveram desempenhos parecidos indicando que os flocos formados são maiores e conseguem remover mais partículas à medida em que precipitam.

De acordo com Duan e Gregory (2003), pelo mecanismo de varredura de formação de agregados é maior porque há um aumento da concentração de sólidos no meio com a formação dos precipitados. Por possuírem estruturas mais abertas, por

exemplo, uma partícula de pequena massa pode ter um volume significativo com alta possibilidade de incorporar partículas durante o tratamento.

Entre os coagulantes químicos, os coagulantes férricos se comportaram de forma semelhante, formando flocos maiores que o sulfato de alumínio. Tanto o cloreto como o sulfato férrico apresentaram diâmetro médio de, aproximadamente, 108 μm e maior variação entre diâmetros mínimos e máximos, contribuindo para a heterogeneidade de flocos e refletindo na eficiência do tratamento da água.

Assim como nesse estudo, Jarvis *et al.* (2012) encontraram para os flocos férricos diâmetros superiores às dos flocos com alumínio que variaram entre 670 e 790 μm com um valor médio igual a 710 μm . Para os flocos com alumínio, as dimensões variaram entre 430 e 490 μm e o valor médio encontrado foi 450 μm .

Jarvis, Jefferson e Parsons (2005) também avaliaram a influência da matéria orgânica no tratamento de água natural usando coagulante férricos. Os autores testaram diferentes razões de COD:Fe, entre 0 e 3,8, e concluíram que quanto maior essa razão, mais prejudicada fica a estrutura do floco em função da interação entre o carbono com a matriz do floco. Essa interação impede a ação do coagulante.

No presente estudo, a razão COD:Fe para o sulfato férrico foi igual a 0,32 e para o cloreto férrico foi igual a 0,16. Assim como no estudo dos autores mencionados, essa baixa proporção garantiu o bom desempenho do coagulante e a formação de flocos largos essenciais para a eficiência da clarificação da água.

Quanto à remoção de turbidez, ainda que tenham apresentado resultados semelhantes de eficiência, os coagulantes férricos também foram superiores nesse aspecto. De acordo com Oliveira *et al.* (2016), há uma tendência ao aumento da eficiência do tratamento com o aumento do tamanho médio dos flocos. Ao mesmo tempo em que os flocos não podem ser muito compactos, se forem muito porosos não apresentarão boa sedimentabilidade.

Por outro lado, era de se esperar que a *Opuntia cochenillifera*, por atuar pelo mecanismo de adsorção e formação de pontes, formaria flocos com maiores dimensões, mas o fato dos flocos serem mais largos e conterem mais água, afetam na sua distribuição de massa e isso se reflete em piores características de sedimentabilidade e eficiência no tratamento da água.

Por ser um estudo que avalia a formação de flocos para cada coagulante após a otimização dos ensaios de tratabilidade, não é possível correlacionar como diferentes dosagens e gradientes de mistura influenciam no desenvolvimento dos flocos.

Em relação à dosagem, para o sulfato férrico foi usada uma concentração igual a $22,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e para o cloreto uma dosagem de 15 mg.L^{-1} . Sendo essas a maior e menor dosagem entre os quatro coagulantes avaliados. Ainda assim, foram os ensaios que resultaram em flocos com características, diâmetros e eficiências de tratamento parecidas.

Quanto às condições de mistura, os ensaios com coagulantes férricos foram realizados sob as mesmas condições de mistura lenta ($G_{ML} = 20 \text{ s}^{-1}$ e $T_{ML} = 30$ minutos). Por outro lado, entre os quatro coagulantes a *Opuntia cochenillifera* teve o maior gradiente de mistura lenta entre os quatro coagulantes, igual a 25 s^{-1} , e ainda assim foi o ensaio que resultou no maior diâmetro médio entre os flocos. E o contrário vale para o sulfato de alumínio: ele teve o menor gradiente de mistura lenta e ainda assim formou flocos com o menor diâmetro médio.

Segundo Hopkins e Ducoste (2003), maiores gradientes de mistura aumentam a taxa de crescimento de flocos porque favorece a ocorrência de choques mecânicos, mas reduz o tamanho médio de flocos que se fragmentam em função dos altos gradientes.

Ainda de acordo com Oliveira *et al.* (2016), fixando o tempo de floculação, o gradiente de mistura influencia no desenvolvimento dos flocos. Mas não se pode afirmar o contrário uma vez que maior taxa de agregação ocorre no primeiro minuto da floculação.

5.3.1.3 Formação e quebra dos flocos ao longo do tempo

Ainda que os gráficos anteriores tenham fornecido informações importantes a respeito da distribuição de partículas de diferentes diâmetros no meio, sabe-se também que tamanhos extremos acabam interferindo nos valores finais do diâmetro médio.

Sendo assim, em função do tempo de captura das imagens, também foram obtidos gráficos que indicassem o tamanho médio dos flocos e a quantidade de flocos para a água natural, pois no intervalo de tempo menor é possível observar a tendência de crescimento dos flocos.

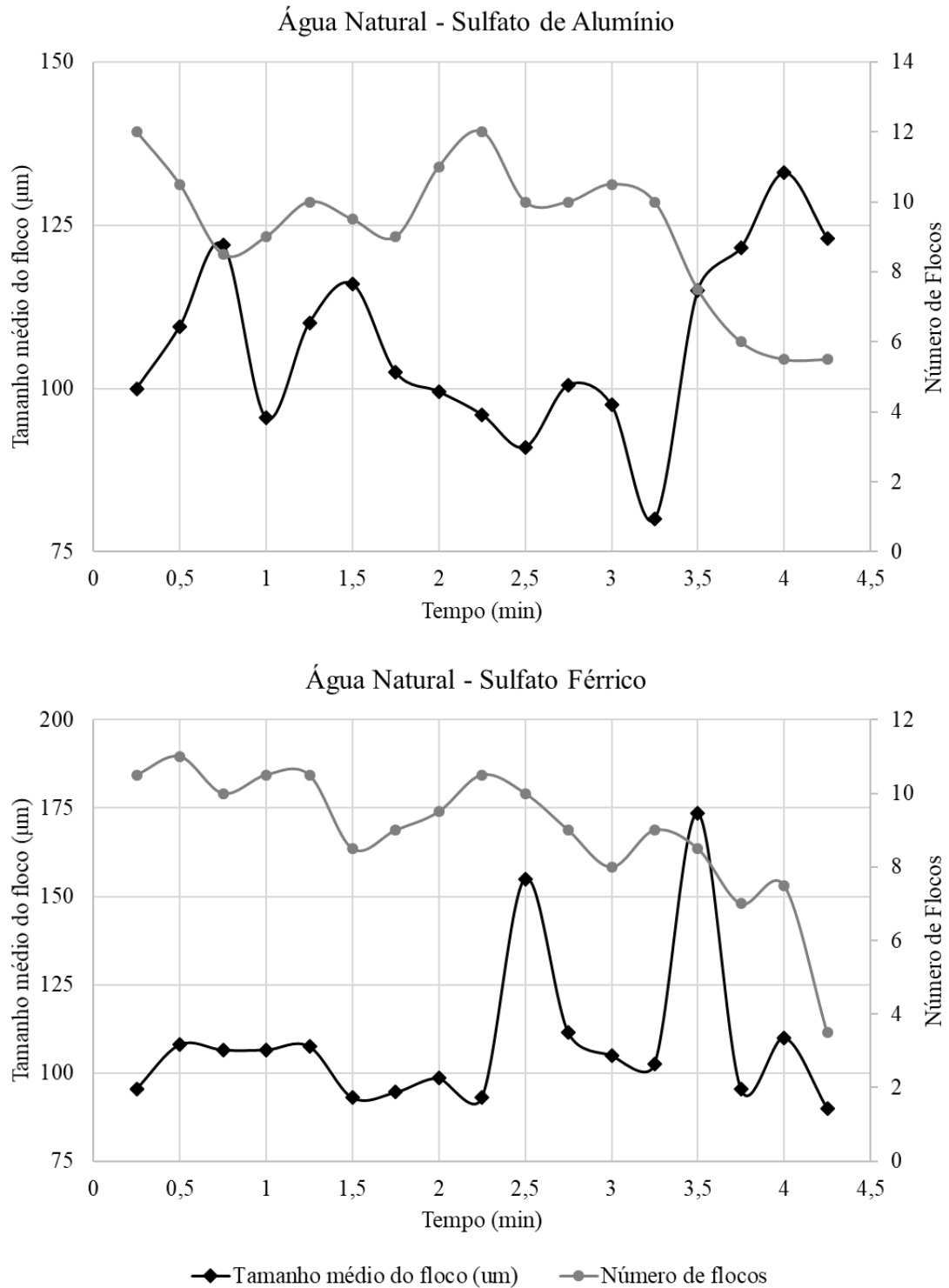
Fazendo uma interseção entre esses os gráficos das Figuras 39 e 40 é possível corroborar uma observação que tinha sido feito por intermédio da Figura 37 (imagem microscópica) que ao passo em que os flocos crescem em tamanho, na maioria dos casos, a contagem de partículas no meio se reduz como uma relação inversamente proporcional.

Ao fim da floculação, é importante garantir o desenvolvimento nos tamanhos dos flocos, pois influenciará na sua sedimentabilidade. De acordo com o estudo de Lapointe

e Barbeau (2016), a evolução de tamanho dos flocos de 172 para 532 μm foi responsável por aumentar em 210% a velocidade de sedimentação dos flocos, tendo relação direta com a eficiência da clarificação da água.

Para essa e futuras análises, considerou-se que picos são momentos em que as curvas atingem seu valor máximo e/ou momentos em que seus diâmetros/suas contagens aumentam bruscamente e vales são momentos que sucedem os picos e os gráficos atingem seus menores valores.

Figura 39 - Crescimento dos flocos mediante o uso de sulfato de alumínio e sulfato férrico para o tratamento da água natural.



Nos ensaios realizados com sulfato de alumínio e sulfato férrico, foram analisados 313 e 305 flocos, respectivamente.

Até o momento em que os ensaios foram finalizados, a curva para o sulfato de alumínio mostra que houve três momentos de pico e dois de vale. Os valores médios máximos obtidos pelos flocos foram iguais a 116, 122 e 133 μm seguidos por valores mínimos iguais a 80 e 95,5 μm .

O estudo feito por Lapointe e Barbeau (2016) com água superficial e sulfato de alumínio, ainda que analisando 80 imagens, mostrou um comportamento semelhante no desenvolvimento dos flocos durante os 4 minutos de ensaio. Em 0,5, 1 e 4 minutos, os flocos variaram, respectivamente, em 183, 290 e 275 μm de diâmetro.

