

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGE3M
LABORATÓRIO DE TECNOLOGIA MINERAL E AMBIENTAL - LTM

CARLOS EDUARDO PRATES GOMES

**Remoção de partículas de suspensões de caulim e de águas brutas por coagulação-
floculação com cloreto férrico e amido gelatinizado**

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGE3M
LABORATÓRIO DE TECNOLOGIA MINERAL E AMBIENTAL - LTM
Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Carlos Eduardo Prates Gomes
Engenheiro Ambiental

**Remoção de partículas de suspensões de caulim e de águas brutas por coagulação-
floculação com cloreto férrico e amido gelatinizado**

Orientador: Prof. Dr. André Camargo de Azevedo

Banca avaliadora:

Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Prof. Dr. Elvis Carissimi - Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Prof. Dr. Ramiro Gonçalves Etchepare - Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre
2021

“A imensa tarefa de salvar a degradação do meio ambiente que vai trazer miséria e sofrimento para bilhões de humanos não tem solução fácil, nem única. Mas não é nada que a criatividade e a vontade humana não possam resolver.”

Sônia Bridi

AGRADECIMENTOS

Ao professor André Camargo de Azevedo, pela disponibilidade de orientação e acolhimento em sua linha de pesquisa, amizade, apoio técnico-científico, e crescimento profissional no qual me proporcionou;

Ao professor Jorge Rubio, pela orientação, amizade, importância no desenvolvimento dos artigos e dissertação, além do imprescindível apoio científico para realização dos estudos;

Ao D.sc. Engenheiro Ambiental Henrique Alberton de Oliveira, pela amizade e o valioso apoio técnico-científico na realização dos estudos;

Ao Técnico em mecânica Alex Rodrigues, pela amizade e importante ajuda na montagem e operação do sistema contínuo;

Ao Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela completa infraestrutura e qualidade dos recursos imprescindíveis para realização deste trabalho, ao PPGEM e ao DEMIN;

Aos alunos de iniciação científica do LTM, Pedro W. Bohrer e Gabriela Martini, pela ajuda na pesquisa e operação do sistema contínuo;

Ao Laboratório de Tecnologia de Embalagens e Desenvolvimento de Membranas (LTEM) e ao Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS, principalmente à Prof.^a Ph.D. Isabel Cristina Tessaro e a pós-doutoranda Cláudia Leites Luchese, por oferecer sua infraestrutura e pronto auxílio na análise do teor de amilose/amilopectina de amidos, que enriqueceram a qualidade deste trabalho;

A COMUSA -Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo/RS, pela disponibilidade de recursos e compreensão para o desenvolvimento dos estudos, especialmente aos Eng.ºs Químicos Arlindo Soares Räder e Aline Bauer Lacerda, e aos Coordenadores Paulo Hoffmann e Geraldo Tadeu da Silva Thiesen;

Especialmente agradeço à minha mãe pelo incentivo aos estudos, amor e por nunca medir esforços para me apoiar em todas as fases da minha vida.

RESUMO

Nas estações de tratamento de águas de abastecimento (ETAs) são utilizados reagentes visando a agregação e separação de partículas suspensas por sedimentação ou flotação. Alguns dos coagulantes e floculantes usualmente empregados são contestados por questões técnicas, econômicas e de saúde. Este trabalho resume aspectos da problemática ambiental do uso desses reagentes, principalmente os sais inorgânicos de alumínio devido aos efeitos prejudiciais à saúde humana, após ingestão cumulativa quando somados a outras fontes. Além disso, os floculantes comerciais a base de poliacrilamidas possuem monômeros residuais (acrilamida) que representam riscos ecotoxicológicos e os taninos requerem, na sua fabricação, de formaldeído e cloreto de amônio, compostos reconhecidamente tóxicos. Esta dissertação apresenta ainda um estudo experimental de formação e caracterização estrutural dos flocos e a clarificação de suspensões aquosas (caulim como partículas modelo) e de água bruta (Rio dos Sinos, Novo Hamburgo-RS) com FeCl_3 e amido gelatinizado, como exemplo de reagentes ambientalmente sustentáveis. Os resultados obtidos com essa combinação de reagentes foram comparados com cloreto de polialumínio (PAC), reagente usado na ETA desse município, em termos de índices de floculação (IF), microscopia ótica, volume de sólidos formados e redução da turbidez, após floculação-sedimentação. Os ensaios foram realizados em escala de bancada e em sistema contínuo de coagulação-floculação-sedimentação e visaram avaliar e otimizar comparativamente os parâmetros físico-químicos e hidrodinâmicos envolvidos. O IF usando cloreto férrico e amido gelatinizado foi mais elevado validando as concentrações ótimas obtidas nos estudos de floculação-sedimentação. Ainda, a estrutura dos flocos e volume de lodo formado (avaliados por microscopia ótica e medidos em cones Imhoff), mostraram flocos estruturados com elevada taxa de sedimentação, com o uso de FeCl_3 e amido gelatinizado. Os resultados de bancada (testes de jarros) mostraram que as melhores condições foram: i. $[\text{PAC}] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 7,5$; gradiente de velocidade (G) mistura rápida = 1000 s^{-1} ; G mistura lenta = 40 s^{-1} , e ii. $[\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{amido gelatinizado}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 7,0$; G mistura rápida = 1000 s^{-1} ; G mistura lenta = 60 s^{-1} . Esses resultados de clarificação foram validados em regime contínuo usando água bruta real, avaliando o efeito de lamelas inclinadas no tanque de separação (sedimentação lamelar - SL). Foram obtidos valores de turbidez residual média de 2,5 NTU (turbidez inicial = 26,2 NTU), com o uso de lamelas (inclinação de 60° e espaçamento de 1,3 cm), com FeCl_3 + amido gelatinizado, para uma taxa de aplicação superficial (TAS) = 3 m.h^{-1} com elevado gradiente de velocidade (60 s^{-1}). Com o uso de PAC, nas mesmas condições de TAS e sedimentação, foram obtidos valores médios de turbidez residual de 11 NTU e com menor gradiente de velocidade (40 s^{-1}) na etapa de floculação. Os resultados foram discutidos em termos dos mecanismos envolvendo adesão/aprisionamento das partículas no efeito de varredura e formação de flocos pela interação das moléculas de amido (especialmente amilopectina) com partículas (coágulos) portadoras de ferro. Como conclusão principal, é indicado o potencial de aplicação combinada de um reagente sustentável e não-tóxico com um reagente a base de sal de íons férricos para o tratamento de águas. Recomenda-se validar os resultados em escala piloto, para levantamento de parâmetros de projeto em nível industrial, com o uso da combinação dos reagentes propostos.

Palavras-chave: Clarificação de águas de abastecimento; Reagentes de coagulação-floculação e uso sustentável; Cloreto férrico e amido gelatinizado; Sedimentação lamelar.

ABSTRACT

In drinking water treatment plants, reagents are used for the aggregation and separation of suspended particles by sedimentation or flotation. Some of the coagulants and flocculants usually employed are contested by technical, economic and health issues. This work summarizes aspects of the environmental problem of the use of these reagents, mainly inorganic aluminium salts due to their harmful effects on human health, after cumulative ingestion when added to other sources. Moreover, commercial flocculants based on polyacrylamides have residual monomers (acrylamide) that represent ecotoxicological risks and tannins require, in their manufacture, formaldehyde and ammonium chloride, which are known to be toxic compounds. This dissertation also presents an experimental study of the formation and structural characterization of flocs and the clarification of aqueous suspensions (kaolin as model particles) and raw water (Rio dos Sinos, Novo Hamburgo-RS) with ferric chloride (FeCl_3) and gelatinized starch, as example of environmentally sustainable reagents. The results obtained with this combination of reagents were compared with the use of polyaluminum chloride (PAC), a reagent used in the drinking water treatment plant of this city, in terms of flocculation indices, optical microscopy and volume of formed flocs and reduction of turbidity after flocculation-sedimentation. The tests were carried out on a bench scale and in a continuous coagulation-flocculation-sedimentation system, and aimed to comparatively evaluate and optimize the chemical, physicochemical and hydrodynamic parameters involved. The Index Flocculation (IF) using ferric chloride and starch, were higher validating the optimal concentrations obtained in the flocculation-sedimentation studies (jar test). Furthermore, the structure of the flocs and volume of sludge formed (measured in Imhoff cones and optical microscopy studies) showed higher sedimentation rates. The bench results (jar tests) showed that the best conditions were: i. $[\text{PAC}] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 7.5$; $G_{\text{fast mix}} = 1000 \text{ s}^{-1}$; $G_{\text{slow mix}} = 40 \text{ s}^{-1}$, and ii. $[\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{gelatinized starch}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 7.0$; $G_{\text{fast mix}} = 1000 \text{ s}^{-1}$; $G_{\text{slow mixing}} = 60 \text{ s}^{-1}$. The clarification results were validated under continuous regime using real raw water, and evaluating the effect of sloped lamellae in the separation tank (lamellar sedimentation - LS). Obtained residual turbidity values of 2.5 NTU (initial turbidity = 26.2 NTU), using lamellae (60° inclined spaced 1,3 cm apart), with FeCl_3 + gelatinized starch, for a superficial loading about 3 m.h^{-1} with high velocity gradient (60 s^{-1}) in the slow mixing phase. With the use of PAC, under the same conditions, residual turbidity value of 11 NTU, with a lower velocity gradient (40 s^{-1}), were obtained on flocculation stage. The results were discussed in terms of the mechanisms involving adhesion/trapping of kaolin/colloidal particles in the effect of sweeping and floc formation by the interaction of starch molecules (especially amylopectin) with iron-bearing particles. As a main conclusion, is indicated the potential application of this combination of a sustainable and non-toxic reagent with a iron reagent for the treatment of drinking water. It is recommended to validate the results on a pilot scale, to survey project parameters at an industrial level.

Keywords: Drinking water treatment; Reagent sustainability; Coagulation-flocculation-settling; Iron chloride plus starch.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração simplificada do processo de transformação da matéria-prima (água bruta, e imprópria para consumo humano) em produto final (água tratada ou potável) (Fonte: adaptado SANEP - SERVIÇO AUTÔNOMO DE SANEAMENTO DE PELOTAS, 2021)..	11
Figura 2. Visão sistêmica para seleção sustentável de processos em ETA's (Fonte: adaptado Di Bernardo e Paz, 2008).	12
Figura 3. Distribuição genérica dos sólidos presentes nas águas naturais (Fonte: adaptado Metcalf e Eddy, 2004).	14
Figura 4. Dimensões das partículas e microrganismos presentes nas águas naturais (Fonte: Letterman, Amirtharajah e O'Melia, 1999).	15
Figura 5. Ilustração esquemática do modelo da dupla camada elétrica (Fonte: http://www.zeta-meter.com/redchile.pdf).	18
Figura 6. Mecanismo de floculação via pontes poliméricas (Fonte: adaptado Oliveira e Rubio, 2011).	20
Figura 7. Mecanismo de floculação por neutralização patch (Fonte: adaptado Oliveira e Rubio, 2011).	21
Figura 8. Principais mecanismos de quebra de agregados no processo de floculação (Fonte: adaptado Jarvis, Jefferson e Parsons, 2005).	22
Figura 9. Estruturas moleculares de alguns reagentes naturais mais difundidos: (a) quitosana, (b) celulose, (c) amido, (d) dextrana, (e) goma de guar e (f) lignina (Fonte: adaptado Ang e Mohammad, 2020).	30
Figura 10. Número de publicações sobre reagentes naturais no tratamento de águas e efluentes. Dados obtidos do banco de dados Scopus com busca de palavras-chave “Reagente natural” e “tratamento de água e efluente” (Fonte: adaptado Ang e Mohammad, 2020).	31
Figura 11. Estrutura química da amilose (Fonte: adaptado Copeland <i>et al.</i> , 2009).	33
Figura 12. Estrutura química da amilopectina (Fonte: adaptado Copeland <i>et al.</i> , 2009).	33
Figura 13. Mecanismo do processo de gelatinização do amido: (a) grânulos de amido (amilose e amilopectina), (b) desorganização molecular com redução da cristalinidade e tendência de inchamento dos grânulos, (c) aumento de inchamento com a adição de calor em excesso de água, tendendo a difusão da amilose para fora do grânulo, (d) grânulos compostos na maioria por cadeias de amilopectina sofrem um colapso e são mantidos em uma matriz de amilose formando uma estrutura tipo gel. (Fonte: adaptado Lai e Kokini, 1991).	35
Figura 14. Fotografia de um sedimentador lamelar em escala de bancada com detalhe das placas inclinadas.	44
Figura 15. Ilustração esquemática de um sedimentador de alta taxa com placas paralelas (Fonte: Libâno, 2010).	45
Figura 16. Velocidade de partículas discretas em fluxo lamelar (Fonte: Silva, 2009).	45
Figura 17. Comportamento de partículas em sedimentação convencional comparado com separadores de gravidade lamelares (Fonte: adaptado Tarpagkou e Pantokratoras, 2014).	47

Figura 18. Aparato desenvolvido por Culp et al. para avaliar a eficiência de remoção de sólidos em tubos inclinados. Diâmetro= 2,54cm e comprimento= 120cm. (Fonte: adaptado Silva, 2009).....	48
Figura 19. Remoção de turbidez de acordo com diferentes ângulos de tubos obtidos por Culp et al. (1968) (Fonte: Silva, 2009).....	48
Figura 20. Efeito de distintos ângulos de inclinação de lamelas em um SL de bancada. Desenho esquemático das correntes de escoamento do fluxo no interior das lamelas inclinadas (a) e da componente de força gravitacional agindo sobre os flocos (b) (Fonte: Silva, 2009)..	49
Figura 21. Distribuição granulométrica das partículas da amostra de caulim.....	52
Figura 22. Curva da concentração de partículas de caulim (g.L ⁻¹) por turbidez (NTU).....	52
Figura 23. Fotografia do procedimento de gelatinização de amido em bancada. A direita, amido comercial, e a esquerda, amido PA.	54
Figura 24. Analisador de Dispersão Fotométrica Rank Brothers (PDA2000).	58
Figura 25. Ilustração esquemática do analisador fotométrico de dispersão (PDA). A) Bomba peristáltica com controlador modular; B) Reator cilíndrico de 1L com misturador e sonda pH acoplados; C) leitor PDA; D) Registrador de dados; E) Notebook.	59
Figura 26. Coagulação/floculação em bancada para caracterização da estrutura dos flocos. Condições: a) 15 mg.L ⁻¹ de Fe ³⁺ + 10mg.L ⁻¹ de amido gelatinizado, pH=7,0, mistura rápida 800 rpm/2min, mistura lenta 80rpm/5min, 5 min de sedimentação. b) 60 mg.L ⁻¹ de PACtotal, pH=7,0, mistura rápida 800 rpm/2min, mistura lenta 80rpm/5min, 5 min de sedimentação...	62
Figura 27. Fotografia dos cones Imhoff utilizados em bancada.	63
Figura 28. Ilustração esquemática do sistema contínuo de tratamento de efluentes: A: tanque de preparo de efluente e coagulação; B: medidor de pH; C: bomba peristáltica; D: medidor de vazão; E: floculador (1 = mistura rápida, 2 = mistura lenta); F: bomba dosadora; G: unidade de separação; H: dreno de lodo; I: saída de efluente tratado.....	64
Figura 29. Coagulação-floculação-sedimentação de suspensão de caulim, em escala de bancada. Turbidez residual em função da concentração de Fe ³⁺ . Condições: turbidez de alimentação = 45 e 130 NTU (0.13 e 0.22 g.L ⁻¹ de caulim, respectivamente); [amido de milho gelatinizado] = 10 mg.L ⁻¹ ; G= 1000 s ⁻¹ (2 min, mistura rápida); G = 40 s ⁻¹ (5 min, mistura lenta); tempo de sedimentação = 5 min e pH 7.	66
Figura 30. Diagrama de espécies do cloreto férrico, em meio aquoso, a 25 °C (Fonte: Libâno, 2010).	67
Figura 31. Coagulação-floculação-sedimentação de suspensão de caulim, em escala de bancada. Turbidez residual em função do efeito do pH. Condições: [Fe ³⁺] = 10 mg.L ⁻¹ ; [caulim]= 0,15 g.L ⁻¹ ; turbidez inicial= 50 NTU; [amido de milho gelatinizado]= 10 mg.L ⁻¹ ; G= 1000 s ⁻¹ (2 min, mistura rápida); G = 40 s ⁻¹ (5 min, mistura lenta); tempo de sedimentação = 5 min.	68
Figura 32. Coagulação-floculação-sedimentação de suspensão de caulim, em escala de bancada. Turbidez residual em função do efeito da concentração de amido de milho gelatinizado. Condições: [Fe ³⁺] = 10 mg.L ⁻¹ ; [caulim]= 0,15 g.L ⁻¹ ; turbidez inicial= 50 NTU; G= 1000 s ⁻¹ (2 min, mistura rápida); G = 40 s ⁻¹ (5 min, mistura lenta); tempo de sedimentação = 5 min e pH 7.	68

- Figura 33. Coagulação-floculação-sedimentação de suspensão de caulim, em escala de bancada. Turbidez residual em função do efeito do gradiente de velocidade G de floculação. Condições: $[\text{Fe}^{3+}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{caulim}] = 0,15 \text{ g.L}^{-1}$; turbidez inicial = 50 NTU; $G = 1000 \text{ s}^{-1}$ (2 min, mistura rápida); $[\text{amido de milho gelatinizado}] = 7,5 \text{ mg.L}^{-1}$; tempo de sedimentação = 5 min e $\text{pH} = 7$ 69
- Figura 34. Coagulação-floculação-sedimentação de suspensão de caulim, em escala de bancada. Turbidez residual em função do efeito da concentração de coagulante (PAC). Condições: Turbidez inicial = 45 NTU; $[\text{caulim}] = 0,13 \text{ g.L}^{-1}$; $G = 1000 \text{ s}^{-1}$ (2 min, mistura rápida); $G = 40 \text{ s}^{-1}$ (5 min, mistura lenta); tempo de sedimentação = 5 min e $\text{pH} 7,5$ 69
- Figura 35. Coagulação-floculação-sedimentação de suspensão de caulim, em escala de bancada. Turbidez residual em função do efeito do gradiente de velocidade G de floculação. Condições: Turbidez inicial = 45 NTU, $[\text{caulim}] = 0,13 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{PAC}] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; $G = 1000 \text{ s}^{-1}$ (2 min, mistura rápida); tempo de sedimentação = 5 min e $\text{pH} 7,5$ 70
- Figura 36. Análise fotométrica de dispersão (Índice de Floculação), em função do tempo e da concentração de amido de milho gelatinizado. Condições: Turbidez inicial = 45 NTU (0,13 g.L^{-1} de caulim); $[\text{Fe}^{3+}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; mistura rápida = 200 rpm; tempo mistura rápida = 120s; mistura lenta = 80 rpm; tempo mistura lenta = 600s; volume aplicado no ensaio = 1 L e $\text{pH} 7$ 73
- Figura 37. Análise fotométrica de dispersão (Índice de Floculação), em função do tempo e da concentração total de PAC. Condições: Turbidez inicial = 45 NTU (0,13 g.L^{-1} de caulim); mistura rápida = 200rpm; tempo mistura rápida = 120s.; mistura lenta = 80 rpm; tempo mistura lenta = 600s; volume aplicado no ensaio = 1L e $\text{pH} 7,5$ 73
- Figura 38. Coagulação-floculação-sedimentação de água bruta em bancada. Flocos formados com FeCl_3 + amido gelatinizado. Dimensões: 1280 x 1024 pixels. Condições de formação dos flocos: Turbidez inicial = 33,2 NTU; $[\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$ + $[\text{amido gelatinizado}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; mistura rápida (FeCl_3) 800 rpm/1min; mistura rápida (amido) 800 rpm/1min; mistura lenta 80rpm/5min, 5 min de sedimentação e $\text{pH} 7$ 74
- Figura 39. Coagulação-floculação-sedimentação de água bruta em bancada. Flocos formados com PAC. Dimensões: 1280 x 1024 pixels. Condições de formação dos flocos: Turbidez inicial = 33,2 NTU; $[\text{PAC total}] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; mistura rápida (PAC) 800 rpm/1min; mistura rápida (PAC redosagem) 800 rpm/1min; mistura lenta 80rpm/5min; 5 min de sedimentação e $\text{pH} 7,5$ 75
- Figura 40. Comparação do tamanho dos flocos após 1 min de ensaio em cone Imhoff. a) PAC; b) Fe^{3+} + amido gelatinizado. 76
- Figura 41. Ensaio em cone Imhoff para a caracterização do volume sólidos sedimentáveis por tempo, com $[\text{PAC total}] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$ + $[\text{amido PA}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ 76
- Figura 42. Tratamento de água bruta em sistema contínuo de floculação-sedimentação lamelar: Turbidez residual, em função dos reagentes usados. Condições: turbidez inicial = 26,2 NTU; $[\text{PAC total}] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$ + $[\text{amido PA}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{TAS} = 3 \text{ m.h}^{-1}$ 78
- Figura 43. Flocos formados em sistema contínuo. (a) FeCl_3 combinado com amido gelatinizado. (b) PAC. Condições: turbidez inicial = 26 NTU; $[\text{PAC}] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$ + $[\text{amido PA}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{TAS} = 3 \text{ m.h}^{-1}$ 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nível de tratamento requerido e principais tecnologias para tratamento de água de acordo com a classificação do manancial (Fonte: adaptado CONAMA 357, 2005).	12
Tabela 2. Distribuição de tamanho de partículas dispersas em meio aquoso (Fonte: Oliveira e Rubio, 2011).	14
Tabela 3. Limites máximos permissíveis de alguns parâmetros constantes nos sucessivos padrões de potabilidade (Fonte: adaptado anexo XX Portaria de Consolidação nº 5 de 2017, alterado pela Portaria GM/MS nº 888 de 2021).	16
Tabela 4. Valores típicos usados no projeto de sistemas de mistura rápida e lenta (Fonte: adaptado Mihelcic e Zimmerman, 2015).	23
Tabela 5. Principais reagentes coagulantes empregados no tratamento de água bruta (Fonte: adaptado Di Bernardo e Paz, 2008; Libâno, 2010).	25
Tabela 6. Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos (Fonte: adaptado Bao <i>et al.</i> , 2009).	34
Tabela 7. Principais estudos de amidos naturais (modificados ou não) empregados no tratamento de águas e efluentes por técnicas de coagulação-sedimentação.	37
Tabela 8. Especificação química e granulométrica do caulim.	51
Tabela 9. Características das amostras de água bruta do Rio dos Sinos (Novo Hamburgo, RS/Brasil).	53
Tabela 10. Tabela das condições operacionais no estudo comparativo de reagentes coagulantes-floculantes.	56
Tabela 11. Concentrações de reagentes aplicadas para validação com água bruta real.	57
Tabela 12. Concentrações de reagentes (mg.L^{-1}) empregadas na determinação do Índice de Flocculação (IF) no Analisador Fotométrico de Dispersão (PDA).	60
Tabela 13. Dimensões do sistema contínuo de tratamento de efluente (água). Dimensões físicas: \emptyset = diâmetro, h = altura, L = largura e c = comprimento.	64
Tabela 14. Parâmetros de ensaio em sistema contínuo de tratamento.	65
Tabela 15. Coagulação-floculação-sedimentação de água bruta em escala de bancada, validação dos testes de jarro.	71
Tabela 16. Resultado dos sólidos sedimentáveis em cone Imhoff em mL.L^{-1}	77

LISTA DE ABREVIATURA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ANA	Agência Nacional da Águas
α	Alfa
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
β	Beta
φ_I	Potencial elétrico no PIH
φ_E	Potencial elétrico no PEH
φ_ξ	Potencial Zeta
PS	Camada Compacta ou de Stern
COT	Carbono Orgânico Total
cm	Centímetro
n_0	Concentração inicial de íons
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
k	Constante
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
σ_m	Densidade de carga correspondente a uma monocamada
\emptyset	Diâmetro
δ_{St}	Espessura da camada de Stern
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
G	Gradiente de velocidade
h	Hora
hab	Habitante
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
μ	Micro/Viscosidade Dinâmica do Líquido
μg	Micrograma
μm	Micrômetro
m	Metro
mg	Miligrama
mm	Milímetro
mL	Mililitro
MS	Ministério da Saúde

min	Minutos
mV	Milivolt
nm	Nanômetro
NTU	Nefelometric Turbidity Unit (sigla em inglês)
NBR	Norma Técnica Brasileira
Re	Número de Reynolds
ϵ	Permissividade da camada de Stern
ρ	Peso específico
PNSB	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
π	Pi
PAC	Policloreto de alumínio
φ_ξ	Potencial Zeta
ψ_0	Potencial na superfície de Stern
ψ_{St}	Potencial no plano de Stern
\approx	Quase igual a
rpm	Rotações por minuto
SC	Sedimentação Convencional
SL	Sedimentação Lamelar
s	Segundos
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SS	Sólidos Suspensos
SST	Sólidos Suspensos Totais
ST	Sólidos Totais
TAS	Taxa de Aplicação Superficial
t_d	Tempo de Detenção
T_r	Tempo de Residência
ϕ	Termo do componente de Van der Waals na energia de adsorção
RMS	Valor quadrático médio do gradiente de velocidade
VMP	Valor Máximo Permitido
V_s	Velocidade de Sedimentação
ν	Viscosidade Cinemática do Líquido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	OBJETIVO GERAL.....	10
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1	PANORAMA NACIONAL DE TRATAMENTO DE ÁGUA	11
2.2	COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	17
2.2.1	Mecanismos envolvidos na coagulação e floculação	17
2.2.2	Parâmetros hidrodinâmicos	21
2.2.3	Reagentes convencionais no tratamento de águas (abastecimento ou residuais)	23
2.2.4	Reagentes alternativos naturais (<i>eco-friendly</i>) no tratamento de águas e efluentes	30
2.2.5	Aplicação de amidos em águas e efluentes	36
2.3	SEDIMENTAÇÃO/DECANTAÇÃO	41
2.3.1	Sedimentação individual de partículas (discreta)	42
2.3.2	Sedimentação floculenta	42
2.3.3	Sedimentação zonal	43
2.4	SEDIMENTADORES DE ALTA TAXA.....	43
2.4.1	Sedimentação lamelar	43
3	EXPERIMENTAL	50
3.1	ESTUDOS EM NÍVEL DE BANCADA	50
3.2	ESTUDOS EM NÍVEL CONTÍNUO	50
3.3	MATERIAIS E REAGENTES	51
3.3.1	Água bruta simulada (suspensões de caulim) e água bruta real (Rio dos Sinos/RS)	51

3.3.2	Reagentes	53
3.4	MÉTODOS	54
3.4.1	Preparo de amido gelatinizado	54
3.4.2	Estudos de coagulação-floculação em nível de bancada	55
3.4.3	Estudos de caracterização de flocos	57
3.4.4	Estudos em bancada (Sólidos sedimentáveis e estrutura dos flocos)	61
3.4.5	Estudos de floculação-sedimentação em sistema contínuo	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1	ESTUDOS EM NÍVEL DE BANCADA	66
4.1.1	Estudos de floculação - Testes de jarros	66
4.1.2	Formação e caracterização dos flocos	72
4.2	ESTUDOS CONTÍNUOS DE CLARIFICAÇÃO	77
4.2.1	Validação em sistema contínuo com água bruta real (Rio dos Sinos/RS)	77
5	CONCLUSÕES	80
6	PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA	83
7	ESTUDOS FUTUROS	84

1 INTRODUÇÃO

Visando o enquadramento das águas em padrões de potabilidade, em Estações de Tratamento de Água (ETAs), diferentes operações unitárias são necessárias na remoção ou redução de impurezas orgânicas e inorgânicas dentro dos limites estabelecidos em normas e leis. As impurezas se encontram como partículas dispersas e/ou substâncias dissolvidas na água, oriundas dos mananciais, da decomposição de matéria orgânica (suspensa e/ou dissolvida), da contaminação pelo ar, das descargas de efluentes domésticos e industriais e de resíduos de origem animal ou biológico na forma de bactérias, esporos, cistos e algas (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - IRELAND, 2002).

A remoção de macro, micro e nanopartículas suspensas no tratamento de águas superficiais para abastecimento público visa reduzir a turbidez, odor, cor, e a matéria orgânica. A agregação (coagulação, floculação ou ambas) das partículas dispersas é essencial na separação sólido/líquido, seja por flotação ou sedimentação visando a clarificação (AZEVEDO, 2013; DI BERNARDO; PAZ, 2008; OLIVEIRA; RUBIO, 2011). Para tanto, são empregados sais inorgânicos, usualmente sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), cloreto férrico (FeCl_3), sulfato ferroso (FeSO_4) e cloreto de polialumínio (PAC).

Neste contexto, existem estudos sobre a presença de compostos na fabricação de coagulantes e floculantes empregados como reagentes nos processos de agregação que podem oferecer riscos à saúde humana e, por esses motivos, este estudo faz um resumo e análise crítica das principais preocupações sobre aspectos de sustentabilidade desses reagentes. O desenvolvimento de coagulantes e floculantes com menores riscos ambientais e sanitários, com objetivo de eliminar os problemas já citados, vêm sendo bastante estudado, incluindo compostos naturais ou inócuos. Dentro desta linha de pesquisa, este estudo foi desenvolvido visando avaliar o uso de amido gelatinizado, empregado como reagente floculante, com cloreto férrico, tradicional reagente coagulante, uma combinação inédita no tratamento de águas, tendo em vista a sustentabilidade do amido natural, que também não apresenta compostos tóxicos em sua composição e propicia a redução da concentração do reagente coagulante a base de íons férricos.