O gráfico para o sulfato de alumínio aponta para uma tendência de crescimento dos flocos partindo de valor médio inicial de 100 μm para o valor máximo observado igual a 133 μm . Analisando a curva de tamanho em conjunto com a de número de flocos, nota-se que os maiores números de flocos ocorrem em dois momentos distintos: no início da floculação, ou seja, quando os flocos ainda estão no momento inicial de agrupamento e quando o gráfico de tamanho dos flocos está tendendo para um momento de vale.

Outro dado a ser pontuado nesse gráfico é quando os flocos atingem seu maior valor máximo médio ao mesmo tempo em que o número de flocos atinge sua menor contagem, mostrando como existem uma relação inversamente proporcional entre o tamanho e contagem de partículas no meio.

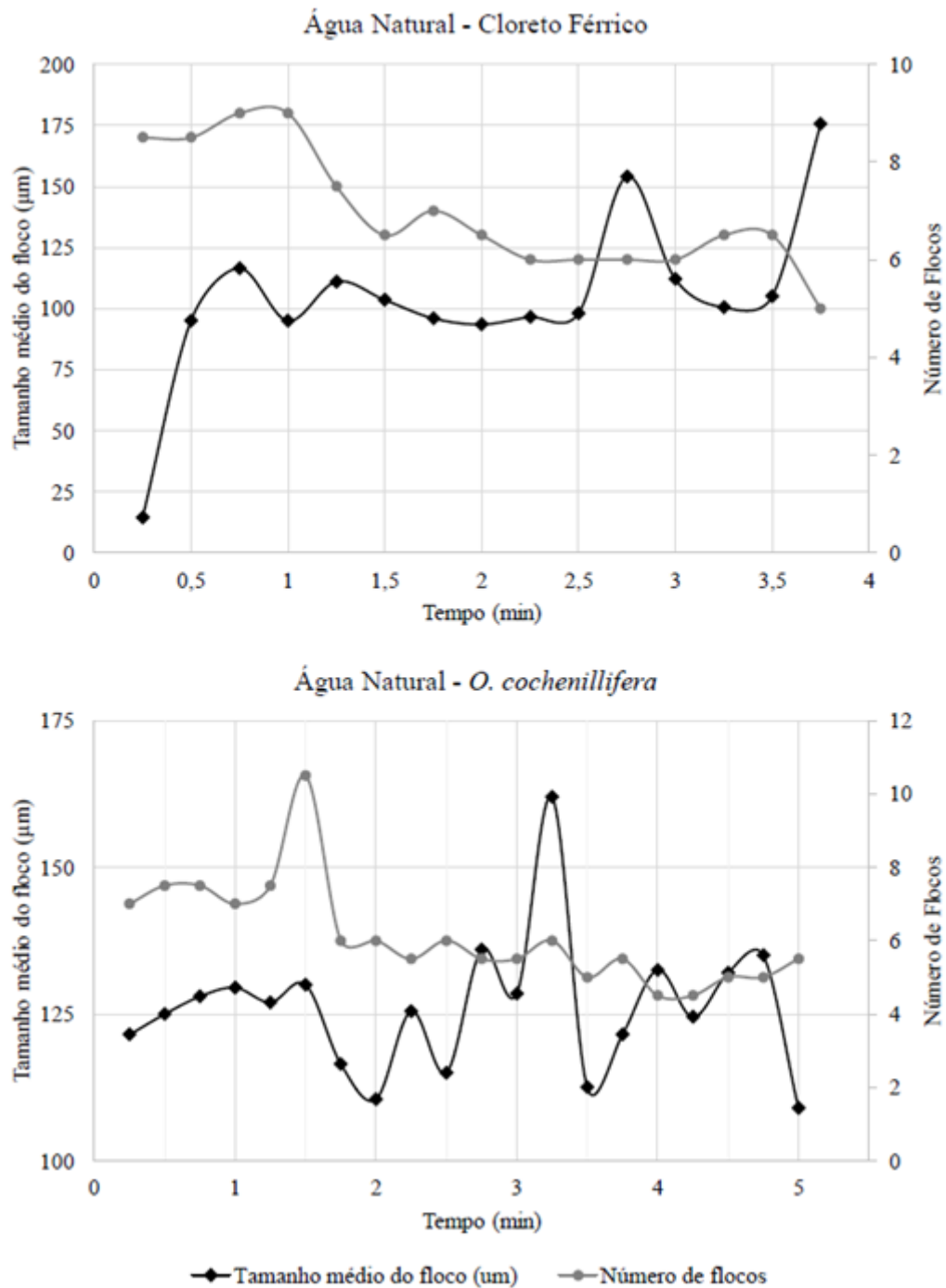
Com dois picos e vales (Figura 39), o comportamento do sulfato férrico apresentou algumas diferenças. Como na análise de distribuição dos tamanhos (Figura 38), ele atingiu picos maiores que o sulfato de alumínio, sendo eles em 155 e 173,5 μm . Para os vales, os valores mínimos foram 90 e 93 μm .

Apesar de não observar um comportamento inversamente proporcional, o gráfico que representa a contagem de flocos com o decorrer do tempo tem um comportamento descendente. Tal fato fomenta a ideia de que com o passar do tempo, a tendência no número de partículas do meio seja diminuir uma vez que flocos maiores estão se formando e água se clarificando.

Jarvis *et al.* (2012) também estudaram a formação e quebra de flocos quando aplicados esses mesmos coagulantes. Os autores também encontraram maiores diâmetros para os flocos férricos do que para os flocos de alumínio. Enquanto este apresentou um diâmetro médio de, aproximadamente, 450 μm , aquele apresentou um diâmetro médio igual a 710 μm ainda que água rica em MOD tivesse uma turbidez muito inferior à da água do córrego Monjolinho.

Essa diferença de tamanho entre os flocos também se reflete na resistência dos mesmos à quebra. Quanto maior for o tamanho inicial do floco a qualquer gradiente de mistura lenta, maior também será a sua força. Isso porque flocos largos se formam a qualquer gradiente de mistura e isso indica maior resistência à quebra.

Figura 40 - Crescimento dos flocos mediante o uso de cloreto férrico e *Opuntia cochenillifera* para o tratamento da água natural.



Novamente, os coagulantes férricos na água natural tiveram comportamentos parecidos, principalmente as curvas de números de flocos que tiveram formatos semelhantes. Ensaios com cloreto férrico mostraram dois picos em patamares semelhantes ao sulfato, 154 e 175,5 μm . Foi entre os dois picos que ocorreu o único vale, atingindo o valor mínimo de 100,5 μm .

Com uma curva de tamanho médio dos flocos sempre ascendente indicando formação de agregados cada vez maiores, a curva do número de flocos teve comportamento oposto, sempre descendente, indicando a ocorrência da clarificação da água. Para esse coagulante, o valor máximo de tamanho do floco coincidiu com o menor volume de flocos contabilizados.

Por fim, os ensaios com o coagulante natural extraído da *Opuntia cochenillifera* mostraram comportamentos diferentes quando comparados aos dos outros coagulantes. Marcado por inconstâncias, não foi possível inferir nenhum padrão de comportamento.

Com um pouco mais de 2,5 minutos de ensaio, o número de floco se mostrou instável, mas ainda assim o tamanho de flocos oscilou muito entre picos e vales atingindo valor máximo e mínimo de 162 e 126 μm , respectivamente.

Picos e vales, crescimento e decrescimento de tamanho médio e contagem de flocos representaram os processos de formação, quebra e reagrupamento dos flocos. Com base nesses gráficos foi possível avaliar a resistência dos flocos formados pelo uso de diferentes coagulantes.

Durante a floculação, a quebra do floco pode ocorrer de duas formas: pela erosão superficial ou fragmentação. A primeira ocorre quando pequenas partículas vão se despreendendo do floco e a segunda quando o floco se quebra em fragmentos com dimensões parecidas. Como ligações mais fracas podem estar distribuídas aleatoriamente pelo agregado, é justificável a presença de fragmentos de diversos tamanhos, a exemplo da Figura 39 e sua heterogeneidade de flocos dimensionados (WATANABE, 2017).

Enquanto a erosão superficial ocorre durante todo o processo de coagulação e floculação, a fragmentação tende a ocorrer pela aplicação de uma força crítica que nesses estudos pode ser tanto a própria força hidrodinâmica da água, como também o choque com as paredes e palhetas do jarro do jarteste, bem como o próprio instrumento usado para captura das imagens.

Sendo assim, pequenas variações de tamanho são indícios de erosão, enquanto mudanças abruptas de tamanho, ou seja, a transição entre momentos de picos e vales, são indícios de fragmentação. Ainda que os dois eventos ocorram simultaneamente, Moruzzi

et al. (2019) afirmam que, de forma geral, os flocos são mais propensos a quebrar devido a um efeito dominante de fragmentação.

Entre os quatro coagulantes estudados, nota-se que há uma maior variação no tamanho dos flocos quando aplicado o coagulante natural extraído da *Opuntia cochenillifera*, caracterizando seus flocos como sendo menos resistentes.

Segundo Jarvis, Jefferson e Parsons (2005), essas ligações fracas são função do aumento da concentração de matéria orgânica do meio e do próprio coagulante. O aumento do teor de matéria orgânica no meio é um dos fatores de declínio da estrutura dos flocos, formando estruturas menores e com menores velocidades de sedimentação.

No caso dos coagulantes químicos os autores destacam que a matéria orgânica envolve as partículas coloidais impedindo a ação dos sais inorgânicos ou formando flocos de menores diâmetros. Na ausência de matéria orgânica natural no meio, o hidróxido férrico rapidamente precipita as partículas coloidais. À medida em que sua presença no meio aumenta, a sua adsorção por parte das partículas também aumenta a camada de repulsão do coagulante químico, férrico ou de alumínio.

A nível operacional, a quebra excessiva dos flocos da *Opuntia cochenillifera* pode representar um problema para as unidades de separação sólido/líquido que enfrentarão dificuldades ao remover flocos de pequenas dimensões, a uma menor taxa de sedimentabilidade e com mecanismos de transportes reduzidos durante a filtração.

Ainda de acordo com Moruzzi *et al.* (2019), nas etapas subsequentes, flocos fracos interferem na eficiência dos filtros lentos, onde a baixa resistência dos agregados às variações hidrodinâmicas interferem no tempo de operação dos filtros, sobrecarregando a sua capacidade, deixando transpassar impurezas e aumentando a demanda por manutenção, entre outras consequências.

De forma análoga, os coagulantes férricos e de alumínio, comumente aplicados em ETAs, se mostraram mais resistentes nessa ordem em função de diferença de tamanho dos flocos formados por eles. Quanto maior for o tamanho inicial do floco a qualquer gradiente de mistura lenta, maior também será a sua força. Isso porque flocos largos se formam a qualquer gradiente de mistura e isso indica maior resistência à quebra (JARVIS *et al.*, 2012).