1.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de turbidez de águas brutas simuladas (contendo caulim como sólido modelo) e água bruta real (Rio dos Sinos, Novo Hamburgo/RS) por coagulação-floculação-sedimentação, comparando a combinação de Cloreto Férrico (FeCl_3) e amido gelatinizado com cloreto de polialumínio (PAC).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definição das condições ideais de parâmetros físico-químicos (pH, concentração de coagulante/floculante) e hidrodinâmicos (gradientes de velocidade) na coagulação-floculação-sedimentação, em nível de bancada (testes de jarro);
- Estudos comparativos de coagulação-floculação-sedimentação em bancada: efeito do tipo e concentração de reagentes (PAC versus cloreto férrico e amido gelatinizado) em suspensões de caulim e de água bruta do Rio dos Sinos;
- Avaliação comparativa do Índice de Floculação com a utilização da técnica de análise fotométrica de dispersão (PDA 2000, RankBrothers) aplicando as técnicas de coagulação-floculação (PAC versus cloreto férrico e amido gelatinizado);
- Estudos de coagulação-floculação-sedimentação em bancada: Sólidos Sedimentáveis em cone Imhoff e estrutura dos flocos/lodo (microscopia ótica);
- Validação do estudo em sistema de operação contínua, com água bruta real (Rio dos Sinos/RS) e emprego de lamelas na sedimentação, e efeito da taxa de aplicação superficial (TAS) no desempenho do processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PANORAMA NACIONAL DE TRATAMENTO DE ÁGUA

A Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 que teve origem na Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914 (12 dezembro de 2011), e representa o atual ato administrativo nacional que dispõe sobre os procedimentos de controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Essa Portaria inclui as novas tendências internacionais de regulamentação dos padrões de potabilidade da água e a preocupação crescente com a presença de novos contaminantes orgânicos e inorgânicos e de numerosos subprodutos do próprio processo de tratamento (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021).

Segundo o Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos de 2019, do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), estimada pelo IBGE, a média de acesso por meio de rede geral de distribuição de água, via ciclo completo de tratamento, não considerando soluções individuais ou alternativas, é de 83,7%, e a média do índice de atendimento urbano de água é de 92,9 %. Nesse processo, a água bruta passa por tratamento completo em uma ETA (Figura 1), por etapas de coagulação-floculação, decantação, filtração, desinfecção (cloração) e fluoretação (Tabela 1), incidindo em uma água potável para distribuição e consumo humano e consequente lodo gerado no processo.

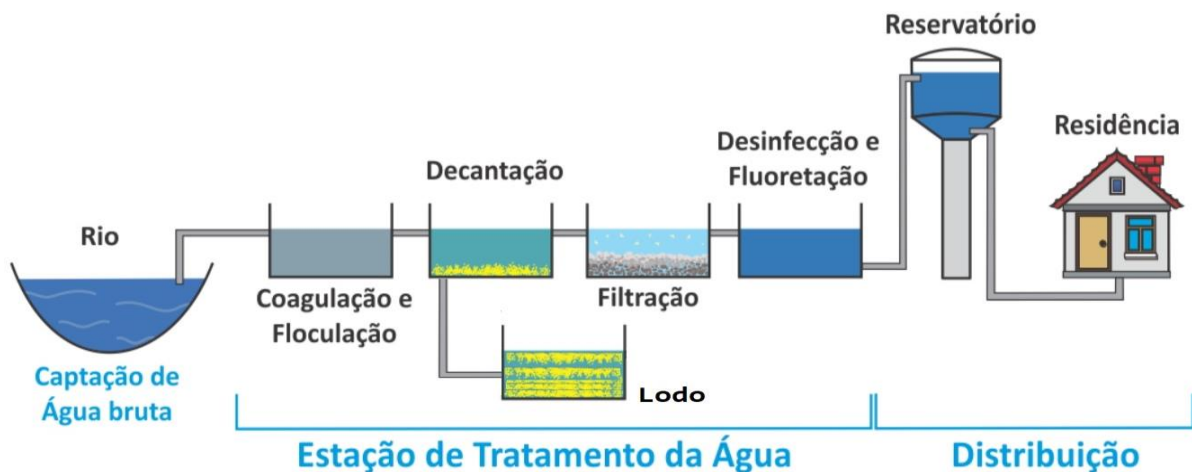


Figura 1. Ilustração simplificada do processo de transformação da matéria-prima (água bruta, e imprópria para consumo humano) em produto final (água tratada ou potável) (Fonte: adaptado SANEP - SERVIÇO AUTÔNOMO DE SANEAMENTO DE PELOTAS, 2021).

Tabela 1. Nível de tratamento requerido e principais tecnologias para tratamento de água de acordo com a classificação do manancial (Fonte: adaptado CONAMA 357, 2005).

Classe do manancial	Nível mínimo de tratamento	Tecnologias
Águas doces classe especial	Tratamento básico	Desinfecção.
Águas doces classe I	Tratamento simplificado	Técnicas de filtração e desinfecção, podendo ocorrer correção de pH.
Águas doces classe II	Tratamento convencional	Técnicas de agregação (coagulação/floculação), decantação/filtragem, com desinfecção e correção de pH.
Águas doces classe III	Tratamento avançado	Ciclo completo + técnicas avançadas (adsorção em carvão ativado, osmose reversa, troca iônica, aeração e precipitação química).

Segundo Di Bernardo e Paz (2008), a escolha dos processos de tratamento de água, deve ser realizado considerando três dimensões que incluem: meio ambiente, tecnologia e comunidade (Figura 2).

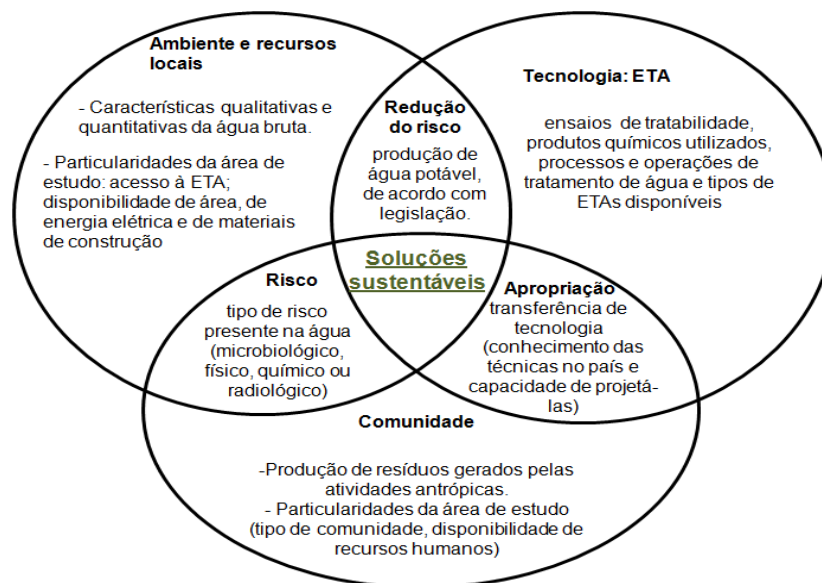


Figura 2. Visão sistêmica para seleção sustentável de processos em ETA's (Fonte: adaptado Di Bernardo e Paz, 2008).

Dentro desse contexto, o objetivo de universalização da distribuição de água deve considerar a minimização dos riscos ambientais e sanitários, a partir do desenvolvimento de técnicas e processos mais seguros e menos impactantes, com o fomento na utilização de reagentes ambientalmente sustentáveis, com ênfase em produtos renováveis, e que não ofereçam riscos à saúde. Esses reagentes renováveis (*eco-friendly*) devem atender também a critérios técnicos, como disponibilidade, baixo custo, facilidade no preparo, elevada eficiência de desestabilização coloidal e de agregação de partículas, formação de flocos resistentes e elevadas taxas e velocidades de sedimentação. Elevadas taxas de aplicação superficial permitem o atendimento da demanda crescente de água potável pelo aumento populacional em áreas reduzidas.

Segundo o SNIS (2019) 83,9% do volume de água tratada e distribuída por redes no Brasil é decorrente do tratamento de ciclo completo. O sistema de ciclo completo segue os princípios de tratamento integrado, com múltiplas barreiras e com objetivos definidos para cada etapa. A etapa de separação sólido/líquido (sedimentação ou flotação) antes da filtração reduz a turbidez e a concentração de sólidos suspensos na água, evitando a sobrecarga dos leitos filtrantes.

Os processos físico-químicos de agregação de partículas (coagulação e floculação) são etapas essenciais no tratamento de água potável e efluentes líquidos urbanos e industriais, do processamento mineral, da fabricação de papel, do tratamento hidrometalúrgico, entre outros, tendo em vista as operações de separação sólido/líquido ou líquido/líquido em diferentes estágios das unidades operacionais. A finalidade dos processos de agregação é a remoção de impurezas em águas e efluentes que se encontram na forma de dispersões coloidais, suspensões e também emulsões: óleo/água (OLIVEIRA; RUBIO, 2011). A Figura 3 apresenta a distribuição genérica dos sólidos presentes nas águas naturais e a Tabela 2 mostra os distintos sistemas de partículas e sua distribuição de tamanho.

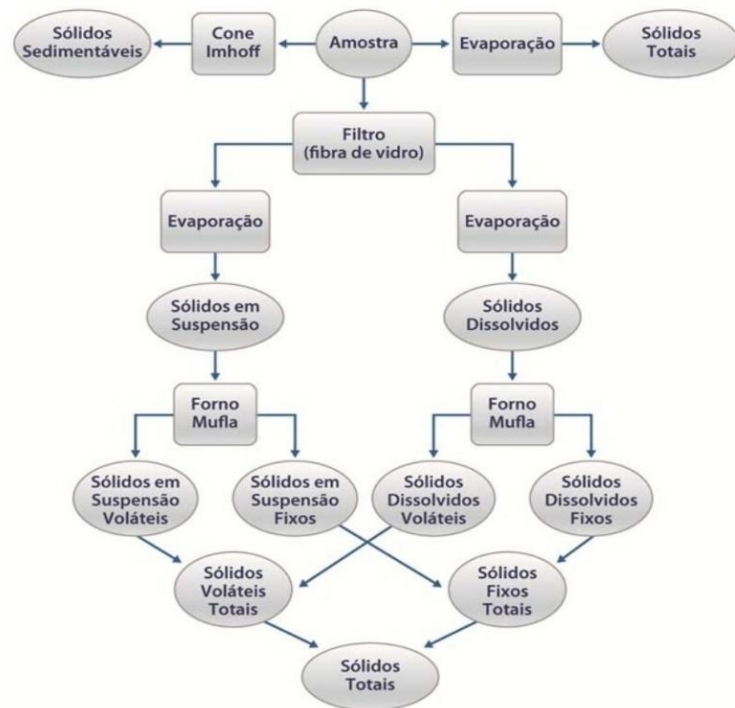


Figura 3. Distribuição genérica dos sólidos presentes nas águas naturais (Fonte: adaptado Metcalf e Eddy, 2004).

Tabela 2. Distribuição de tamanho de partículas dispersas em meio aquoso (Fonte: Oliveira e Rubio, 2011).

Sistema	Tamanho de partículas (ou gotas)	Área superficial específica
Dispersão coloidal	1 μm - 1 nm	50 - 500 m^2/g
Suspensões	1 μm - 100 μm , sendo:	
	< 100 μm : finas	1 - 50 m^2/g
	< 20 μm : muito finas	
	< 5 μm : ultrafinas;	< 1 m^2/g
Emulsões: óleo/água ou óleo/água	1 μm - 300 μm	concentração: 100-1500 ppm

Conforme a Agência Nacional das Águas (ANA, 2020), grande parte das captações de sistemas de tratamento de água são realizadas em mananciais superficiais, que apresentam em geral grandes variações em suas características de qualidade em virtude principalmente dos períodos chuvosos, nos quais os valores de turbidez podem exceder significativamente os observados em outras épocas do ano, sendo a turbidez frequentemente utilizada como um dos principais parâmetros na indicação de eficiência dos processos de clarificação. A eficiência e segurança dos processos de potabilização de águas destinadas ao abastecimento público são

equivalentes a quanto menores forem os níveis de turbidez residuais, principalmente do ponto de vista microbiológico.

Para fins de abastecimento público, as águas com turbidez elevada ocasionam uma perda de eficiência na etapa de desinfecção, em função do aprisionamento de microorganismos em partículas e sólidos suspensos, formando de aglomerados de contaminantes indesejados e sítios de proteção de patógenos causadores de doenças de veiculação hídrica, como vírus, bactérias e protozoários, consequentemente conferindo-lhes proteção, por vezes denominada efeito-escudo. Em outro contexto, as partículas suspensas podem ser capazes de adsorver substâncias tóxicas, tais como agrotóxicos organoclorados e outros compostos orgânicos, e sua remoção reduziria a concentração destes compostos (LIBÂNO, 2010; WINWARD *et al.*, 2008).

A Figura 4 apresenta as dimensões das partículas e microrganismos presentes nas águas naturais.

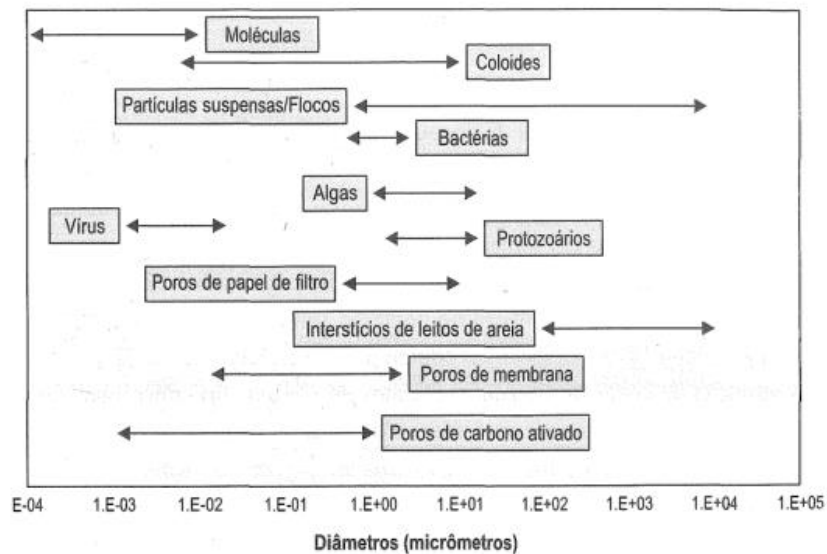


Figura 4. Dimensões das partículas e microrganismos presentes nas águas naturais (Fonte: Letterman, Amirtharajah e O'Melia, 1999).

O anexo 2, da Portaria GM/MS nº 888 de 2021, estipula para a garantia da qualidade microbiológica da água, o valor máximo de turbidez permitido de 0,5 uT para água filtrada por filtração rápida em 95% das amostras.

A Tabela 3 apresenta os limites máximos permissíveis de alguns parâmetros usuais de padrões de potabilidade.

Tabela 3. Limites máximos permissíveis de alguns parâmetros constantes nos sucessivos padrões de potabilidade (Fonte: adaptado anexo XX Portaria de Consolidação n° 5 de 2017, alterado pela Portaria GM/MS n° 888 de 2021).

Parâmetro	VMP⁽¹⁾
Acrilamida ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,5
Alumínio (mg.L^{-1})	0,2
Cloreto (mg.L^{-1})	250
Cor aparente (uH) ⁽²⁾	15
Dureza Total (mg.L^{-1})	300
Ferro (mg.L^{-1})	0,3
Mangânes (mg.L^{-1})	0,1
pH	6,0 a 9,0
Sódio (mg.L^{-1})	200
Sulfato (mg.L^{-1})	250
Turbidez (uT)	0,5 ⁽³⁾

Notas:

⁽¹⁾ Valor Máximo Permitido.

⁽²⁾ Unidade Hazen (mgPt-Col.L^{-1}).

⁽³⁾ Filtração rápida (tratamento completo ou filtração direta) em 95% das amostras.

A prática de descarregar diretamente resíduos, como lodo de decantadores com elevadas concentrações ferro e/ou alumínio e matéria orgânica, resultantes do tratamento de água de abastecimento, em corpos d'água superficiais ainda é um método de disposição muito utilizado em vários países, inclusive no Brasil. Esta prática (não sustentável) deve-se a razões de redução de custos, evitando uma disposição ambientalmente adequada dos resíduos, mesmo que haja restrições legais por parte dos órgãos de controle e fiscalização ambientais brasileiros (ARAÚJO *et al.*, 2015; GONÇALVES *et al.*, 2016).

A poluição antrópica de mananciais superficiais e subterrâneos no Brasil, devido ao aumento populacional e a crescente industrialização que não são acompanhadas no mesmo ritmo de crescimento por técnicas sustentáveis de controle de poluição, torna a água cada vez mais escassa. O meio ambiente possui uma elevada capacidade de recuperação, contudo, essa capacidade é limitada tendo em vista a crescente poluição e degradação dos recursos hídricos.

2.2 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

2.2.1 Mecanismos envolvidos na coagulação e floculação

O processo de coagulação visa a desestabilização das partículas coloidais e suspensas em meio aquoso, por mecanismos predominantes de neutralização de cargas interfaciais e de varredura, como consequência da adesão no processo de sedimentação dos flocos. A atuação e predominância dos mecanismos de neutralização de cargas ou por varredura vai depender do tipo e concentração de coagulante e do pH de coagulação.

Teoria DLVO

A teoria DLVO originada das pesquisas independentes dos cientistas russos Derjaguin e Landau e holandeses Verwey e Overbeek, nos anos 40, sugere que a estabilidade de uma suspensão coloidal depende das interações resultantes das forças atrativas de origem molecular de pequeno alcance (forças de London e van-der-Waals) e repulsivas (forças elétricas entre dupla camada das partículas). Desta forma, a estabilidade da suspensão é dada pelas forças de interações repulsivas sobrepondo as forças atrativas de pequeno alcance.

A partir da década de 80, com o surgimento de técnicas mais avançadas (microscopia de força atômica), se obtiveram resultados sobre as forças superficiais em meio aquoso, indicando a existência de forças adicionais não previstas na teoria clássica, como as de hidratação (força repulsiva) e hidrofóbica (força atrativa maior que as de Van-der-Waals) (LINS; ADAMIAN, 2000). Como resultado da inclusão dessas energias, também conhecidas como forças estruturais, originou-se a teoria DLVO estendida ou X-DLVO.

Dupla Camada Elétrica

A modelagem da dupla camada elétrica é composta por duas regiões separadas pelo Plano de Stern (PS) (Figura 5). A camada interna é conhecida como Camada de Stern e a externa como de Gouy-Chapman ou camada difusa. Na presença de íons que se adsorvam especificamente pelo mecanismo químico, define-se a presença de outros dois planos: o plano

interno de Helmholtz (PIH), com potencial φ_I , e o plano externo de Helmholtz (PEH), com potencial φ_E . No PIH ocorre a adsorção específica de íons pelo mecanismo químico.

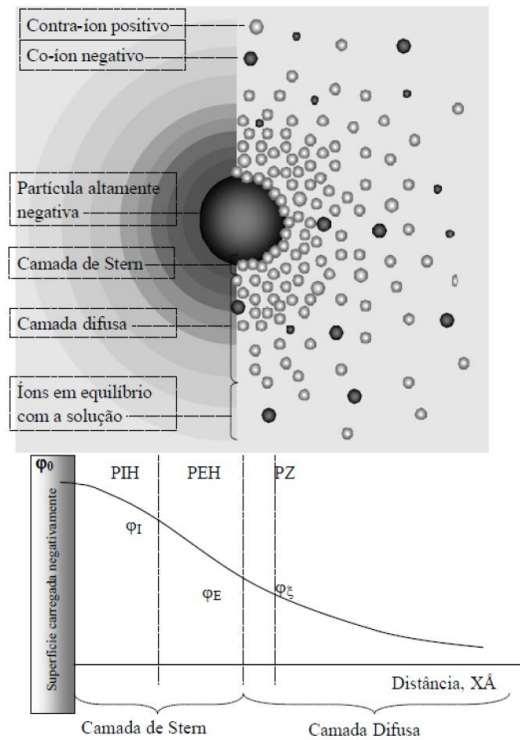


Figura 5. Ilustração esquemática do modelo da dupla camada elétrica (Fonte: <http://www.zeta-meter.com/redchile.pdf>).

Pela dificuldade de determinação do potencial elétrico superficial da partícula, é comum, na prática, medir o potencial no plano de cisalhamento (Zeta (φ_ξ) ou potencial electrocinético), situado entre a partícula em movimento e o líquido circundante. A adsorção de co-íons, íons com carga igual ao da superfície da partícula, é responsável pela formação da dupla camada elétrica e conformam a camada difusa, afastada da superfície. A adsorção de contra íons, caso mais comum, diminui o potencial elétrico no plano de cisalhamento e não o potencial superficial. Esses íons adsorvem-se no PEH pelo mecanismo eletrostático, e dependendo da concentração podem neutralizar o potencial electrocinético (φ_ξ), no plano de cisalhamento.

Adsorção e Neutralização de Cargas

Dependendo do pH do meio, pode haver formação de diversas espécies hidrolisadas catiônicas que podem ser adsorvidas na superfície das partículas, promovendo a neutralização de cargas no plano de cisalhamento (potencial zeta), compressão da dupla camada elétrica e redução das forças repulsivas, permitindo a desestabilização do sistema pela ação das forças de atração. Em outros casos, os produtos da hidrólise do sal, em dosagens muito elevadas, podem reverter a carga e causar uma reestabilização da suspensão.

Precipitação e Varredura

O mecanismo de varredura (*sweeping*) foi definido pela inexistência de uma relação estequiométrica entre a dosagem de coagulante e a área superficial das partículas (PACKHAM, 1965).

O mecanismo de varredura geralmente proporciona uma melhor remoção de partículas quando comparada remoção de partículas desestabilizadas somente por neutralização de cargas, tendo em vista que a taxa de agregação é melhorada, devido ao aumento da concentração de sólidos. Os precipitados de hidróxido tendem a ter uma estrutura bastante aberta, de modo que mesmo uma pequena massa pode alcançar um grande volume efetivo e, portanto, uma alta probabilidade de capturar outras partículas.

De acordo com Duan e Gregory (2003), seguindo o modelo de neutralização de carga e precipitação (varredura), introduzido por Dentel (1991), a coagulação com sais de alumínio ou ferro envolve três etapas:

1. A desestabilização começa após a adição de uma dose de coagulante que excede o limite de solubilidade operacional do hidróxido de alumínio (ou ferro).
2. Espécies de hidróxido de alumínio ou ferro são então depositadas em superfícies coloidais. O hidróxido de metal pode acabar nas superfícies das partículas por vários caminhos possíveis.
3. Em condições típicas, o hidróxido de metal é carregado positivamente, enquanto as partículas coloidais são carregadas negativamente. Portanto, o processo de deposição

pode resultar em neutralização de carga ou reversão de carga das partículas coloidais em certas dosagens.

Floculação

Com o objetivo de reduzir as dosagens do coagulante principal e conferir aos coágulos uma maior densidade, agora na forma de flocos, passaram a serem empregados polímeros orgânicos naturais ou sintéticos. Esses floculantes são compostos orgânicos de longas cadeias, constituindo-se de séries repetitivas de unidades químicas (monômeros) unidas por ligações covalentes. Dentre esses, destacam-se os polieletrólitos, por possuírem grupos funcionais ionizáveis capazes de serem adsorvidos na superfície dos coloides por mecanismos de interação eletrostática ou química. Ainda, pontes de hidrogênio e forças hidrofóbicas podem atuar ao longo da cadeia polimérica na interação dessas moléculas com a superfície das partículas e coloides. No emprego dos polímeros, a floculação pode ocorrer por, entre outros, mecanismos de pontes poliméricas e neutralização *patch* (OLIVEIRA; RUBIO, 2011), onde a eficiência é função da natureza, densidade de carga, hidrofobicidade, peso molecular e estrutura.

Nos mecanismos de pontes poliméricas, os polímeros se adsorvem na interface partícula/solução via pontes de hidrogênio, forças hidrofóbicas, interações químicas e/ou atração eletrostática (OLIVEIRA; RUBIO, 2011), conformando-se na superfície das partículas com a formação de laços, caudas e trens (Figura 6). Deste ponto de vista cinético, a primeira etapa é de difusão das moléculas do polímero, seguido da adsorção e conformação da molécula na superfície da partícula com a formação de laços, caudas e trens para posterior crescimento dos flocos sob agitação lenta.

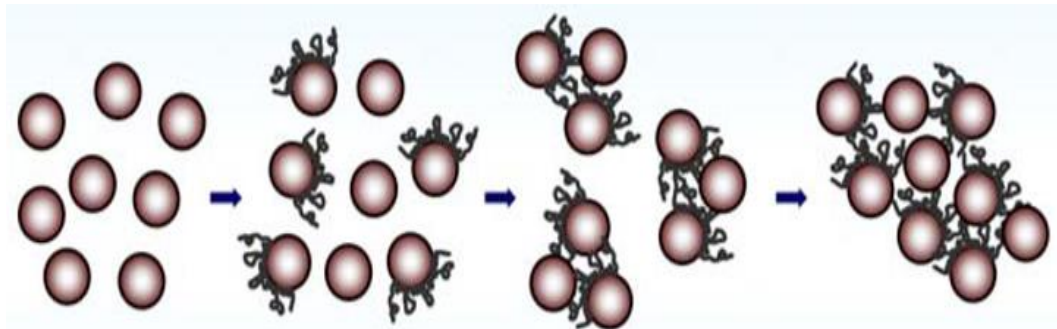


Figura 6. Mecanismo de floculação via pontes poliméricas (Fonte: adaptado Oliveira e Rubio, 2011).

Diversos autores (HUNTER, 2001; OLIVEIRA; RUBIO, 2011; SOMASUNDARAN; RUNKANA, 2010), reportam também a neutralização ou adsorção *patch* (Figura 7) como mecanismo de floculação, onde se referem à agregação por cadeias de polieletrólitos que se adsorvem nas partículas em suspensão. A formação de sítios catiônicos, com elevada densidade de carga, se adsorve de forma plana em algumas áreas (*patches*) sobre superfície de partículas, via polímeros catiônicos, produzidos quando pequenas cadeias poliméricas com alta densidade de carga catiônicas são usadas para promover fortes interações entre os polímeros e as partículas. Este mecanismo age através de atração eletrostática entre cargas opostas aos das partículas.

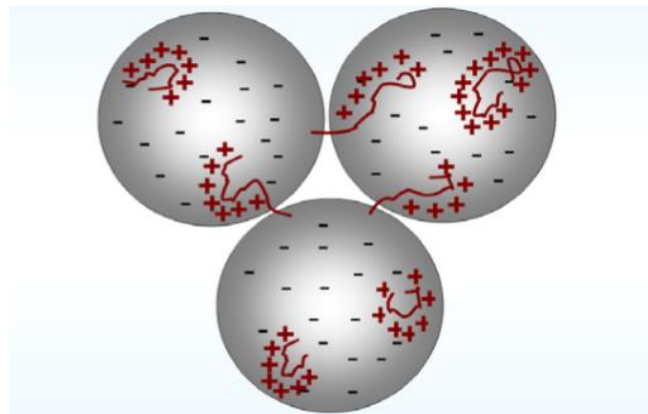


Figura 7. Mecanismo de floculação por neutralização *patch* (Fonte: adaptado Oliveira e Rubio, 2011).

2.2.2 Parâmetros hidrodinâmicos

Nas etapas de coagulação e floculação ortocinética, a agitação (mistura) rápida promove a dispersão do reagente com as partículas em movimento na massa líquida e a mistura lenta é responsável pela geração/crescimento de flocos. Esta mistura pode ser realizada por agitadores mecânicos ou hidráulicos, com um gradiente velocidade de mistura ótimo para uma elevada eficiência na agregação das partículas.

A etapa de coagulação é realizada em tanques de mistura rápida a montante da unidade de floculação (mistura lenta), com tempo de detenção entre 0,5 e 1,5 minutos e gradiente de velocidade na faixa entre 800 e 1500s^{-1} . Segundo Nunes (2008), o misturador hidráulico é muito empregado em ETA's, que poderá ser uma calha Parshall, no qual o ressalto hidráulico fornece a energia suficiente para a mistura rápida.

Para geração/crescimento dos flocos, o efluente passa por mistura lenta, com gradientes de velocidade na faixa entre 20s^{-1} e 80s^{-1} para floculação ortocinética, objetivando fazer com que os coágulos, partículas desestabilizadas, tendam a formar partículas maiores à medida que ocorrem colisões entre elas. Os flocos formados poderão ser separados da água através da sedimentação, flotação ou filtração. Além disso, os parâmetros de processo, tais quais, velocidade (G) e tempo de residência (Tr) adequados, são fundamentais para possibilitar o crescimento dos agregados. Na etapa de mistura lenta, deve haver um cuidado especial no grau de agitação do sistema, representado pelo gradiente de velocidade G , para que não ocorra a quebra dos agregados (flocos), por mecanismos de fragmentação em larga escala e erosão superficial (JARVIS; JEFFERSON; PARSONS, 2005). A fragmentação em larga escala está relacionada com a ocorrência de fissuras no interior do floco, enquanto a erosão superficial relaciona-se com a remoção de pequenas partículas causada por tensões na superfície do floco (Figura 8).