Com mais ou menos 4,5 minutos de captura de imagem, sabe-se que os dados aqui apresentados não representam o tempo completo de floculação que, como é o caso do sulfato de alumínio, levar 40 minutos para terminar. Ao longo do tempo é certo que flocos irão se formar por diferentes motivos entre colisões e reagrupamentos.

Então não se pode dizer que os sistemas atingiram estabilidade, o que pode ser verificado pela variação constante de tamanhos. De acordo com Peng e Williams (1994), em alguns casos o tamanho máximo do agregado é alcançado e seguido por um decréscimo antes de atingir o platô.

Ainda que estudos como o Jarvis *et al.* (2012) e Oliveira *et al.* (2016) tenham atingido o equilíbrio em 3 e 10 minutos, até onde as imagens desse estudo foram capturadas, pelo tamanho máximo registrado e pelos gráficos construídos pode-se afirmar que não foi possível chegar ao platô.

Mas o que essa variação representa é a constante quebra e formação de novos flocos até maiores nesse início do processo. Com o tempo, esse fenômeno pode ser visualizado pelo deslocamento do pico para patamares mais altos (Figuras 39 e 40)

No que diz respeito aos coagulantes químicos, sabe-se que nesse estudo e nas ETAs sua aplicação envolve o mecanismo de varredura para formação de maiores precipitados e maior eficiência do processo de clarificação. Mas ainda assim, espera-se que assim que logo após a aplicação do coagulante, flocos se formem pelo mecanismo de adsorção e neutralização de cargas

McCurdy, Carlson e Gregory (2004) afirmam que as diferentes cargas das superfícies recém-expostas dos flocos são funções das propriedades iniciais da coagulação. Esse fenômeno ocorre porque a quebra desses flocos expõe suas superfícies que, muitas vezes, vão ter cargas próximas a zero e que, colidindo com outras partículas de cargas opostas no meio, irão formar novos flocos.

Li *et al.* (2006) afirmam que quando rompidos, os flocos se tornam mais resistente à quebra pois diante de mistura mais intensas, por exemplo, eles mais fracos são quebrados, ocorrendo uma seleção natural de flocos com ligações mais fortes que, por consequência, formam flocos mais resistentes.

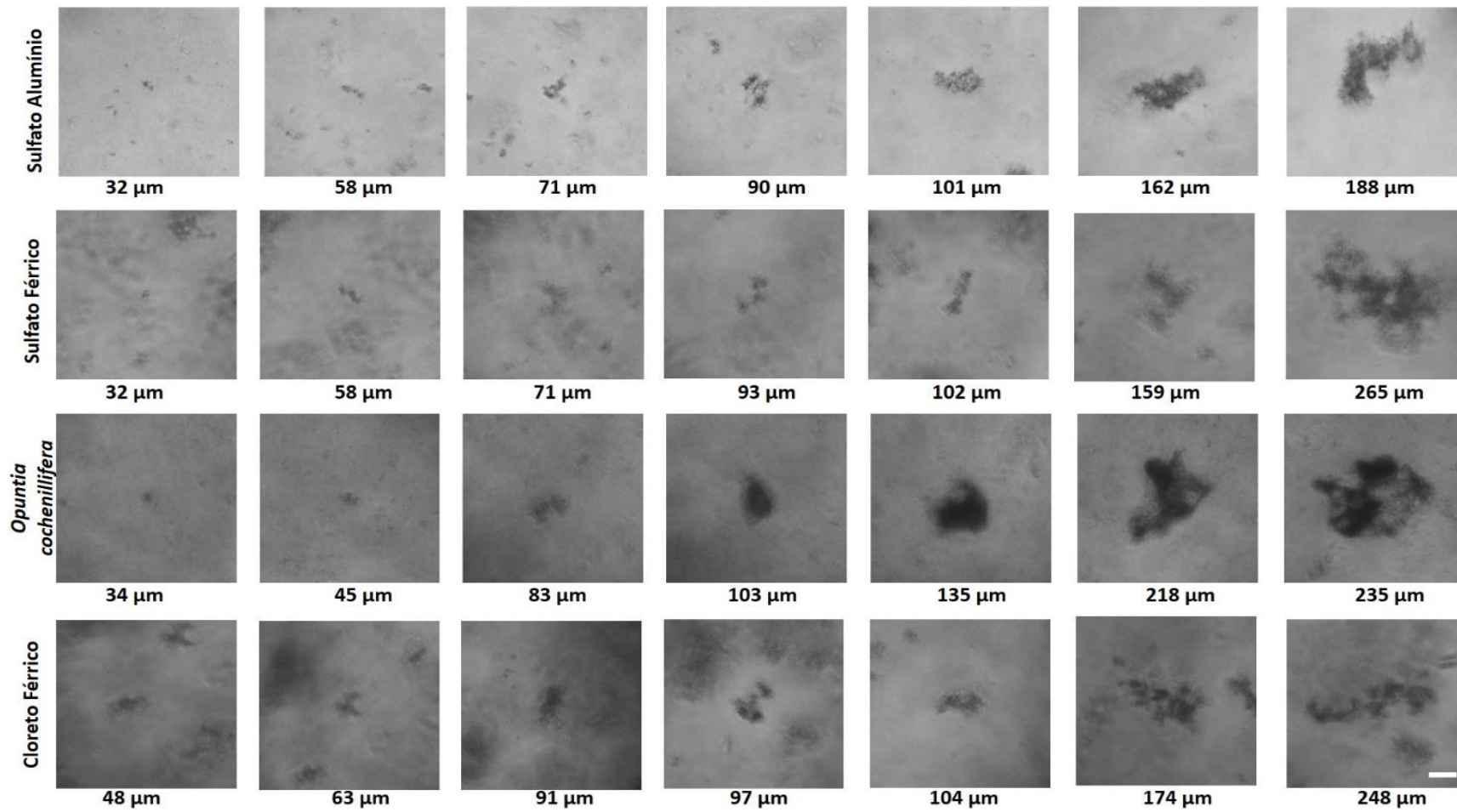
5.3.2 Água Preparada

5.3.2.1 Imagens dos flocos

A Figura 41 apresenta a evolução temporal dos flocos mediante a aplicação de diferentes coagulantes para o tratamento da água preparada. Assim como na análise da água natural, as imagens aqui apresentadas representam sete momentos diferentes da evolução das partículas coloidais em agregados maiores durante a floculação.

Figura 41 - Exemplos de retratos de flocos *in situ* capturados durante o processo de floculação da água preparada mediante o uso de quatro coagulantes distintos. Os retratos foram recortados de imagens originais (1392 × 1040 *pixels*). Os valores indicam o diâmetro de Feret. A diferença de contraste observada nas imagens é decorrente da turbidez de cada coagulante e da matriz de estudo.

(Escala = 50 μm).



As imagens capturadas no início da floculação são indicativos de que o processo de formação dos agregados ocorreu desde coagulação uma vez que os diâmetros iniciais apresentam valores muito superiores aos diâmetros das partículas de caulinita, único reagente suspenso que poderia ser encontrado nessa matriz.

Em seu estudo Ombaka (2016) reportou que partículas de caulinita variam entre 0,2 e 12 μm . Em outro estudo, Sun, Weber-Shirk e Lion (2016) encontraram valores que variaram entre 3,9 e 11,5 μm . De acordo com os autores de ambos os estudos, o tamanho das partículas será diretamente proporcional à turbidez.

Assim como na água natural, os flocos formados pelo tratamento da água preparada também apresentaram uma perceptível evolução temporal de tamanho. Partículas iniciais com até 48 μm se desenvolveram até se tornarem partículas com até 265 μm de diâmetro, como mostra a Figura 41.

À medida em que as partículas foram se agregando, sob diferentes aspectos físicos, químicos e hidrodinâmicos, pelas imagens dos flocos (Figura 41) fica perceptível a formação de flocos cada vez maiores que, apesar das diferentes dimensões, podem também ser descritos como largos, porosos, ramificados e irregulares.

Nas duas matrizes de estudo, pode-se concluir que o formato irregular dos flocos apresentados na Figura 41 se aproxima mais de uma elipse de que uma esfera e é por isso que os estudos não devem assumir que os flocos obedecem à Geometria Euclidiana em que há distribuição uniforme de massa no agregado (CHAKRABORTI et al., 2007).

Assim como para a matriz anterior, fica claro que o objetivo da mistura rápida é de proporcionar reações entre os coagulantes e água bruta para que na mistura essas partículas entrem em contato e formem flocos maiores.

As imagens também começaram a ser capturadas após a coagulação e o que se vê nas primeiras capturas de imagens da Figura 41 são *clusters* com até 48 μm em evolução contínua durante a floculação atingindo diâmetros de até 265 μm .

Outro comportamento similar ao da matriz anterior foi a diminuição da concentração de partículas primárias no meio à medida em que se formaram os agregados maiores. No entanto, diferente da água natural, a água preparada apresentava uma turbidez elevada em função da adição de caulinita ao meio.

Quando comparada à Figura 37, observa-se que o meio na Figura 41 apresenta uma concentração maior de partículas, mas estas também são reduzidas até o fim do tratamento devido à formação dos flocos maiores.

Além disso, ao fim do tratamento dessa matriz, espera-se que os precipitados sejam constituídos pela forma amorfa dos coagulantes químicos, como hidróxido de alumínio, com partículas de caulinita distribuídas aleatoriamente pela sua estrutura.

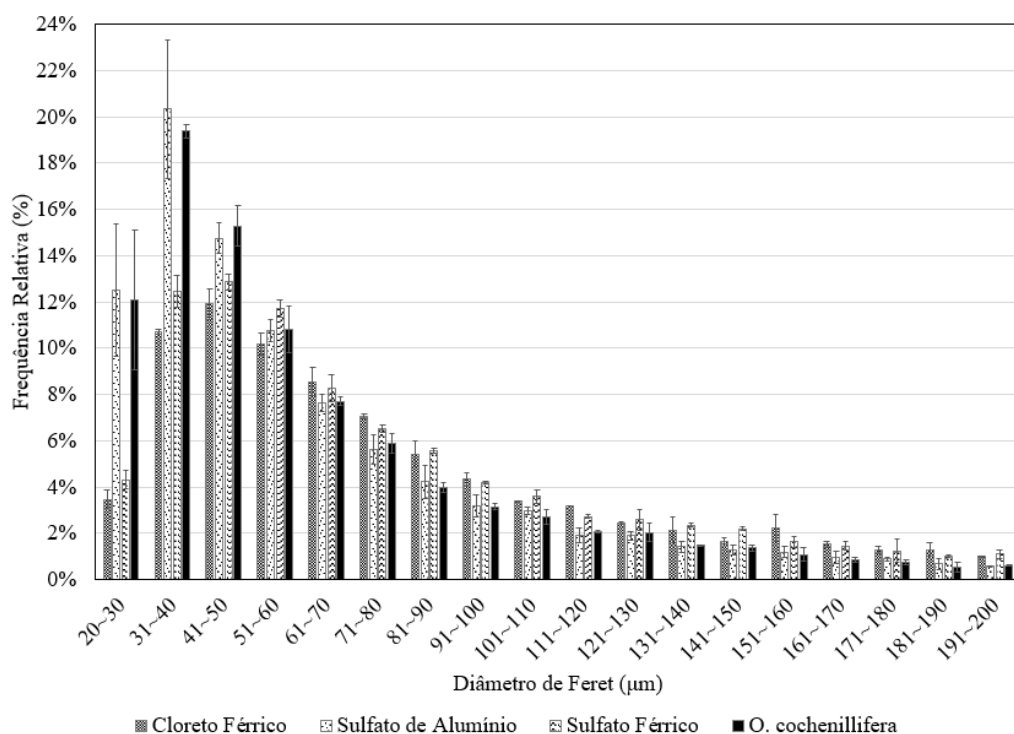
A mesma afirmação não pode ser feita a respeito dos flocos formados pelo uso de coagulantes naturais e/ou tratamento da água natural em função da composição heterogênea que exige análises e metodologias específicas.

Assim como Yu *et al.* (2014) apresentou em seu estudo sobre dependência de propriedades dos flocos em função do tipo de coagulante, as imagens obtidas nesse estudo mostram que, além dos tipos de coagulantes, condições de coagulação e mistura, mecanismos de coagulação e características da água bruta também influenciam no desenvolvimento dos flocos.

5.3.2.2 Distribuição dos tamanhos

A figura 42 ilustra a frequência relativa dos flocos de diferentes diâmetros para cada coagulante testado no tratamento da água preparada.

Figura 42 - Frequência relativa dos flocos em função do intervalo de diâmetro de Feret formados durante a floculação da água preparada. Foram analisadas 8267 imagens nos ensaios com cloreto férrico, 39264 imagens com sulfato de alumínio, 8413 imagens com sulfato férrico e 5762 com *Opuntia cochenillifera*.



A Figura 42 exibe a frequência relativa de tamanho de flocos em intervalos pré-definidos e as barras de erro foram calculadas a partir do desvio padrão médio das duas medições que foram feitos para cada coagulante.

Os resultados apresentados pela Figura 42 mostram que, para essa matriz, os flocos atingiram maiores dimensões (diâmetros), mas optou-se por apresentar os valores entre 20 e 200 μm , em intervalos de 10 μm , pois ainda assim representaram 90% dos diâmetros analisados.

Entre os quatro coagulantes, os coagulantes químicos tiveram maior concentração de flocos entre os diâmetros 41 e 50 μm e o sulfato de alumínio e *Opuntia cochenillifera* entre 31 e 40 μm para o sulfato de alumínio.

Independente da matriz de estudo, essa diversidade tende a favorecer a ocorrência de diversas colisões entre os agregados como também influencia nas diferentes taxas de formação e ruptura dos flocos como já foi mencionado

Por ser um meio com maior turbidez e, conseqüentemente, mais partículas dispersas no meio, era de se esperar uma distribuição de tamanho maior entre as partículas e isso é comprovado pela variação de diâmetros entre 19 e 21607 μm que ocorreu para esses ensaios.

Para Hopkins e Ducoste (2003), esse maior intervalo é resultado do maior número de colisões entre partículas, entre partículas e *clusters* e entre *clusters*.

A Tabela 18 também mostra diferenças e semelhanças entre os coagulantes. Nesse tópico também é válido destacar alguns comportamentos semelhantes entre os coagulantes mesmo que utilizados para tratar águas diferentes.

Tabela 18 - Resumo da análise estatística dos agregados da água preparada usando técnica de imagem *in situ*.

Coagulante	Diâmetro Médio (μm)	Desvio Padrão (μm)	Mediana (μm)	Valor Mínimo (μm)	Valor Máximo (μm)
Cloreto Férrico	170	2	78	20	20524
Sulfato de Alumínio	87	15	53	19	7195
Sulfato Férrico	145	5	71	21	19967
<i>Opuntia spp.</i>	967	15	54	21	21607

Os coagulantes químicos também atuaram pelo mecanismo de varredura e apresentaram maiores eficiência na remoção de cor e, principalmente, turbidez. Entre eles, novamente merece um destaque para os coagulantes férricos.

Espera-se que esses flocos sejam mais compactos que os formados pela água natural porque, como foi mencionado, essa compactação é favorecida pelo maior número de colisões que ocorre entre partículas. Por se tratar da água preparada com maior turbidez, há uma maior concentração de partículas no meio que possibilita a ocorrência de mais colisões.

De acordo com Oliveira *et al.* (2016), quando compactos, os flocos apresentam maiores velocidades de sedimentação se comparados a flocos mais porosos com mesmo volume e constituídos pela mesma matéria.

Assim como nos ensaios com água natural, os coagulantes férricos se comportaram de forma semelhante entre si, formando flocos até 2 vezes maiores que os flocos formados pelo sulfato de alumínio, por exemplo (Tabela 18).

Assim como no estudo de Turchiuli e Fargues (2004), os flocos formados pela aplicação de coagulantes férricos foram maiores do que aqueles formados pela adição de coagulantes à base de alumínio.

Ainda sobre os coagulantes férricos, o cloreto e o sulfato apresentaram diâmetro médio de, aproximadamente, 170 e 145 μm , respectivamente. Em função da sua turbidez elevada, consequência da maior concentração de partículas, era de se esperar que esse meio favorecesse a colisão entre partículas, formando flocos maiores do que os formados pelo tratamento da água natural, também com coagulantes férricos.

Era de se esperar que a *Opuntia cochenillifera* formasse flocos com maiores dimensões, mas diferente dos ensaios com a matriz natural, os ensaios com coagulante natural e água preparada apontaram para uma maior variação e heterogeneidade de dimensões, mas ainda assim o diâmetro médio para esse coagulante foi o menor entre os quatro coagulantes analisados (Tabela 18).

Por ser um estudo que avalia a formação de flocos para cada coagulante após a otimização dos ensaios de tratabilidade, também não foi possível correlacionar como diferentes dosagens e gradientes de mistura influenciam no desenvolvimento dos flocos.

Quanto à dosagem, para os coagulantes férricos e natural a dosagem ótima foi igual a 30 mg/L e ainda assim foram formados flocos com características distintas. Quanto ao sulfato férrico, sua dosagem igual a 36 mg/L foi a maior entre os quatro, mas ainda assim não teve uma relação com formação de flocos maiores ou menores.

Em relação às condições de mistura, os ensaios com água preparada mostraram que, de fato, menores gradientes de mistura proporcionam maiores condições de colisões entre partículas, favorecendo a formação de flocos maiores e o tratamento da água. Esse

foi o caso dos ensaios de tratabilidade com sulfato férrico ($G_{ML}= 15 \text{ s}^{-1}$) e cloreto férrico ($G_{ML}= 20 \text{ s}^{-1}$) que formaram flocos maiores e com diâmetros médios próximos (Tabela 18).

Estudos feitos por Moruzzi *et al.* (2019) e Oliveira (2016) também mostraram maior desenvolvimento de flocos para um gradiente de 20 s^{-1} . Ainda segundo Moruzzi *et al.* (2019), entre gradientes próximos, a diferença de tamanho dos flocos não deve ser expressiva.

Levando em consideração apenas o gradiente de mistura como parâmetro de comparação, os ensaios com sulfato de alumínio e *Opuntia cochenillifera* com gradientes de mistura lenta igual a 30 s^{-1} para os dois coagulantes formaram os menores flocos. Como afirmaram Li *et al.* (2016) e Lapointe e Barbeau (2016) em seus estudos, o aumento do gradiente de mistura leva ao decréscimo no tamanho dos flocos.

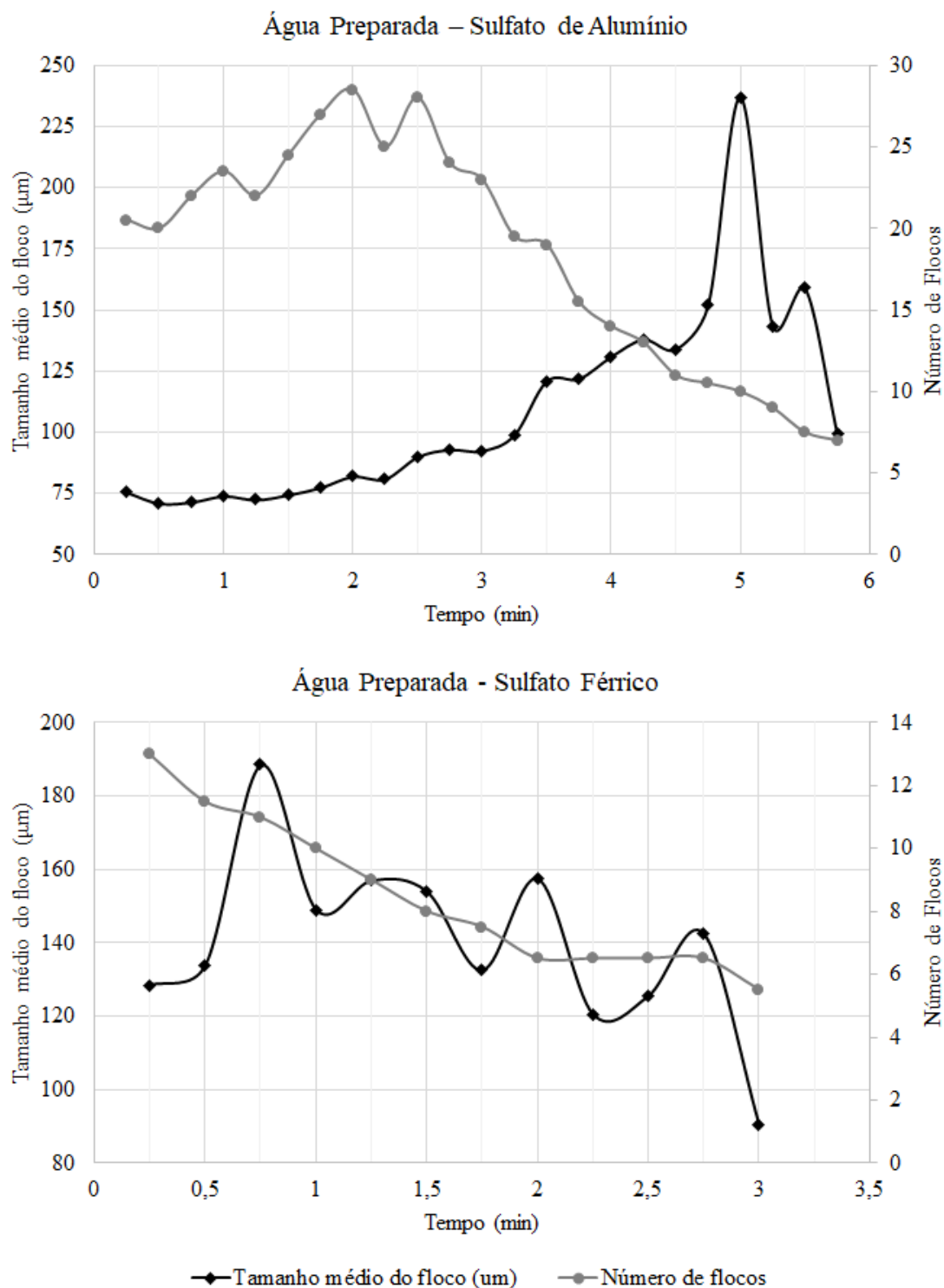
Resultados como os do presente estudo corroboram a influência de diferentes coagulantes e mecanismos de coagulação na formação dos flocos.