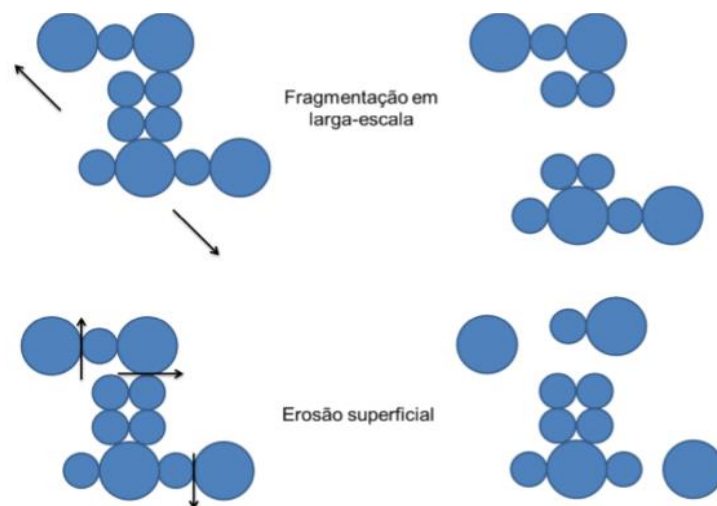


Figura 8. Principais mecanismos de quebra de agregados no processo de floculação (Fonte: adaptado Jarvis, Jefferson e Parsons, 2005).

Nas condições turbulentas, presentes na maioria dos sistemas de mistura rápida e das unidades de floculação, os gradientes de velocidade não são bem definidos, portanto o valor quadrático médio do gradiente de velocidade (RMS) tem sido amplamente adotado para se avaliar a entrada de energia (Equação 1) (MIHELICIC; ZIMMERMAN, 2015).

Equação 1:

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu \cdot V}}$$

Onde G é o gradiente de velocidade em s^{-1} , P é a potência de mistura introduzida no sistema em $J.s^{-1}$, μ é a viscosidade dinâmica da água em $N.s.m^{-2}$ e V é o volume do reator de mistura.

Visto que o desempenho do processo não depende somente do gradiente de velocidade G, mas também do tempo de detenção hidráulica do reator de mistura (t) e do produto de G e t, sendo este uma medida do grau de mistura, representado pelo número adimensional de Camp. A Tabela 4 fornece os valores usuais empregados nos sistemas de coagulação e floculação.

Tabela 4. Valores típicos usados no projeto de sistemas de mistura rápida e lenta (Fonte: adaptado Mihelcic e Zimmerman, 2015).

Categoria do Mecanismo	Valor Quadrático Médio (RMS) do Gradiente de Velocidade, G (s^{-1})	Tempo de Detenção (t)	Número de Camp (G.t)
Mistura Mecânica	600-1.000	10-120 s	$5,0 \times 10^4$ a $5,0 \times 10^5$
Mistura em linha	3.000-5.000	1 s	$1,0 \times 10^3$ a $1,0 \times 10^5$
Floculador de pá com eixo horizontal	20-50	10-30 min	$1,0 \times 10^4$ a $1,0 \times 10^5$
Floculador turbina de eixo vertical	10-80	10 -30 min	$1,0 \times 10^4$ a $1,0 \times 10^5$

2.2.3 Reagentes convencionais no tratamento de águas (abastecimento ou residuais)

Os principais reagentes usados no Brasil são os seguintes:

Coagulantes: Sais inorgânicos como sulfatos de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) ou ferro ($FeSO_4$), cloreto férrico ($FeCl_3$), cloretos de polialumínio (PACs) ($Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$, na qual a relação $m/3n$ representa a basicidade do composto) (DI BERNARDO; PAZ, 2008; DUAN; GREGORY, 2003). Existem também outros produtos, concorrentes ao PAC, nos quais o ânion cloreto é substituído pelo sulfato, como o poli-silício-cátion (PSiCs), sulfato férrico de

alumínio polimérico, cloreto férrico de polialumínio (PAFC) e o cloreto de polialumínio-quitosana (PACC) (WU *et al.*, 2020). Os mecanismos envolvidos na etapa de adsorção desses reagentes são reações de interação (atração) eletrostática seguido de um efeito varredura pelos precipitados formados ou pelas redes poliméricas, no caso dos sais poliméricos (OLIVEIRA; RUBIO, 2011; SILVA, 2009).

Floculantes: Na floculação, as partículas coaguladas ou não, são agregadas com uso de polímeros hidrossolúveis, formando flocos maiores e resistentes que sedimentam rapidamente (OLIVEIRA; RUBIO, 2011; OLIVEIRA; AZEVEDO; RUBIO, 2019a). Os reagentes floculantes geralmente são de cadeia longa e alto peso molecular, na maioria sintéticos, como as poliácridamidas, polióxidos de etileno, polietilamina, policloreto de dialil-metil-amônio. Esses reagentes atuam por mecanismos de adsorção física (eletrostática, pontes de hidrogênio) e conformação das moléculas, formando pontes poliméricas nas superfícies das partículas ou coágulos (OLIVEIRA; RUBIO, 2011; SALEHIZADEH; YAN; FARNOOD, 2018; SOMASUNDARAN; RUNKANA, 2010).

Os fatores físico-químicos e hidrodinâmicos que influenciam na coagulação e floculação são: concentração, peso molecular e carga do reagente, tempo de reação, pH, temperatura do meio, gradiente de velocidade (intensidade de mistura) e interação entre as partículas, e concentração de partículas (AHMAD *et al.*, 2019; ASHARUDDIN *et al.*, 2019; CHUA *et al.*, 2020; DUAN *et al.*, 2014; JUSTINA *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2019; NYSTRÖM *et al.*, 2020).

Diversos autores (ABDO *et al.*, 2020; AZIZAN *et al.*, 2020; CHOY *et al.*, 2016; JAGABA *et al.*, 2020; REN *et al.*, 2020; SOLODOVNIK; KULTENKO; SLIS, 2020; TEH; WU; JUAN, 2014) utilizaram testes em jarros para avaliar e otimizar os parâmetros físico-químicos e operacionais.

A Tabela 5 apresenta os principais reagentes químicos empregados nas etapas de coagulação no tratamento de água bruta.

Tabela 5. Principais reagentes coagulantes empregados no tratamento de água bruta (Fonte: adaptado Di Bernardo e Paz, 2008; Libano, 2010).

Nome Comercial	Composição Típica	Al ₂ O ₃ ou Fe (%)	Ponto de Congelamento (°C)	Dosagens Usuais ⁽³⁾ (mg/L)	Massa Específica (kg/m ³)	Disponibilidade
Cloreto férrico	FeCl ₃ .6H ₂ O	12 a 14	-20 a -50	5 a 40	1425	Sólido ou Líquido (39 a 45%)
Cloreto de polialumínio	Aln(OH)mCl ₃	6 a 10,5 ⁽⁴⁾	-12	<10 ⁽⁵⁾	900	Sólido
Sulfato de alumínio ⁽¹⁾	Al ₂ (SO ₄) ₃ .nH ₂ O ⁽²⁾	8,3 a 17,1	-8	10 a 60	600 a 1400	Sólido ou Líquido
Sulfato férrico	FeSO ₄ .9H ₂ O			5 a 40	1530 a 1600	Sólido ou Líquido (17%)
Sulfato ferroso clorado (Caparrosa clorada)	FeSO ₄ .7H ₂ O	10 a 12,5	-40	5 a 25	1470	Líquido (16 a 20%)

Notas:

- (1) O sulfato de alumínio líquido é comumente fornecido a concentrações de 50 % peso/peso.
 (2) O número de moléculas de água de hidratação varia dependendo do produto sendo 14,3 e 18 mais usuais.
 (3) Dosagens aplicadas em estações convencionais.
 (4) Em função da basicidade de 50 ou 70 %.
 (5) Uso ainda incipiente no País, sendo comumente empregando soluções comerciais.

A problemática da sustentabilidade do uso de reagentes coagulantes/floculantes tradicionais e emergentes

O mercado global de reagentes para tratamento de água e efluentes crescerá para mais de US \$ 111 bilhões até 2024, em uma taxa de crescimento anual (CAGR) da ordem de 3% (BCC RESEARCH, 2020; MACHADO *et al.*, 2020). Este mercado inclui reagentes questionados sobre possíveis problemas ambientais e de saúde pública (lodos gerados e impurezas associadas). Por esses motivos, há uma tendência geral para a pesquisa de reagentes coagulantes e/ou floculantes mais sustentáveis ecologicamente e com menores riscos sanitários (ANG; MOHAMMAD, 2020; LEE; ROBINSON; CHONG, 2014; OLIVEIRA; AZEVEDO; RUBIO, 2019a).

Com relação ao emprego de coagulantes a base de sais de Al, devido à inexistência de um algoritmo que seja amplamente aceito e capaz de incluir todos os fatores (etnia, idade, geografia, tipo de alimentação, economia) sobre o teor e taxa de ingestão de Al e o número de doenças, não há um consenso internacional para os limites primários de Al em águas tratadas.

A toxicidade do alumínio (Al) pode atuar de duas maneiras distintas, dependendo do nível de contaminação, sendo que níveis reduzidos de alumínio de origem ambiental (principalmente de água potável pobre em sílica) mostraram estar estatisticamente associados ou contribuir a demências senis do tipo Alzheimer (intoxicação crônica), encefalopatias e distúrbios neurológicos (RONDEAU *et al.*, 2009). Propõe-se que a ingestão de águas de abastecimento tratadas com sais de Al por indivíduos saudáveis apresenta um pequeno rol do consumo diário total de Al, sendo excretado normalmente pelo corpo humano, não induzindo diretamente a doenças neurodegenerativas, mas sim a bioacumulação ao longo do tempo, principalmente por indivíduos com insuficiência renal e em especial idosos com problemas de fígado e rins, somado ao consumo por outras fontes, como alimentos, antiácidos, antiperspirantes, cosméticos e remédios (BERTHON, 2002; FEKETE *et al.*, 2013; KLOTZ *et al.*, 2017). Outra maneira de atuação de toxicidade se dá a altos níveis terapêuticos de Al, que podem induzir sintomas diferentes e mais rápidos (intoxicação aguda), onde a intoxicação iatrogênica aguda pode afligir pacientes tratados com altas doses de Al oral via medicamentos baseados em aglutinantes de fosfato, antiácidos e antidiarreicos (BERTHON, 2002), considerando consumos que excedam as capacidades naturais humanas de absorção.

Em todos os casos, a toxicidade do Al é amplamente condicionada pela sua biodisponibilidade, que por sua vez depende da química de coordenação. O poder altamente polarizador do íon Al^{3+} dita sua afinidade particular para doadores de oxigênio que abundam em biomoléculas essenciais e substâncias dietéticas.

Na maioria dos países, foram estabelecidos padrões de potabilidade para o alumínio total (Al^{3+} e $Al(OH)_3$) em água tratada. Assim, a recomendação da Organização Mundial da Saúde é de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, como no Brasil (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021), e Alemanha (BUNDESGESUNDHEITSMINISTERIUM, 2020). Nos EUA, os valores variam entre 0,05 e $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$, dependendo do estado (USEPA, 2020), enquanto no Canadá, os padrões variam entre 0,1 e $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (HEALTH CANADA - WATER AND AIR QUALITY BUREAU, 2019). Esses níveis são referências gerais e há iniciativas no sentido de reduzir esses valores para diminuir a ingestão total deste metal, existindo possibilidades como a troca de sais simples de alumínio pelos cloretos, com menor concentração da espécie Al^{3+} , a mais solúvel de todas (KLOTZ *et al.*, 2017; WILLHITE; BALL; MCLELLAN, 2012).

Com relação aos reagentes a base de sais férricos (Fe^{3+}), existem problemas relacionados principalmente a parâmetros organolépticos, onde a incidência de cor

amarelo/laranja é observada em águas tratadas com reagentes coagulantes a base de íons férricos. Também esses reagentes demandam controle de solubilidade da concentração molar para atingir o pH que apresente elevada eficiência de remoção de turbidez, demandando maior cuidado técnico e operacional para plantas de tratamento de água que o utilizem, além da incidência de corrosão. A Portaria GM/MS nº 888 de 2021 estabelece valores de potabilidade próximos para os parâmetros Al e Fe (0,2, e 0,3 mg.L⁻¹ respectivamente), contudo não há estudos que relacionem o residual de Fe com doenças neurológicas se comparado com os reagentes a base de sais alumínio.

As poliacrilamidas são empregadas ocasionalmente em ETAs no Brasil, quando as águas são muito turvas (após chuva, normalmente), como auxiliares de agregação junto aos sais ou cloretos de Al, para maior eficiência de decantação e redução de turbidez (AZEVEDO, 2013; DI BERNARDO; PAZ, 2008; LIBÂNO, 2010). Esses flocculantes, chamados de polieletrólitos sintéticos, à base de policrilamidas, estão amplamente disponíveis e possuem moléculas orgânicas de cadeia longa com grupos químicos ligados e que dissociados podem ser catiônicos (carga +), aniônicos (carga -), não iônicos (carga zero) ou anfóteros (carga + e -). Contudo, elas podem apresentar toxicidade em razão dos seus monômeros intrínsecos, principalmente a acrilamida. Esses compostos são subprodutos das reações de polimerização e podem causar danos à fauna aquática e impactos à saúde humana (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - IRELAND, 2002; EUROPEAN CHEMICALS BUREAU (ECB), 2002; LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018), esses subprodutos são classificadas no Grupo 2A da *International Agency for Research on Cancer* (IARC), sendo, portanto provavelmente carcinogênico em humanos. Os limites de emissão dessa substância são foco de estudos e restrições legais, sendo no Brasil o valor máximo de 0,5 µg.L⁻¹, fiscalizado semestralmente (Resolução CONAMA 357, de 2007), já a União Europeia estabelece o limite máximo de 0.10 µg.L⁻¹ na água para consumo humano para o parâmetro acrilamida, sendo o mais restritivo já regulamentado (WHO, 2017).

No Brasil, são utilizados reagentes a base de tanino, comercializados como produtos orgânicos e naturais, devido sua extração de fontes vegetais (principalmente da casca da árvore *Acacia mearnsii*), sendo na verdade taninos naturais modificados (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; GÓMEZ-MUÑOZ, 2010; MACHADO *et al.*, 2020). Os taninos são empregados como auxiliares de floculação em situações específicas de operação em algumas ETAs, em águas residuárias e tratamento de efluentes. Esses compostos se

adsorvem por uma combinação de atração eletrostática e pontes de hidrogênio e/ou poliméricas (FANG, 2008; HAMEED *et al.*, 2016). Os taninos são modificados quimicamente para gerar “produtos catiônicos”, o que normalmente é realizado pela reação de Mannich, com a adição de produtos tóxicos como formaldeído, cloreto de amônio e HCl. A reação ocorre entre o tanino condensado e o cloreto de imínio (formado pelo cloreto de amônio e o aldeído fórmico), para gerar um polímero catiônico (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; GÓMEZ-MUÑOZ, 2010; JUSTINA *et al.*, 2018; MACHADO *et al.*, 2020; MANGRICH *et al.*, 2014; YIN, 2010). Segundo Fang (2008), um grupo amino não quaternário é incorporado quimicamente, para tornar o polímero catiônico, com uma carga que varia com o pH e o tempo.