5.3.2.3 Formação e quebra dos flocos ao longo do tempo

Assim como foi feito para a água natural, gráficos foram obtidos para indicar o tamanho médio dos flocos e a quantidade de flocos em função do tempo de ensaio para a água preparada.

Também foram analisadas as interseções entre os gráficos (Figuras 43 e 44) e as mesmas considerações sobre o que são picos e vales para o presente tópico.

Figura 43 - Crescimento dos flocos mediante o uso de sulfato de alumínio e sulfato férrico para o tratamento da água preparada.



Nos ensaios foram analisados 433 flocos de sulfato de alumínio e 102 flocos de sulfato férrico.

Analisando os resultados para o sulfato de alumínio (Figura 43), é possível notar que, com 2,5 minutos de ensaio, a quantidade de flocos decaiu. Enquanto isso, apesar da

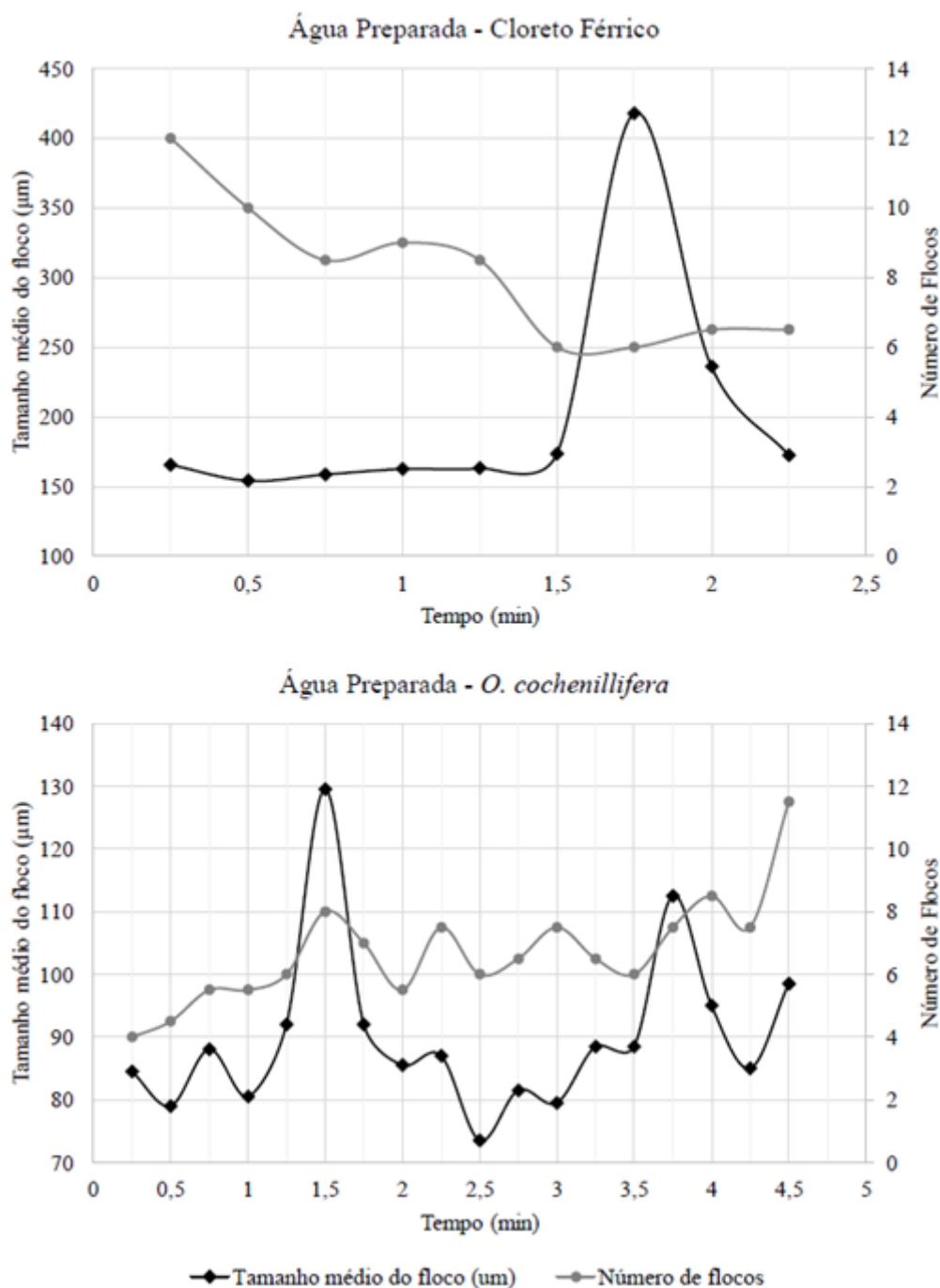
curva indicar uma espécie de ruptura ao fim do ensaio, ela também mostra de forma expressiva que houve evolução no tamanho médio dos flocos com o decorrer do tempo. O pico para essa curva foi um pouco maior que 3 vezes ao valor do tamanho médio inicial.

Esse comportamento está em concordância com a ideia de que à medida que as impurezas vão se agregando, a concentração de partículas no meio diminui e a água é clarificada.

No caso do sulfato férrico, é notório o decréscimo do número de partículas, mas ao contrário do que os resultados vêm mostrando até agora (Figura 43), esse comportamento não é acompanhado pela formação de agregados maiores.

Como a aplicação desse coagulante proporcionou remoções de turbidez e cor aparente maiores que 99 e 88%, respectivamente, supõem-se que em menos de 5 minutos de ensaios os flocos atingiram diâmetros superiores aos que a câmara do microscópio conseguia focalizar.

Figura 44 - Avaliação temporal do crescimento dos flocos mediante o uso de cloreto férrico e *Opuntia cochenillifera* para o tratamento da água preparada.



Diferente dos ensaios com água natural, para essa matriz os gráficos do cloreto férrico tiveram formatos semelhantes ao do sulfato de alumínio, mas ainda assim com algumas diferenças.

É notória a evolução dos flocos quando seu valor máximo é quase 6 vezes maior que o tamanho médio inicial, atingindo até 473 µm. Esse comportamento é coerente com as altas e satisfatórias remoções de cor e turbidez que esse coagulante apresentou. Por

fim, esse acréscimo quase que constante de tamanho foi acompanhado pela queda em quase pela metade do número médio de flocos no meio.

Novamente, os ensaios com o coagulante natural extraído da *Opuntia cochenillifera* mostraram comportamentos diferentes dos outros coagulantes. Marcado por inconstâncias, também não foi possível inferir nenhum padrão de comportamento. Ambos os gráficos apresentam tendências constantes de crescimento e decréscimo e não se pode fazer nenhuma afirmação a respeito da relação entre aumento de tamanho dos agregados e clarificação da água.

Quanto à resistência dos flocos, novamente é notável que os coagulantes férricos atingem maiores dimensões em um menor intervalo de tempo, indicando maior resistência à quebra de acordo com resultados também obtidos por Jarvis *et al.* (2012).

Também avaliando a resistência dos flocos a partir da sua formação, quebra e reagrupamento, percebe-se novamente que maiores oscilações de tamanho e contagem de flocos ocorrem mediante aplicação do coagulante natural.

Em uma água composta apenas por caulinita e ácido húmico, a introdução de matéria orgânica com o coagulante é a única justificativa para a formação de ligações mais fracas entre os flocos (MORUZZI; SILVA, 2018). Essa inconstância, como foi mencionado, pode prejudicar o desempenho das etapas subsequentes nas ETAs.

Marcados por variações de tamanho e número de flocos e deslocamento dos picos de tamanho para patamares mais altos com o decorrer do tempo, é correto afirmar que para os ensaios com água preparada também não foi possível alcançar um estado estacionário. Ao fim do tempo de floculação de cada coagulante é provável que a tamanho médio dos flocos atinjam valores mais próximos dos diâmetros máximos apresentados na Tabela 18, justificando a eficiência de cada coagulante na clarificação da água.

Ao comparar as duas águas (natural e preparada), esses resultados mostraram a influência da concentração inicial das partículas no desenvolvimento dos flocos. Com maior concentração de partículas no meio em função da adição de caulinita para aumentar a turbidez da água, os picos para todos os coagulantes quando usados para o tratamento da água preparada foram maiores que aqueles obtidos na água natural.

Ainda assim, esses resultados mostram como é complexo avaliar a formação dos flocos e comparar sistemas tão diferentes. Diferentes tipos de coagulantes, condições de mistura, uso de alcalinizantes, presença/ausência de matéria orgânica, durações de ensaios, entre outros fatores devem ser analisados de forma mais isolada a fim de poder complementar os resultados obtidos para esse estudo.

Por exemplo, Moruzzi *et al.* (2019) avaliaram separadamente a influência do ácido húmico e caulinita na resistência dos flocos e concluíram que ambos os fatores produziram flocos com resistência à ruptura semelhantes, quando o tipo de coagulante se mostrou mais influente na resistência dos agregados.