Esses polímeros modificados podem apresentar residuais de aldeídos, amins e teores residuais de fenol, em baixa concentração e que podem ser incorporados à água, onde poucos estudos acerca da caracterização química e ecotoxicológica desses reagentes e das águas são conhecidos. Ainda reportando a aplicação de taninos, estudos tem indicado a formação de incrustações (*fouling*) nas membranas de troca iônica, da eletrodialise reversa (EDR) em uma ETA (tratamento terciário para a eliminação de sais), após uso de coagulantes derivados do tanino (BACHER *et al.*, 2017).

O formaldeído, Registro 000050-00-0 no *Chemical Abstracts Service* - CAS, é classificado na Lista Nacional de Agentes Cancerígenos para Humanos (LINACH) no Grupo 1, sendo, portanto, carcinogênico para humanos, sendo utilizado em algumas formulações de coagulantes/floculantes de base natural modificada e pode estar presente no produto final, como produto químico não reagido (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014). Machado *et al.* (2020) apresentaram preocupações sobre esses riscos nos taninos catiônicos usualmente modificados com formaldeído nas reações de Mannich e estudaram alternativas para modificação sem o uso desta substância.

No Brasil, a NBR 15784 de 2017 regulamenta os produtos químicos utilizados para tratamento de água, e relaciona os parâmetros regulamentados pela portaria de potabilidade vigente (Portaria GM/MS nº 888 de 2021), dispondo de valores máximos permitidos (VMP) para parâmetros como Al, Cr, Fe e Acrilamida (0,2, 0,05, 0,3 e 0,0005 mg.L⁻¹ respectivamente). Contudo, não abrange parâmetros como formaldeído, sugerindo que a Concentração de Impureza Permissível por Produto (CIPP), não regulamentado pela legislação vigente, considere o mesmo relacionado pelo SPAC (*Single Product Allowable*

Concentration) nas Tabelas D.1 a D.3 da NSF/ANSI60 vigente. Caso o parâmetro de interesse não esteja previsto em nenhuma das normas anteriores, o CIPP deve ser embasado nos valores de referência contidos no *Guidelines for drinking water quality*, da OMS. Ainda, recomenda que nestes casos o fornecedor deva propor os limites de concentração aceitáveis, que devem ser baseados em estudos toxicológicos realizados por entidades nacionais ou internacionais de reconhecida competência técnica.

Neste contexto de reagentes, vem se destacando também alternativas de novos coagulantes e floculantes baseados em matérias-primas naturais biodegradáveis abundantes na natureza, tais como os amidos, alginatos de algas, polieletrólitos orgânicos naturais, polissacarídeos presentes na parede celular de fungos e nos exoesqueletos e carapaças de crustáceos marinhos, sementes da espécie *Moringa oleífera*, apresentando boa obtenção de eficiência no tratamento de águas e efluentes, como vantagens de não apresentar o efeito tóxico e por utilizarem biomassa e matéria renovável.

Com esta análise de sustentabilidade dos reagentes comumente empregados em tratamento de águas, sugere-se que as normas que regulamentam os produtos químicos utilizados, abranjam todos os subprodutos e compostos utilizados para fabricação e modificação química destes reagentes, ressaltando no Brasil a NBR 15784/2017 que não engloba o parâmetro formaldeído. Ainda, sugere-se que estudos toxicológicos realizados por órgãos com acreditação internacional, posam embasar os valores de referência da concentração de impurezas permissíveis contidas nestes reagentes.

Em relação a alternativa do uso de reagentes de base natural (sem modificações químicas), os mesmos podem ser misturados ou adicionados como auxiliares de outros tipos de reagentes inorgânicos (OLADOJA, 2015), não tóxicos, alternativa que pode contribuir ao aumento da eficiência do tratamento, acelerar e melhorar a formação e resistência dos flocos, e assim minimizar os impactos ambientais associados e de custos adversos.

Os resultados sobre a eficiência técnica desses reagentes naturais têm sido estudados em escala de laboratório, no entanto a validação em escalas maiores e testes industriais precisa ser incentivada. Dessa forma, poderia ser avaliada a variação da qualidade da matéria-prima renovável, o fornecimento constante com qualidade consistente, possíveis problemas logísticos e de armazenamento (degradação) e manuseio adequados, na eficiência técnica e na segurança ambiental e humana (ANG; MOHAMMAD, 2020).

2.2.4 Reagentes alternativos naturais (*eco-friendly*) no tratamento de águas e efluentes

Lima Junior e Abreu (2018), relatam que recentemente há estudos desenvolvidos com o uso de agentes naturais coagulantes e floculantes, com ênfase na quitosana, sementes e taninos vegetais sem modificação química. As principais vantagens incluem a alta disponibilidade da matéria-prima, muitas vezes renovável, baixa corrosividade sobre o sistema de distribuição, menor volume de lodo gerado, além de biodegradável. Em geral, não apresentam riscos à saúde humana e animal; reduzem custos e perigos nos processos de tratamento de água e estimulam o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente sustentáveis.

Geralmente, a maioria dos reagentes naturais pode ser caracterizada em dois grupos com base nos principais compostos com atividade no tratamento de águas e efluentes: polissacarídeos, como quitosana e amidos, e proteínas normalmente originadas de plantas como *Moringa* (CHOY *et al.*, 2014; ANG; MOHAMMAD, 2020). A Figura 9 apresenta a estrutura molecular de alguns reagentes naturais mais aplicados, onde presença de grupos funcionais hidroxila e amina contribuem para a capacidade no tratamento de águas e efluentes.

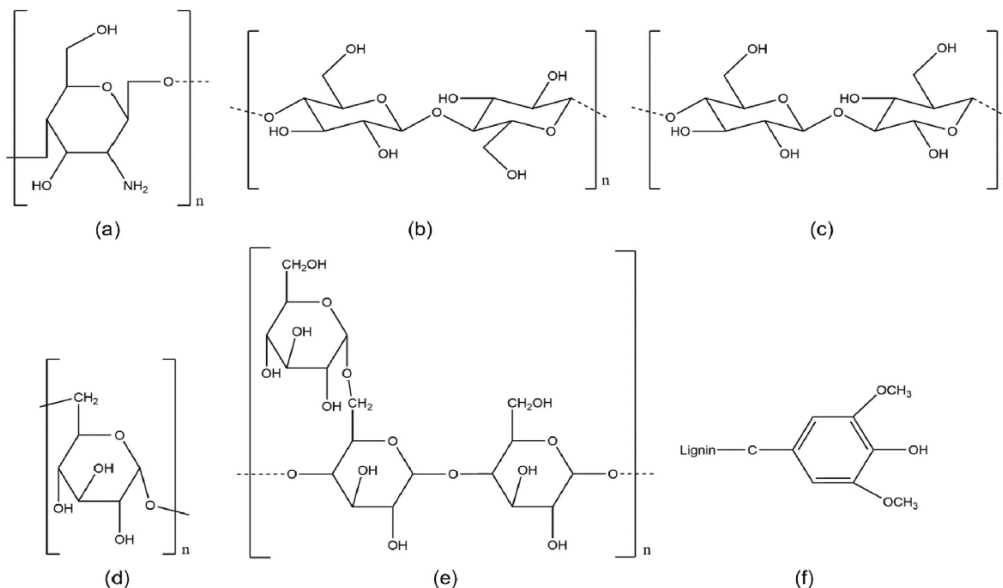


Figura 9. Estruturas moleculares de alguns reagentes naturais mais difundidos: (a) quitosana, (b) celulose, (c) amido, (d) dextrana, (e) goma de guar e (f) lignina (Fonte: adaptado Ang e Mohammad, 2020).

Os mecanismos predominantes dos reagentes naturais são a neutralização de carga e formação de pontes (SALEEM; BACHMANN, 2019). Hoje, existe uma procura por reagentes naturais que geralmente são considerados ecologicamente corretos, comprovado pelo crescimento significativo no número de publicações (Figura 10) que quase triplicaram na última década (ANG; MOHAMMAD, 2020).

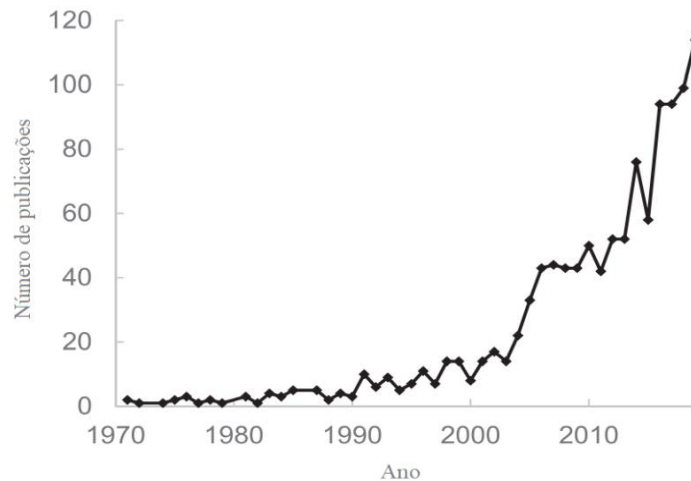


Figura 10. Número de publicações sobre reagentes naturais no tratamento de águas e efluentes. Dados obtidos do banco de dados Scopus com busca de palavras-chave “Reagente natural” e “tratamento de água e efluente” (Fonte: adaptado Ang e Mohammad, 2020).

Os polieletrólitos orgânicos naturais tais como os alginatos de sódio e alguns produtos de amido solúvel têm sido utilizados no tratamento da água (CHOY *et al.*, 2016; DAS *et al.*, 2019; OLIVEIRA; AZEVEDO; RUBIO, 2019a; PAL; MAL; SINGH, 2005).

Embora essas vantagens, permanecem alguns problemas como a baixa solubilidade em água, estreita faixa de pH de trabalho, baixa carga superficial, baixa estabilidade (vida útil) e eficiência moderada (traduzida em maior dosagem de trabalho e custo). A pesquisa é necessária, para aumentar a eficiência, em estudos em nível piloto ou real e principalmente em associações com coagulantes inorgânicos, como cloreto férrico, tema da parte experimental desta dissertação (GOMES *et al.*, 2021; LEE; ROBINSON; CHONG, 2014; SALEHIZADEH; YAN; FARNOOD, 2018).

Muitos esforços de modificação (incorporação de compostos) reportam que os reagentes naturais sinteticamente modificados possuem maior versatilidade e capacidade de uso em escala real de tratamento. Em geral, reações químicas, como copolimerização com grupos como aldeído, esterificação, eterificação, aminação, condensação, entre outras, foram

adotadas para melhorar as características dos reagentes naturais (ANG; MOHAMMAD, 2020).

Solodovnik e Kultenko (2020), realizaram um estudo com o emprego de reagentes de base natural como auxiliares de coagulantes a base de sais de alumínio para tratamento de águas de abastecimento, obtendo 80% de remoção de cor ($0,02 \text{ g.L}^{-1}$ iniciais) com uma dosagem de 40 mg.L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ combinado com 15 mg.L^{-1} de quitosana em pH 8, e 74% de remoção de cor ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$ inicial) com a dosagem de 40 mg.L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ combinado com 40 mg.L^{-1} de alginato de sódio em pH 7,5, reportando os mecanismos de neutralização de cargas/interações eletrostáticas e neutralização de cargas/pontes respectivamente.

Jagaba *et al.* (2019), aplicaram reagentes ambientalmente sustentáveis para tratamento de efluente de óleo de palma, com reduções de 98,9% de sólidos suspensos totais (SST), 98,3% de turbidez e 68,3% de DQO com aplicação de 400 mg.L^{-1} de quitosana em pH 4,5, reduções de 95,4% de SST, 88,3% de turbidez e 51,21% de DQO com aplicação de 2000 mg.L^{-1} de *moringa oleífera* em pH 4,5 e reduções de 96,8% de SST, 91,9% de turbidez e 61,9% de DQO com aplicação de 1000 mg.L^{-1} de zeólitas em pH 4,5, com mecanismos atuantes reportados de interações eletrostáticas, interações eletrostáticas e adsorção respectivamente.

Amidos

O amido é um polissacarídeo biopolímero de ocorrência natural, biodegradável e com ampla utilização em diversos seguimentos, sendo obtido de diversas fontes vegetais, como cereais, tubérculos e raízes, e também frutas e legumes (SALEHIZADEH; YAN; FARNOOD, 2018).

Os amidos são blocos de carboidratos do tipo α -D e β -D glicose, contendo seis átomos de carbono e formando anéis de forma piranosídica. O grânulo do amido tem uma estrutura semicristalina granular (LECORRE; J; A, 2011).

São constituídos pela mistura de dois polímeros, a amilose e amilopectina. A amilose é uma molécula essencialmente linear que consiste em um polímero helicoidal feito de unidades de D-glicose ligadas a uma pequena quantidade de ramificação (Figura 11). Em contraste, a amilopectina (Figura 12) é molécula altamente ramificada, em que a cadeia principal está

ligada aos ramos, composta por cadeias com vários comprimentos de unidades de D-glicose ligadas (JENKINS; CAMERON; DONALD, 1993; SILVA *et al.*, 2017).

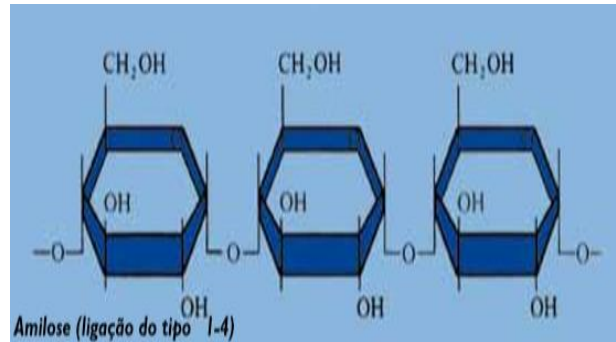


Figura 11. Estrutura química da amilose (Fonte: adaptado Copeland *et al.*, 2009).

Devido a macromolécula de amilopectina possuir um grande número de ramificações e por apresentar, em geral, uma massa molar maior do que a da amilose, provavelmente possui uma mobilidade bem mais restrita do que a da molécula de amilose, no entanto apresenta uma maior atividade floculante pela maior probabilidade de interação e formação de pontes com as superfícies das partículas, em especial a adsorção em sítios férricos (ROLLAND-SABATÉ *et al.*, 2012).

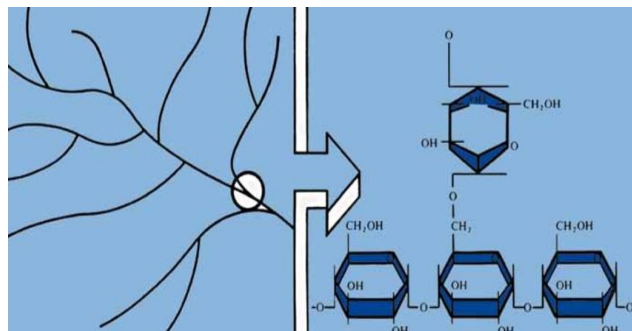


Figura 12. Estrutura química da amilopectina (Fonte: adaptado Copeland *et al.*, 2009).

Todos os amidos são constituídos de uma ou de ambas destas moléculas, mas o percentual de uma para outra varia de acordo com a fonte de amido. O milho possui cerca de 25 a 28% de amilose com o restante sendo amilopectina, o milho de alta amilose pode atingir até 80%, a mandioca contém aproximadamente 17% e o amido ceroso possui virtualmente nenhuma amilose (REVISTA ADITIVOS E INGREDIENTES, 2013).

Aplicações e propriedades do amido

O amido é considerado um polímero natural de baixo custo, com potencial uso no emprego como reagente natural para o tratamento de águas e efluentes.

Segundo Choy *et al.* (2016), “o amido, como agente floculante, é atraente devido à sua biodegradabilidade, não toxicidade e também por ser um dos biopolímeros de menor custo”. Já o uso de amido, desde que combinado com o pH apropriado de coagulação, tempo de floculação, intensidade de mistura e densidade de carga, é proposto como uma alternativa potencial ao uso de poliacrilamidas (PAM) nos processos de floculação, sendo que esta alternativa poderia eliminar muitas das desvantagens relacionadas ao uso de PAM, incluindo toxicidade e carcinogenicidade, o efeito de colmatção nos filtros, a não biodegradabilidade e a sua produção a partir de materiais à base de óleo não renovável (LAPOINTE; BARBEAU, 2019).

Gelatinização e retrogradação de amidos

A gelatinização do amido corresponde ao processo de transformação do amido granular em um gel viscoelástico, ocorrendo mudanças estruturais do grânulo de amido no aquecimento de dispersões em presença de excesso de água, que influenciam significativamente em suas propriedades (CHOY *et al.*, 2016; SWINKELS, 1985). A Tabela 6 apresenta os intervalos de temperatura de gelatinização de algumas fontes de amidos mais comuns.

Tabela 6. Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos (Fonte: adaptado Bao *et al.*, 2009).

Fonte de amido	Intervalo de temperatura de gelatinização (°C)
Arroz	61 - 77
Batata	56 - 66
Mandioca	58 - 70
Milho	62 - 72
Trigo	52 - 63

Swinkels (1985), reporta que inicialmente no processo de gelatinização, a água penetra na região amorfa promovendo o inchamento do grânulo e decréscimo do grau de organização

molecular. Com a elevação da temperatura, o movimento das moléculas leva a um decréscimo da ordem e perturbação das regiões cristalinas com o desenrolamento das duplas-hélices até a completa perturbação da estrutura granular amilácea e obtenção de um gel. Conforme Gallant *et al.* (1997), a amilopectina absorve muita água durante o aquecimento da solução de amido, sendo a principal responsável pelo inchamento do grânulo, enquanto que a amilose contribui para o aumento da viscosidade da fase contínua da dispersão amido-água durante o aquecimento do grânulo de amido em meio aquoso. Portanto, amidos ricos em amilopectina são mais solúveis em água do que os que contêm muita amilose. A Figura 13 ilustra o mecanismo do processo de gelatinização do amido.

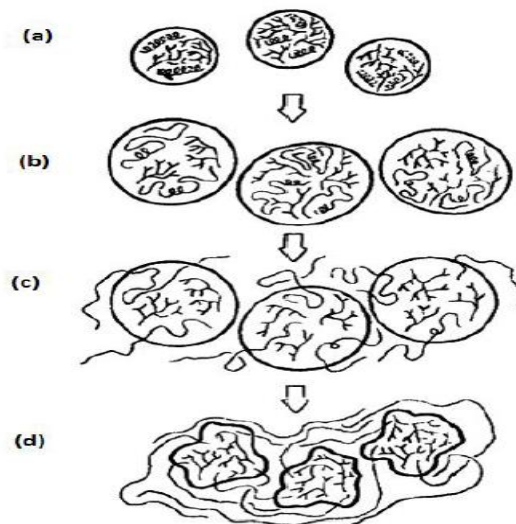


Figura 13. Mecanismo do processo de gelatinização do amido: (a) grânulos de amido (amilose e amilopectina), (b) desorganização molecular com redução da cristalinidade e tendência de inchamento dos grânulos, (c) aumento de inchamento com a adição de calor em excesso de água, tendendo a difusão da amilose para fora do grânulo, (d) grânulos compostos na maioria por cadeias de amilopectina sofrem um colapso e são mantidos em uma matriz de amilose formando uma estrutura tipo gel. (Fonte: adaptado Lai e Kokini, 1991).

Conforme o decorrer do tempo após o processo de gelatinização, e conseqüente resfriamento a temperatura ambiente ou principalmente na refrigeração, ocorre à formação de géis ou de precipitados microcristalinos, dependendo da concentração das soluções e da velocidade de resfriamento. Soluções concentradas e resfriadas rapidamente tendem a formar géis, enquanto soluções mais diluídas e deixadas em repouso tendem a precipitar. Esses precipitados cristalinos são formados devido à tendência para formação de ligações intermoleculares da fração linear da amilose, não acontecendo com a amilopectina, uma vez que essa associação é dificultada pela presença de ramificações. Esse processo é denominado

retrogradação, e ocorre quando as moléculas de amido gelatinizado começam a se reassociar em uma estrutura ordenada. Desta forma, fatores como temperatura, tamanho e concentração dos grânulos e a presença de outros compostos, podem influenciar o comportamento do amido (GALLANT; BOUCHET; BALDWIN, 1997; LAI; KOKINI, 1991).

Segundo Lai e Kokini (1991), o processo de retrogradação do amido ocorre em dois diferentes estágios: o primeiro e mais rápido, ocorre devido à retrogradação da amilose, e o segundo, que ocorre mais lentamente, é devido à formação de uma estrutura ordenada de amilopectina. Na retrogradação, as cadeias de amido tendem a interagir mais forte entre si, também forçando a água a sair, fenômeno denominado sinérese, onde ocorre a liberação de moléculas de água que anteriormente estavam ligadas às cadeias de amilose (SWINKELS, 1985).

Conforme Silva *et al.* (2016), a relação amilose/amilopectina, em amido de milho, determina muitas propriedades, como clareza, viscosidade, textura, tendência a retrogradação capacidade de resistir a ácidos, agitação e temperaturas extremas. Também reportam que a temperatura e a relação de amido/NaOH para gelatinização diminui quando se aumenta o teor de amilopectina.

2.2.5 Aplicação de amidos em águas e efluentes

Pal; Mal e Singh (2005), afirmam que amido é um polímero eficaz para a criação de porções catiônicas utilizando um composto de amônio quaternário. Sendo assim, eles reiteram as razões pelas quais é utilizado o amido como matéria-prima para floculantes catiônicos, nas quais são a sua biodegradabilidade e seu baixo custo. Em virtude disso, para que o amido se torne matéria-prima para floculantes catiônicos, é necessário a gelatinização, quebra de sua estrutura e formação dos seus polímeros intrínsecos.

De acordo com estudo conduzido por Choy *et al.* em 2016, a gelatinização de amidos é um processo importante para garantir efetividade de coagulação-floculação. No entanto, a temperatura de gelatinização varia de acordo com o tipo de amido, especificamente de acordo com a taxa de amilose e amilopectina presente em cada tipo de amido.

Os amidos são frequentemente tratados por gelatinização alcalina ou térmica, visando aumentar sua dissolução antes de serem empregados na flotação e demais técnicas de agregação. As soluções de amido podem ser preparadas apenas com água quente ou em

solução de hidróxido à temperatura ambiente. Embora as condições de preparação afetem muito o comportamento do amido, pouco se discute sobre as formas de preparo (FILIPPOV; SEVEROV; FILIPPOVA, 2014).

No entanto, alguns reagentes de agregação denominados naturais, como amido, quitosana, celulose, goma guar e dextrana, são modificados e/ou incorporados (enxertados) com muitos compostos químicos destinados a aumentar suas propriedades de coagulação/floculação (ANG; MOHAMMAD, 2020). Essas modificações incluem copolimerização da molécula natural com acrilamida, ou outros monômeros, para gerar estruturas híbridas enxertadas. Reações com sais orgânicos de amônio, mercaptanos, ácidos sulfônicos, carbamatos, acrilatos, entre outros, são realizados para modificar suas características de peso molecular, grupos funcionais e densidade de carga. Devido a essas modificações químicas, atenção e cuidado com relação sobre os possíveis efeitos tóxicos devem sempre ser levadas em consideração.

Alternativas de aplicações de amidos naturais (sem modificações químicas, somente gelatinizados) na floculação para tratamento de águas e efluentes têm sido pouco reportadas na literatura e podem representar um potencial de desenvolvimento de processos mais sustentáveis com relação aos reagentes de agregação convencionais no tratamento de águas.

A Tabela 7 sintetiza os estudos mais recentes realizados com amidos naturais (modificados ou não) empregados no tratamento de águas e efluentes por técnicas de coagulação-sedimentação.

Tabela 7. Principais estudos de amidos naturais (modificados ou não) empregados no tratamento de águas e efluentes por técnicas de coagulação-sedimentação.

Tipo de reagente	Condições	Principais resultados	Referência
Amido de milho catiônico	Tratamento de águas de abastecimento, Rio Nilo, Egito.	61,5% remoção de turbidez.	(ABDO <i>et al.</i> , 2020)
Amido de arroz gelatinizado	Tratamento de efluente têxtil.	Redução de 84% de corante (Rodamina 6G).	(AHMAD <i>et al.</i> , 2019)
Al ₂ (SO ₄) ₃ e amido de casca de mandioca	Tratamento de água represada.	Redução de 89% de SST e >80% de <i>escherichia coli</i> .	(ASHARUDDIN <i>et al.</i> , 2019)

PAC e amido de tapioca.	Tratamento de efluente lixiviado.	Redução de 90% de SS, 74% turbidez, 17% de amônia e 87% de cor.	(AZIZAN <i>et al.</i> , 2020)
FeCl ₃ e floculante a base de amido catiônico	Tratamento de suspensões de caulim e efluente sanitário.	Redução de 90% de turbidez e fósforo	(HU <i>et al.</i> , 2021)
Amido de milho gelatinizado polimerizado e PAC.	Tratamento de água superficial	Redução de turbidez abaixo de 1 NTU.	(LIU <i>et al.</i> , 2019)
FeCl ₃ combinado com amido gelatinizado	Tratamento de efluente com nanopartículas de TiO ₂	Remoção entre 95-100% de TiO ₂	(OLIVEIRA; AZEVEDO; RUBIO, 2019)
FeCl ₃ combinado com amido gelatinizado	Tratamento de efluente com rejeitos de minério de ferro	Remoção > 90% de turbidez	(OLIVEIRA; AZEVEDO; RUBIO, 2019)
FeCl ₃ e floculante a base de amido catiônico	Tratamento de efluente simulado com caulim e fósforo inorgânico; e de efluente doméstico após tratamento por lodo ativado.	Remoção > 90% de fósforo e redução de turbidez > 95%.	(REN <i>et al.</i> , 2020)
Amido de milho ceroso não modificado.	Tratamento de suspensões de caulim.	Remoção de 100% de turbidez.	(SHOGREN, 2009)
Al ₂ (SO ₄) ₃ e amido de arroz gelatinizado.	Tratamento de efluente de óleo de palma.	Redução de 88% SST, 27% de DQO, 44% fósforo total e 42% de nitrogênio total Kjeldahl.	(TEH; WU; JUAN, 2014)

Conforme apresentado na Tabela 7, há uma ampla variedade de estudos com reagentes a base de amido, tendo em vista que o amido pode ser obtido por diversas fontes vegetais abundantes na natureza. Muitos destes trabalhos empregaram amidos modificados, onde a incorporação de compostos químicos tais como poliacrilamidas, sais de amônio, reações químicas de copolimerização de enxerto, reticulação com aldeído, esterificação, etificação de éter, aminação, entre outras, têm sido adotadas para melhorar as características do reagente natural (ABDO *et al.*, 2020; ANG; MOHAMMAD, 2020; CHOY *et al.*, 2016; LIN *et al.*,

2019; REN *et al.*, 2019; SOLODOVNIK; KULTENKO, 2020), porém deve ser dada a atenção aos potenciais riscos ambientais e à saúde humana que a modificação destes reagentes e, em alguns casos, a utilização em conjunto com reagentes contestados como a acrilamida, podem apresentar.

Estes estudos reforçam a ampla variedade de formas de modificação dos amidos para produção de floculantes catiônicos, com adição de agentes cationizantes como o cloreto de glicidil trimetilamônia (ABDO *et al.*, 2020), por enxertos de sal de amônio quaternário e dosados em conjunto com cloreto férrico (REN *et al.*, 2019), preparados por copolimerização usando persulfato de amônio como iniciador, e acrilamida e cloreto de trimetilamônia como monômeros sob atmosfera de nitrogênio (HU *et al.*, 2020), ou copolimerizados através de gelatinização em atmosfera de N₂ a 80°C, com adição de monômeros de acrilamida e cloreto de trimetilamônia (LIN *et al.*, 2019), destacando o emprego de sais de amônio na solução. Conforme Ang e Mohammad (2020), a acrilamida tem sido enxertada com sucesso em amidos naturais, assim como grupos de sais de amônio quaternário, para o tratamento de águas e efluentes, ampliando a faixa de pH de operação. Ainda esses autores destacam que o uso combinado de amidos naturais modificados pode reduzir o consumo de coagulantes a base de alumínio, como parte do esforço de eliminar o uso de alumínio no futuro.

Alguns estudos que utilizaram tão somente amidos naturais ou naturais gelatinizados apresentaram bons resultados de eficiência na remoção dos parâmetros alvo, onde em alguns casos foi necessária uma demanda maior na concentração do reagente para obtenção de bons resultados. Shogren (2008), atingiu a remoção de 100% de suspensões de caulim com a aplicação de 100mg.L⁻¹ de amido de milho ceroso (sem amilose) não modificado, destacando a possibilidade de aplicar somente amidos naturais visando a remoção de turbidez.