5.4 Análise dos resíduos gerados pelos ensaios de tratabilidade

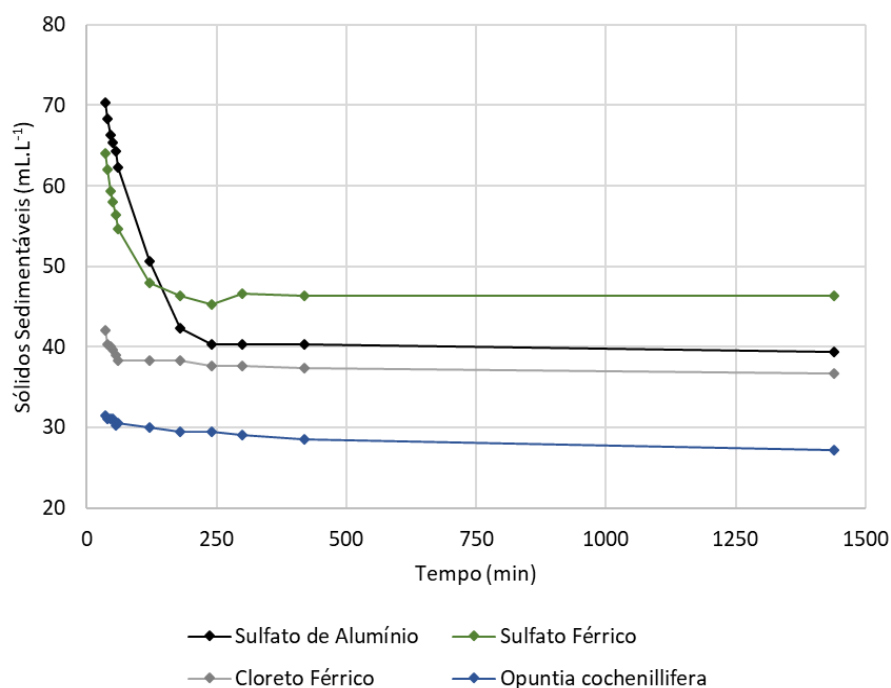
Sob condições ótimas, espera-se que a coagulação não seja somente efetiva nas remoções de turbidez e cor da água, mas também na redução do volume de lodo produzido e, conseqüentemente, minimizando os custos com gerenciamento do lodo.

5.4.1 Sólidos sedimentáveis em cone Imhoff

A análise de sólidos sedimentáveis foi realizada para a amostra de resíduos sedimentado (lodo) após o tratamento das matrizes com cada coagulante.

As Figura 45 e 46 mostram os resultados obtidos após a realização dos ensaios com água natural e preparada, respectivamente.

Figura 45 - Análise de sólidos sedimentáveis em Cone Imhoff da amostra do lodo para água natural.

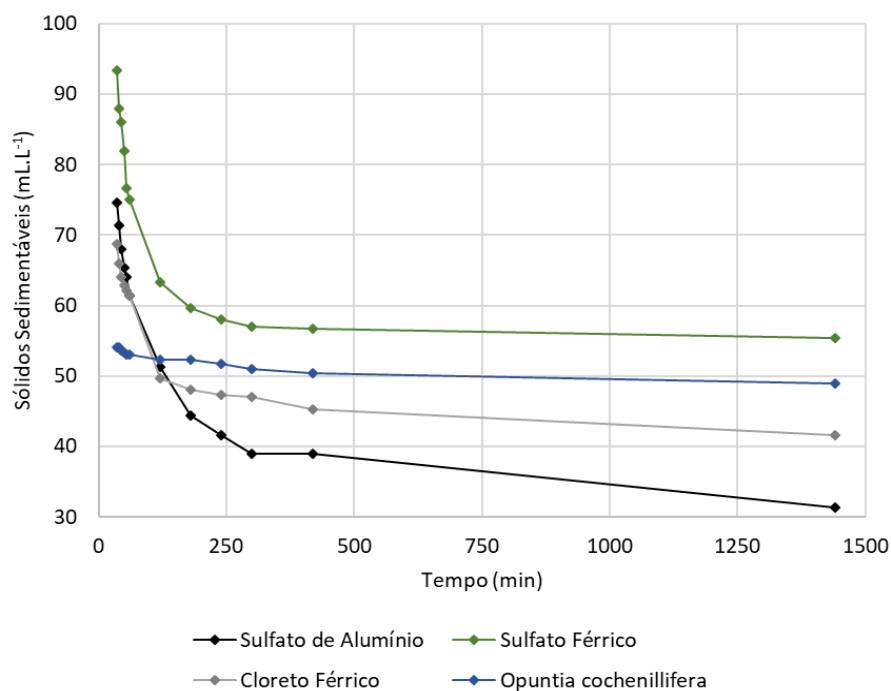


Para a água natural com uma hora de ensaio, a *Opuntia cochenillifera* produziu o menor volume de sólidos ($30,5 \text{ mL.L}^{-1}$), seguido pelo cloreto férrico ($38,33 \text{ mL.L}^{-1}$), sulfato férrico ($54,67 \text{ mL.L}^{-1}$) e, por fim, sulfato de alumínio ($62,33 \text{ mL.L}^{-1}$).

Após 2 horas em repouso, a taxa de decrescimento dos sólidos do sulfato de alumínio ocorreu a uma taxa superior do que dos outros coagulantes, chegando à concentração de sólidos igual a $39,33 \text{ mL.L}^{-1}$.

Com um pouco mais de 8 horas, os volumes de lodos permaneceram constantes e os menores volumes finais de lodo seguiram a mesma ordem apresentada anteriormente.

Figura 46 - Análise de sólidos sedimentáveis em Cone Imhoff da amostra do lado para água preparada.



Para a água preparada, com uma hora de ensaio a *Opuntia cochenillifera*, também produziu o menor volume de sólidos (53 mL.L^{-1}), seguido pelo cloreto férrico e sulfato de alumínio ($61,33 \text{ mL.L}^{-1}$) e, por fim, sulfato férrico (75 mL.L^{-1}).

Após 2 horas em repouso, a taxa de decrescimento dos sólidos do sulfato de alumínio também ocorreu a uma taxa superior do que dos outros coagulantes, chegando à concentração de sólidos igual a $31,33 \text{ mL.L}^{-1}$, menor que o volume final da *Opuntia spp.*

Com um pouco mais de 8 horas, os volumes de lodos permaneceram constantes e os menores volumes finais de lodo foram: sulfato de alumínio < cloreto férrico < *Opuntia spp.* < sulfato férrico.

A partir desse ensaio esperava-se justificar o uso do coagulante natural como solução à alta produção de sólidos pelo uso de coagulantes químicos. Entretanto, os resultados mostram que essa diferença não é considerada vantajosa se levado em consideração o fato que os tratamentos não foram tão eficientes com o uso do coagulante natural.

Entre as duas águas o que se observou foi maior produção de lodo por parte do tratamento da água preparada em função maior concentração de partículas que ela apresentava para lhe conferir maior turbidez.

Weber e Torres (2007) e Barroso (2007) reportaram em seus estudos concentrações de sólidos sedimentáveis superiores a 100 mL.L⁻¹ para o cloreto férrico e 550 mL.L⁻¹ para o sulfato de alumínio.

Com esse estudo, fica evidente que as características da água de entrada, dos coagulantes empregados e condições de mistura influenciam na produção e características dos sólidos formados.

5.4.2 Série de sólidos

Os resultados obtidos na análise das séries de sólidos totais e sólidos suspensos totais realizados com os resíduos sedimentados para água natural e preparada são apresentados, respectivamente, pelas Tabelas 19 e 20.

Tabela 19 - Análise de sólidos para o lodo da água natural.

Parâmetro	Sulfato de Alumínio	Sulfato Férrico	Cloreto Férrico	<i>Opuntia cochenillifera</i>
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	406,00 ± 45,66*	480,67 ± 34,39	342,37 ± 21,50	943,00 ± 66,32
Sólidos Totais Fixos (mg.L ⁻¹)	212,00 ± 89,10	405,33 ± 96,37	219,67 ± 19,50	339,67 ± 48,99
Sólidos Totais Voláteis (mg.L ⁻¹)	194,00 ± 56,57	75,33 ± 64,50	122,70 ± 19,13	603,33 ± 72,00
Sólidos Suspensos Totais (mg.L ⁻¹)	230,83 ± 12,96	426,67 ± 133,89	338,67 ± 15,28	395,33 ± 42,72
Sólidos Suspensos Fixos (mg.L ⁻¹)	107,50 ± 17,68	308,10 ± 34,08	199,33 ± 27,59	230,00 ± 35,55
Sólidos Suspensos Voláteis (mg.L ⁻¹)	123,33 ± 60,64	118,57 ± 60,46	139,33 ± 12,70	165,33 ± 11,33

Os resultados são expressos em M±DP, onde M é a média e DP é o desvio padrão.

Analisando os resultados da Tabela 19, nota-se que o teor de sólidos totais da *Opuntia* foi muito superior aos valores encontrados para os coagulantes químicos. Para esses ainda, o teor de STV sempre foi menor que o teor de STF enquanto que o coagulante natural, por influência da matéria orgânica, apresentou a relação contrária.

Outra diferença entre os lodos de tratamento com coagulantes químicos é que eles apresentam um teor mais significativo de sólidos suspensos do que sólidos dissolvidos. Caso esse lodo passe por técnicas de desaguamento e tratamento, esses processos serão mais simples se comparados a um lodo com maior teor de sólidos dissolvidos.

Tabela 20 - Análise de sólidos para o lodo da água preparada;

Parâmetro	Sulfato de Alumínio	Sulfato Férrico	Cloreto Férrico	<i>Opuntia cochenillifera</i>
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	2988,00 ± 32,13	4307,33 ± 38,91	4734,33 ± 45,83	1556,97 ± 63,86
Sólidos Totais Fixos (mg.L ⁻¹)	2490,50 ± 63,34	3554,00 ± 67,91	4030,00 ± 53,11	1192,63 ± 57,72
Sólidos Totais Voláteis (mg.L ⁻¹)	497,50 ± 48,79	753,33 ± 65,20	704,33 ± 52,17	364,33 ± 40,38
Sólidos Suspensos Totais (mg.L ⁻¹)	2559,33 ± 61,83	4300,00 ± 11,40	4456,00 ± 19,80	1424,67 ± 42,79
Sólidos Suspensos Fixos (mg.L ⁻¹)	2225,33 ± 57,82	3756,67 ± 67,91	3899,00 ± 43,84	1678,67 ± 93,68
Sólidos Suspensos Voláteis (mg.L ⁻¹)	334,00 ± 16,55	543,33 ± 47,72	557,33 ± 24,04	254,00 ± 59,46

Os resultados são expressos em M±DP, onde M é a média e DP é o desvio padrão.

Os resultados com o lodo do tratamento da água preparada mostraram resultados diferentes, começando pela concentração de sólidos que foi muito superior às concentrações apresentadas pela Tabela 19.

Tanto para série de sólidos totais quanto para série de sólidos suspensos totais a concentração decresceu da seguinte forma: cloreto férrico > sulfato férrico > sulfato de alumínio > *Opuntia spp.*

Com essas concentrações, as preocupações em torno do gerenciamento desse lodo são por conta da sua toxicidade (concentrações residuais de ferro e alumínio), além de possibilidade de reestabilização.

Os resultados desse tópico também reforçam a conclusão de que cada sistema aqui estudado interfere, cada um na sua maneira, na produção e composição dos lodos.

5.4.3 Análises complementares

Análises complementares do lodo compreendem: pH, DQO, turbidez, cor verdadeira e COD. Os resultados são apresentados pelas Tabelas 21 e 22.

Tabela 21 - Análises complementares do lodo formado pelo tratamento da água natural.

Parâmetro	Sulfato de Alumínio (M ± DP)	Sulfato Férrico (M ± DP)	Cloreto Férrico (M ± DP)	<i>Opuntia cochenillifera</i> (M ± DP)
pH	7,53 ± 0,05	6,98 ± 0,03	6,12 ± 0,56	9,86 ± 0,07
DQO (mg.L ⁻¹)	127 ± 47,62	62,00 ± 2,65	68,67 ± 3,21	222,33 ± 21,73

M é a média, DP é o desvio padrão

Tabela 22 - Análises complementares do lodo formado pelo tratamento da água preparada.

Parâmetro	Sulfato de Alumínio (M ± DP)	Sulfato Férrico (M ± DP)	Cloreto Férrico (M ± DP)	<i>Opuntia cochenillifera</i> (M ± DP)
pH	6,42 ± 0,03	5,88 ± 0,03	6,26 ± 0,01	9,57 ± 0,02
DQO (mg.L ⁻¹)	64,33 ± 3,51	73,33 ± 2,08	52,33 ± 5,77	183,00 ± 5,57

M é a média, DP é o desvio padrão

Os valores do pH não foram muito diferentes dos valores pH da água clarificada, para ambas as águas.

Por definição, DQO é a medida indireta da capacidade de consumo de oxigênio por oxidação química da matéria orgânica presente na amostra, sendo um dos parâmetros utilizado para indicação da qualidade de água e eficiência das ETAs. Para esse estudo, a análise foi feita para indicar a influência da introdução de coagulante natural na quantidade de matéria orgânica remanescente nos resíduos produzidos.

Pelos resultados, pode-se observar que o uso da *Opuntia cochenillifera* na água natural produziu resíduo com mais que o dobro de matéria orgânica remanescente que os coagulantes químicos.

Esse lodo apresenta como maior vantagem o fato de ser biodegradável, mas se não for manejado de forma correta pode promover o desenvolvimento de risco microbiológico.

6 CONCLUSÃO

Os ensaios de tratabilidade foram conduzidos para dois tipos de água distintos: água natural e água preparada. A dificuldade em se trabalhar com os dois tipos de água está em garantir suas qualidades desde o início até o fim dos ensaios.

Para o estudo foram selecionados quatro coagulantes distintos: sulfato de alumínio, sulfato férrico, cloreto férrico e coagulante natural extraído da *Opuntia cochenillifera*. Assim como a água, trabalhar com coagulante também natural depende de fatores ambientais.

Os ensaios de tratabilidade de ambas as matrizes de água foram feitos para os quatro coagulantes com o objetivo de determinar o ponto ótimo de coagulação (dosagem, pH de coagulação) e eficiência do tratamento (turbidez remanescente, cor remanescente). Além de otimizar os parâmetros de mistura para que essa eficiência fosse máxima.

Para o tratamento da água natural, os desempenhos dos coagulantes químicos foram semelhantes e superiores ao do coagulante natural. Com dosagens entre 15 e 22,5 mg.L⁻¹ e pH de coagulação entre 6,8 e 7,3, o uso de sulfato de alumínio, cloreto e sulfato férrico conseguiram tratar a água para valores abaixo daqueles determinados pelo padrão de potabilidade. Entretanto, não foi possível garantir o mesmo desempenho para o coagulante natural que teve diferente ponto ótimo de coagulação (20 mg.L⁻¹; 9,95).

Para a segunda matriz analisada, água preparada, o desempenho dos coagulantes foi parecido com o mencionado para água natural. Por ser uma água com turbidez mais expressiva e de diferente composição, as dosagens foram maiores e ficaram entre 30 e 36 mg.L⁻¹, enquanto o pH de coagulação reduziu para uma faixa entre 5,8 e 6,3. Dessa forma, ainda foi possível atender às normas estabelecidas pelo padrão de potabilidade. Novamente, o desempenho do coagulante natural foi inferior para um dosagem também e igual a 30 mg.L⁻¹ e pH de coagulação igual a 10,05.

Quando avaliados os benefícios e custos de cada um dos coagulantes para cada uma das águas de estudo, recomenda-se o uso do cloreto férrico.

Pelo uso da técnica da microscopia *in situ* foi possível obter imagens do desenvolvimento inicial dos flocos, determinar a distribuição de tamanho e avaliar o processo de formação e de quebra dos flocos durante o período de captura de imagens no início da floculação. Por intermédio das imagens capturadas foi possível observar a heterogeneidade de tamanho e de forma dos flocos.

A distribuição de tamanho de flocos se mostrou mais ampla na água preparada (19 – 21607 μm) do que na água natural (19 – 15834 μm), favorecendo a ocorrência de choques e colisões no meio e que são responsáveis pelo desenvolvimento dos flocos.

Em razão do uso de uma ampliação óptica fixa, os ensaios com microscopia *in situ* não permitiram avaliar o desenvolvimento dos flocos durante a totalidade do seu tempo de floculação, se mostrando como uma limitação da aplicação da técnica nas condições do presente trabalho.

A análise ao longo do tempo permitiu identificar a ocorrência de quebras dos flocos por intermédio da correlação entre diâmetros e concentração das partículas nos meios sob análise.

Com base nos resultados obtidos nas condições do presente estudo, conclui-se que o sucesso do tratamento da coagulação não depende de fatores isolados, como dosagem e pH, mas do conjunto de atributos que envolvem condições de mistura, produção e características do lodo, quebra, reagrupamento de flocos, resistência, por exemplo.

7 RECOMENDAÇÕES

- Otimizar os parâmetros de mistura da *Opuntia cochenillifera* para valores além dos tradicionalmente citados na literatura;
- Realizar estudos com a técnica da microscopia *in situ* com lentes objetivas que permitam o monitoramento da formação dos flocos durante toda a floculação;
- Como a otimização dos parâmetros de mistura influencia na melhora da qualidade da água, entender pelo da técnica da microscopia *in situ* como essa otimização também influencia nas distribuições de diâmetros e características dos flocos e;
- Avaliar como a subdosagem e super dosagem interferem no desenvolvimento dos flocos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. Rapid mix design for mechanisms of alum coagulation. **Journal / American Water Works Association**, v. 74, n. 4, p. 210–216, 1982.

AMRAN, A. H. et al. Effectiveness of Natural Coagulant in Coagulation Process : A Review. **International Journal of Engineering & Technology**, v. 7, p. 34–37, 2018.

BACHE, D. H. et al. A Conceptual View of Floc Structure in the Sweep Floc Domain. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 4, p. 49–56, 2018.

BAGHVAND, A. et al. Optimizing Coagulation Process for Low to High Turbidity Waters Using Aluminum and Iron Salts. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 6, n. 5, p. 442–448, 2010.

BARROSO, M. M. **Problemática dos metais e sólidos no tratamento de água**. [s.l.] Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.

BARROSO, M. M. **Influência das Macro e Micropropriedades dos Lodos de Estações de Tratamento de Águas no Desaguamento por Leito de Drenagem**. [s.l.] Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007.

BELINI, V. L.; WIEDEMANN, P.; SUHR, H. In situ microscopy : A perspective for industrial bioethanol production monitoring. **Journal of Microbiological Methods**, v. 93, n. 3, p. 224–232, 2013.

BELINI, V. L., CAURIN, G. A. P., WIEDEMANN, P., SUHR, H. **Yeast fermentation of sugarcane for ethanol production: Can it be monitored by using *in situ* microscopy?** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 34(4), 949-959, 2017.

BELINI V. L.; SUHR H.; WIEDEMANN P. **Online monitoring of the morphology of an industrial sugarcane biofuel**

BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research**, v. 41, n. 11, p. 2301–2324, 2007.

CHAKRABORTI, R. K. et al. Changes in fractal dimension during aggregation. **Water Research**, v. 37, p. 873–883, 2003.

CHAKRABORTI, R. K. et al. In situ analysis of flocs. **Journal of Water Supply: Research and Technology**, p. 1–11, 2007.

CHAKRABORTI, R. K.; ATKINSON, J. F.; VAN BENSCHOTEN, J. E. Characterization of alum floc by image analysis. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 18, p. 3969–3976, 2000.

DAVIS, C. C.; EDWARDS, M. Coagulation with hydrolyzing metal salts: Mechanisms and water quality impacts. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 303–347, 2014.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2. ed. São Carlos: RIMA Editora, 2005.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, n. SUPPL., p. 475–502, 2003.

FABRIZI, L. et al. The role of polymer in improving floc strength for filtration. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 16, p. 6443–6449, 2010.

FREITAS, B. L. S. **Filtros lentos em escala domiciliar como alternativa de tratamento de águas com alto risco microbiológico em comunidades isoladas**. Dissertação (Mestrado), 206f, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

FREITAS, B. L. S.; SABOGAL-PAZ, L. P. Pretreatment using *Opuntia cochenillifera* followed by household slow sand filters : technological alternatives for supplying isolated communities. **Environmental Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–12, 2019.

GIGLIO, G. L. **Avaliação de Diversos Métodos de Deterção de Cistos de *Giardia* spp. e Oocistos de *Cryptosporidium parvum* Presentes no Resíduo Gerado Após o Tratamento de Água de Abastecimento com Turbidez Elevada**. Dissertação (Mestrado), 206f, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

GHEBREMICHAEL, K. A.; HULTMAN, B. Alum sludge dewatering using *Moringa oleifera* as a conditioner. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 158, p. 153–167, 2004.

GOYCOOLEA, F. M.; CÁRDENAS, A. Pectins from *Opuntia* spp.: A short review. **Journal of the Professional Association for Cactus Development**, v. 5, n. February 2003, p. 17–29, 2003.

GREGORY, J.; DUPONT, V. Properties of flocs produced by water treatment coagulants. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 10, p. 231–236, 2018.

HEALY, T. W.; LA MER, V. K. The energetics of flocculation and redispersion by polymers. **Journal of Colloid Science**, v. 19, n. 4, p. 323–332, 1964.

HOPKINS, D. C.; DUCOSTE, J. J. Characterizing flocculation under heterogeneous turbulence. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 1, p. 184–194, 2003.

JARVIS, P. et al. Comparison of coagulation performance and floc properties using a novel zirconium coagulant against traditional ferric and alum coagulants. **Water Research**, v. 46, n. 13, p. 4179–4187, 2012.

JARVIS, P.; JEFFERSON, B.; PARSONS, S. A. How the Natural Organic Matter to Coagulant Ratio Impacts on Floc Structural Properties. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 22, p. 8919–8924, 2005.

JELDRES, R. I.; FAWELL, P. D.; FLORIO, B. J. Population balance modelling to describe the particle aggregation process: A review. **Powder Technology**, v. 326, p. 190–207, 2018.

JIANG, J. The role of coagulation in water treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 8, p. 36–44, 2015.

JIAO, R. et al. Influence of coagulation mechanisms on the residual aluminum – The roles of coagulant species and MW of organic matter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 290, p. 16–25, 2015.

JIAO, R. et al. Roles of coagulant species and mechanisms on floc characteristics and filterability. **Chemosphere**, v. 150, p. 211–218, 2016.

JIAO, R. et al. Influence of coagulation mechanisms and floc formation on filterability. **Journal of Environmental Sciences**, v. 57, p. 338–345, 2017.

KIM, S. H.; MOON, B. H.; LEE, H. I. Effects of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation. **Microchemical Journal**, v. 68, p. 197–203, 2001.

LANGELIER, W. F.; LUDWIG, H. F. Mechanism of Flocculation in the Clarification of Turbid Waters. **Journal - American Water Works Association**, v. 41, n. 2, p. 163–181, 1949.

LAPOINTE, M.; BARBEAU, B. Characterization of ballasted flocs in water treatment using microscopy. **Water Research**, v. 90, p. 119–127, 2016.

LI, T. et al. Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanisms. **Powder Technology**, v. 168, p. 104–110, 2006.

LISS, S. N. et al. **Flocculation in Natural and Engineered Environmental Systems**. 1st. ed. [s.l.] Taylor & Francis, 2004.

MACIVER, M. R.; PAWLIK, M. Analysis of In Situ Microscopy Images of Flocculated Sediment Volumes. **Chemical Engineering and Technology**, v. 40, n. 12, p. 2305–2313, 2017.

MANNING, A. J.; DYER, K. R. A laboratory examination of floc characteristics with regard to turbulent shearing. **Marine Geology**, v. 160, p. 147–170, 1999.

MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment : A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 159, n. 2, p. 189–197, 2010.

MCCONNACHIE, G. L. et al. Field trials of appropriate hydraulic flocculation processes. **Water Research**, v. 33, n. 6, p. 1425–1434, 1999.

MCCURDY, K.; CARLSON, K.; GREGORY, D. Floc morphology and cyclic shearing recovery: Comparison of alum and polyaluminum chloride coagulants. **Water Research**, v. 38, n. 2, p. 486–494, 2004.

MILLER, S. M. et al. Toward Understanding the Efficacy and Mechanism of *Opuntia* spp . as a Natural Coagulant for Potential Application in Water ... Toward Understanding the Efficacy and Mechanism of *Opuntia* spp . as a Natural Coagulant for Potential Application in Water Treat. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 12, 2008.

MORUZZI, R. B. et al. Separation and Purification Technology Strength assessment of Al-Humic and Al-Kaolin aggregates by intrusive and non-intrusive methods. **Separation and Purification Technology**, v. 217, p. 265–273, 2019.

MORUZZI, R. B.; OLIVEIRA, A. L. DE; ALMEIDA, T. DE. Fractal Aggregates Evolution During Flocculation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 04, p. 1203–1210, 2018.

MORUZZI, R. B.; SILVA, P. A. G. DA. Reverseability of Al-Kaolin and Al-Humic Aggregates by Stable Diameter and Size Distribution. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 03, p. 1029–1038, 2018.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. Active Agents and Mechanismo of Cogulation of Turbid Waters Usinf *Moringa Oleifera*. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 703–710, 1995.

OLADOJA, N. A. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. **Journal of Water Process Engineering**, v. 6, p. 174–192, 2015.

OLIVEIRA, A. L. DE et al. Effects of the fractal structure and size distribution of flocs on the removal of particulate matter. **Desalination and Water Treatment**, v. 3994, p. 1–12, 2016.

OYEGBILE, B.; AY, P.; NARRA, S. Flocculation kinetics and hydrodynamic interactions in natural and engineered flow systems: A review. **Environmental Engineering Research**, v. 21, n. 1, p. 1–14, 2016.

PENG, S. J.; WILLIAMS, R. A. **Direct measurement of floc breakage in flowing suspensions** *Journal of Colloid And Interface Science*, 1994.

SANTOS, H. R. et al. Aplicabilidade das técnicas de determinação de tamanho de partículas em sistemas de tratamento de água e esgoto sanitário. **Engenharia Sanitaria E Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 291–300, 2004.

SELOMULYA, C. et al. Aggregate properties in relation to aggregation conditions under various applied shear environments. **International Journal of Mineral Processing**, v. 73, p. 295–307, 2004.

SERRA, T.; CASAMITJANA, X. Effect of the shear and volume fraction on the aggregation and breakup of particles. **AIChE Journal**, v. 44, n. 8, p. 1724–1730, 1998.

SHEN, X.; MAA, J. P. Y. A camera and image processing system for floc size distributions of suspended particles. **Marine Geology**, v. 376, p. 132–146, 2016.

SHILPA, B. S.; GIRISH, P. Evaluation of Cactus and Hyacinth Bean Peels as Natural Coagulants. **International Journal of Chemical and Environmental Engineering**, v. 3, n. 3, 2012.

SILLANPÄÄ, M. et al. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation : A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 190, p. 54–71, 2018.

SUHR, H., WEHNERT, G., SCHNEIDER, K., BITTNER, C., SCHOLZ, T., GEISLER, P., JÄHNE, B., SCHEPER, T. **In situ microscopy for on-line characterization of cell-populations in bioreactors, including cell-concentration measurements by depth from focus**. *Biotechnol. Bioeng.*, 47, 106-116, 1995.

SUHR, H., SPEIL, P., WEHNERT, G., STORHAS, W. **In-situ Mikroskopiesonde und Meßverfahren**. Offenlegungsschrift. Deutsches Patentamt. DE 4032002 A1, 1991.

SUN, S.; WEBER-SHIRK, M.; LION, L. W. Characterization of Floccs and Floc Size Distributions Using Image Analysis. **Environmental Engineering Science**, v. 33, n. 1, p. 25–34, 2016.

TURCHIULI, C.; FARGUES, C. Influence of structural properties of alum and ferric floccs on sludge dewaterability. **Chemical Engineering Journal**, v. 103, n. 1–3, p. 123–131, 2004.

VADASARUKKAI, Y. S.; GAGNON, G. A. Influence of the Mixing Energy Consumption Affecting Coagulation and Floc Aggregation. **Environmental Science and Technology**, v. 51, p. 3480–3489, 2017.

VLIEGHE, M.; LIN, A. Morphological Properties of Flocs Under Turbulent Break-Up and Restructuring Processes. **AIChE Journal**, v. 63, n. 9, 2017.

WATANABE, Y. Flocculation and me. **Water Research**, v. 114, p. 88–103, 2017.

WHO. **Progress on sanitation and drinking-water** Geneva World Health Organization, , 2014.

XIAO, F. et al. Effects of low temperature on coagulation of kaolinite suspensions. **Water Research**, v. 42, n. 12, p. 2983–2992, 2008.

XIAO, F. et al. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Modeling particle-size distribution dynamics in a shear-induced breakage process with an improved breakage kernel : Importance of the internal bonds. **Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 468, p. 87–94, 2015.

XIAO, F.; SIMCIK, M. F.; GULLIVER, J. S. Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation. **Water Research**, v. 47, n. 1, p. 49–56, 2013.

WATANABE, Y. Flocculation and me. **Water Research**, v. 114, p. 88–103, 2017.

WHO. **Progress on sanitation and drinking-water** Geneva World Health Organization, , 2014.

WIEDEMANN, P., GUEZ, J.S., WIEGEMANN, H.B., EGNER, F., QUINTANA, J.C., ASANZA-MALDONADO, D., FILIPAKI, M., WILKESMAN, J., SCHWIEBERT, C., CASSAR, J.P., DHULSTER, P., SUHR, H. **In situ microscopic cytometry enables noninvasive viability assessment of animal cells by measuring entropy states**. *Biotechnol. Bioeng.*, 108, 2884–2893, 2011.

YIN, C. Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 9, p. 1437–1444, 2010.

YU, W.; GREGORY, J.; CAMPOS, L. C. Breakage and re-growth of flocs: Effect of additional doses of coagulant species. **Water Research**, v. 45, n. 20, p. 6718–6724, 2011.

ZHANG, K. et al. An integrated performance assessment framework for water treatment plants. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1673–1683, 2012.

ZHAO, Y. Q. Correlations between floc physical properties and optimum polymer dosage in alum sludge conditioning and dewatering. **Chemical Engineering Journal**, v. 92, p. 227–235, 2003.

ANEXOS

Anexo A – Especificação técnica do sulfato de alumínio adquirido através da Sigma Aldrich®.

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

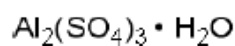
Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Aluminum sulfate hydrate - 9.8%

Product Number: 368458
CAS Number: 17927-65-0
MDL: MFCD00149138
Formula: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Formula Weight: 342.15 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	White to Off-White
Appearance (Form) Powder, Crystals, Beads, Granules and/or Chunks	Conforms to Requirements
X-Ray Diffraction	Conforms to Structure
Complexometric Titration % Al (Typically)	7.9 - 9.4 %

Specification: PRD.0.ZQ5.10000031642

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

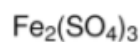
Anexo B – Especificação técnica do sulfato férrico adquirido através da Sigma Aldrich®.

SIGMA-ALDRICH®sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com**Product Specification**Product Name:
Iron(III) sulfate hydrate - 97%

Product Number:	307718
CAS Number:	15244-10-7
MDL:	MFCD00011007
Formula:	Fe ₂ O ₁₂ S ₃ · xH ₂ O
Formula Weight:	399.88 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	Light Yellow to Yellow and Light Yellow-Beige to Yellow-Beige
Appearance (Form)	Powder
ICP Major Analysis	Confirmed
Confirms Iron and Sulfur Components	
Titration by Na ₂ S ₂ O ₃	≥ 20.7 %
% Fe	
(Degree of Hydration May Vary)	
Specification: PRD.0.ZQ5.10000088555	

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Anexo C – Especificação técnica do sulfato férrico adquirido através da Sigma Aldrich®.

SIGMA-ALDRICH®sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com**Product Specification**Product Name:
Iron(III) chloride - reagent grade, 97%

Product Number:	15774-0
CAS Number:	7705-08-0
MDL:	MFCD00011005
Formula:	Cl ₃ Fe
Formula Weight:	162.20 g/mol

TEST	Specification
Appearance (Color)	Faint Green to Dark Green and Grey to Very Dark Grey and Black
Appearance (Form)	Powder
ICP Major Analysis Confirms Iron Component	Confirmed
Titration by Na ₂ SO ₄ % Iron	33.1 - 35.6 %
Specification: PRD.1.ZQ5.10000035620	

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.