Os desafios de produção em massa, problemas técnicos e toxicidade dos amidos modificados, juntamente com os impactos sobre os outros processos de tratamento, são as principais preocupações de aplicação. Além disso, para se obter o desempenho equivalente (remoção de impurezas) aos coagulantes convencionais (coagulantes inorgânicos), uma dosagem maior de amido pode ser necessária, devido em alguns casos à sua capacidade de coagulação/floculação mais fraca. Isso poderia estar potencialmente relacionado a custos adicionais associados ao aumento do consumo de dosagem, extração, transporte, manuseio e principalmente ao armazenamento, devido a suscetibilidade de degradação dos compostos ativos (polissacarídeos), ou a alteração devido ao ataque microbiano e fatores ambientais

externos durante as etapas de extração e purificação. Contudo, o uso de amidos naturais biodegradáveis pode reduzir a quantidade de lodo e ao mesmo tempo não contribuir para a toxicidade do lodo gerado pelas concessionárias de água. O lodo orgânico gerado pode oferecer sustentabilidade ambiental se o mesmo puder ser reutilizado para outros fins, como na indústria (cimento, concreto e argamassa), práticas agrícolas e usos da terra (ANG; MOHAMMAD, 2020).

Em 2017 o Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM/UFRGS) iniciou o desenvolvimento para a aplicação de sais férricos combinados com amido naturais, somente gelatinizados, na floculação para o tratamento de águas e efluentes. Desta forma, Oliveira, Azevedo e Rubio (2019), desenvolveram um estudo aplicado com uso de FeCl_3 e amido de milho gelatinizado na coagulação/floculação/sedimentação de águas turvas do Rio Gualaxo do Norte (Mariana-MG), contendo rejeitos de minério de ferro, com valores de turbidez inicial de até 1400 NTU. Ainda, estes autores aplicaram FeCl_3 e amido de milho gelatinizado para remoção de nanopartículas de TiO_2 , por técnicas de flotação e sedimentação. Esses autores exploraram conceitos de floculação seletiva da aplicação do amido gelatinizado como depressor de minério de ferro, a partir de sua interação química com o ferro das partículas sólidas. O conceito do uso de amido gelatinizado após coagulação com FeCl_3 , é relacionado aos mecanismos de adsorção do amido com os óxidos de ferro da mineração, combinação que surgiu a partir da observação da grande afinidade entre o floculante amido e as superfícies de óxidos de ferro no processamento de minérios de ferro. No processamento mineral, a flotação é a técnica de concentração mineral mais aplicada atualmente no Brasil, principalmente para minerais de ferro e fosfato. Diversos autores (PAVLOVIC; BRANDAO, 2003; SILVEIRA; SILVA; RUBIO, 2009) reforçam que o amido de milho é amplamente utilizado no Brasil como reagente floculante e depressor por técnica de flotação, principalmente pelo aumento da seletividade e eficácia quando empregado para minerais como a hematita. Dentro deste contexto, tendo em vista a eficácia desta combinação, os amidos naturais apenas gelatinizados têm sido pouco explorados no tratamento de água, onde há a necessidade no fomento de mais pesquisas aplicadas de amidos naturais em sistemas específicos com foco na viabilidade técnica, ambiental e econômica do processo.

2.3 SEDIMENTAÇÃO/DECANTAÇÃO

Sedimentação é a dinâmica de separar, por gravidade, os sólidos sedimentáveis contidos em um líquido. Desta forma, os sólidos sedimentam na base do decantador, onde são removidos como lodo, enquanto que o efluente clarificado decanta pelo vertedouro. Visto que a etimologia da palavra decantar significa “derramar líquido”, “desaguar”, quem decanta é o líquido, portanto, não deve ser referido aos sólidos, sendo o correto referir-se aos mesmos como “sólidos sedimentáveis” (NBR 7229/1993 ABNT).

As unidades de decantação são dimensionadas principalmente em função das taxas de aplicação superficial (TAS), vazão por unidade de área, conforme o tipo e as características do efluente, podendo ter distintos formatos e configurações. As taxas empregadas para efluentes industriais são bem menores do que as empregadas no tratamento de água para abastecimento público, que possuem TAS máxima, estabelecida conforme item 5.10.4.1, c), da norma NBR 12216 de 1992, de $1,66 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ ou $40 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$, podendo atingir valores de até $5 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ com o uso de sedimentação lamelar (SL) de alta taxa (DI BERNARDO; PAZ, 2008). Entretanto, esses valores são altamente dependentes das condições de agregação, que influenciam na taxa de sedimentação das partículas.

Conforme Culp (1969), inovações no desenho dos sedimentadores nos últimos 40 anos têm aumentado a eficiência de separação sólido-líquido em áreas reduzidas com o emprego de placas inclinadas no interior da zona de sedimentação. Essas inovações possibilitaram o *retrofit* em plantas de tratamento sobrecarregadas, principalmente em ETA's brasileiras, devido ao aumento da demanda de tratamento correspondente ao crescimento populacional.

Segundo Mihelcic e Zimmerman (2015), no processo de sedimentação, a maior parte das partículas irá sedimentar por gravidade em um determinado tempo. Partículas com densidades maiores do que $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ tendem a sedimentar enquanto partículas com densidades menores do que $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ tendem a flotar. Diversos autores (CONCHA, 1986; CULP; HSIUNG; CONLEY, 1969; MIHELICIC; ZIMMERMAN, 2015; VON SPERLING, 1996) reportam que no tratamento de água é comum considerar os seguintes regimes de sedimentação para partículas suspensas em um fluido: sedimentação individual de partículas (discreta), sedimentação floculenta e sedimentação zonal (no fundo dos tanques, nas zonas de remoção de lodos).

2.3.1 Sedimentação individual de partículas (discreta)

As partículas tendem a sedimentar mantendo a suas propriedades físicas de maneira individualizada, tais como tamanho, forma e densidade, não se agregando. Para este tipo de sedimentação, o movimento de uma partícula no meio líquido é determinado por um balanço das forças gravitacionais, da força de empuxo e da força de arrasto ascendente, ou seja, a velocidade final de uma partícula em sedimentação em um líquido é constante, onde a força de atrito se iguala à força gravitacional.

A velocidade de sedimentação das partículas em um líquido como a água pode ser descrita tanto pela lei de Stokes, quanto pela lei de Newton. A lei de Stokes é aplicável a partículas esféricas em sedimentação de suspensões diluídas quando o número de Reynolds (Re) está sob regime laminar, já a lei de Newton é usada para determinar a velocidade de sedimentação das partículas quando o Re está sob regime de transição e escoamento turbulento.

As trajetórias das partículas no sedimentador são dependentes da velocidade da partícula (v_s) e da velocidade do fluido (v_f). Na sedimentação de partículas discretas a velocidade é constante, pois as partículas não interferem umas nas outras, mas de maneira prática, em razão das partículas em sedimentação apresentarem morfologia irregular e reduzida esfericidade, limitando a aplicação da modelo de Stokes, a velocidade de sedimentação pode ser determinada pela relação entre o deslocamento vertical da partícula (Δd) e o tempo necessário (Δt) para que percorra essa distância em ensaios de proveta.

2.3.2 Sedimentação flocculenta

As partículas agregam-se à medida que sedimentam devido ao gradiente de velocidade do fluido ou diferenças nas velocidades das partículas, apresentando uma interação entre partículas. As características são alteradas como o aumento do tamanho físico, formando flocos, em consequência aumentando a massa, caracterizado pelo aumento gradual na velocidade de sedimentação conforme o tempo transcorre. Este processo é tanto mais acelerado, quanto mais densa for a distribuição das partículas em suspensão (existe uma concentração de partículas em suspensão, a partir da qual a sedimentação torna-se retardada ou zonal).

2.3.3 Sedimentação zonal

Na presença de uma elevada concentração de sólidos (acima de 5.000 mg.L^{-1}), forma-se um manto que sedimenta como uma massa única de partículas que tendem a permanecer em uma posição fixa em relação às partículas vizinhas, apresentando uma nítida interface de separação entre a fase sólida e a fase líquida, no qual o nível da interface descende como resultado da sedimentação da manta de lodo, sendo a velocidade de sedimentação da interface utilizada no dimensionamento dos decantadores.

Segundo Concha (1986), existem alguns métodos aplicados para determinação da velocidade de sedimentação na interface sólido-líquido em modelos de sedimentação zonal. Esses métodos baseiam-se no modelo teórico de sedimentação desenvolvido por Kynch.

As suposições básicas da teoria de Kynch são as seguintes:

- Todas as partículas que consistem a suspensão são do mesmo tamanho e densidade;
- Durante a sedimentação, não sucedem reações químicas ou físico-químicas na suspensão;
- São incompressíveis os componentes da suspensão, tanto sólidos como os fluídos;
- A velocidade de sedimentação é função apenas da concentração local da suspensão e tende a zero quanto maior a concentração de flocos na suspensão;
- É uniforme a concentração em toda a seção horizontal.

2.4 SEDIMENTADORES DE ALTA TAXA

2.4.1 Sedimentação lamelar

O sedimentador lamelar (SL), por sua vez, é um clarificador/separador gravitacional constituído de um conjunto de superfícies inclinadas de forma a possibilitar a formação de canais de fluxo laminar entre elas. A vantagem dessa configuração em relação a sedimentação convencional é a redução da área de projeto devido possuir uma área efetiva de sedimentação igual à área projetada na horizontal, de cada lamela ou placa inclinada (Figura 14), multiplicada pelo número de lamelas do sistema (DAVIS; GECOL, 1996; LEUNG; PROBSTEIN, 1983; SORIENTE; GURNARI; OF, 1989).

Segundo Nunes (2008), com o emprego da configuração lamelar, em águas residuárias, as taxas de escoamento superficial situam-se entre 60 e 75 $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$, e em águas de abastecimento público podem situar-se entre 180 e 240 $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$, incidindo em áreas muito menores das empregadas na configuração convencional.

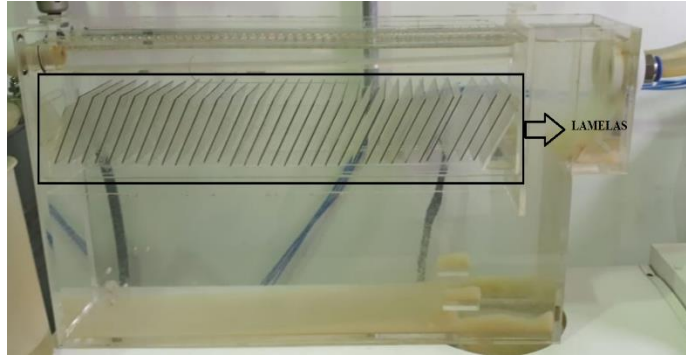


Figura 14. Fotografia de um sedimentador lamelar em escala de bancada com detalhe das placas inclinadas.

Existem três configurações de SL, a configuração contra-corrente, mais utilizada devido possibilitar maior inclinação das placas, ocorre quando o fluxo principal do fluido é contrário ao sentido das partículas que sedimentam. A configuração de fluxo co-corrente acontece quando o sentido do fluxo é igual ao das partículas, e a terceira configuração, menos utilizada, é transversal à disposição das placas inclinadas (LAVÍN; HERAS, 2007).

Tendo em vista as principais vantagens dos sedimentadores de alta taxa de escoamento lamelar em relação aos convencionais, que consistem no escoamento descendente, facilitando o arraste do lodo sedimentado e justificando a menor inclinação das placas, como também a significativa redução de área, as unidades de alta taxa (Figura 15) têm sido adotadas desde as primeiras concepções, em diversas ETA's pré-fabricadas em operação no Brasil (LIBÂNO, 2010; TARPAGKOU; PANTOKRATORAS, 2014).

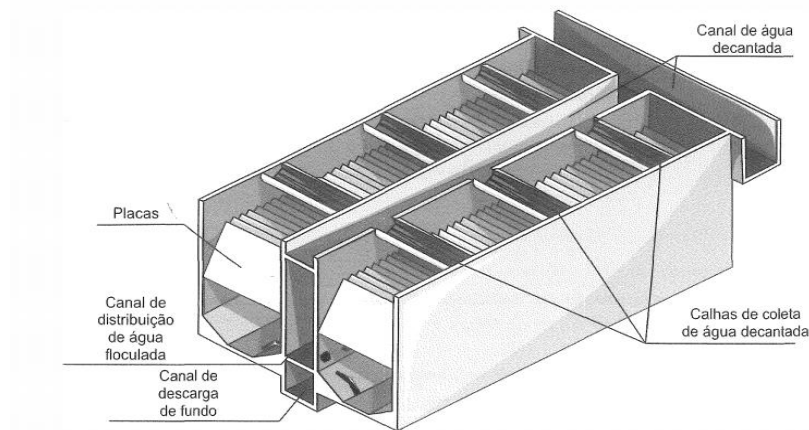


Figura 15. Ilustração esquemática de um sedimentador de alta taxa com placas paralelas (Fonte: Libâno, 2010).

A teoria de projeto dos decantadores de alta taxa do tipo lamelar é baseada sedimentação de Hazen (1904), sedimentação classe 1, no qual uma partícula com velocidade de sedimentação V_s , sendo arrastada pelo fluxo a uma velocidade V_0 em um elemento inclinado θ graus à horizontal, descreverá uma trajetória AB (Figura 16), seguindo pela equação 2:

Equação 2:

$$\left(\frac{V_0 - V_s \cdot \sin\theta}{V_s \cdot \cos\theta} \right) = \frac{l}{d}$$

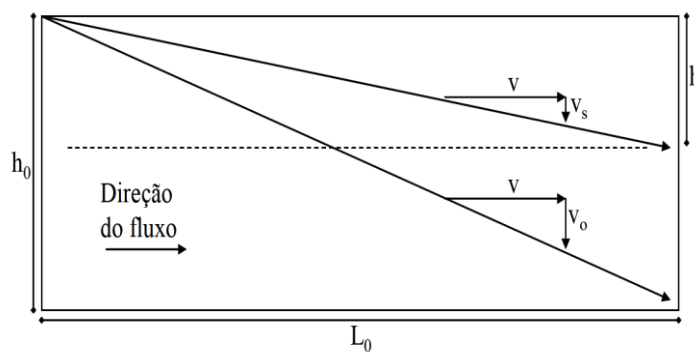


Figura 16. Velocidade de partículas discretas em fluxo lamelar (Fonte: Silva, 2009).

A equação 2 é válida para fluxo uniforme através de placas planas paralelas, para sedimentação discreta (não floculenta). Adaptando para fluxo lamelar (tubos, dutos de seção quadrada ou placas planas paralelas), transforma-se $V_0 = Q / (A_p \cdot \sin\theta)$, tem-se (equação 3):

Equação 3:

$$V_s = \frac{Q \cdot S}{A_p \cdot \text{sen}\theta \cdot (L \cdot \text{cos}\theta + \text{sen}\theta)}$$

Sendo:

- S: eficiência ou coeficiente de forma, igual a 1 para placas planas paralelas;
- A_p : área abrangida pelas placas, em m^2 ;
- L: comprimento relativo, igual a l.d^{-1} , adimensional;
- V_s : velocidade de sedimentação, estimada em $0,04 \text{ cm.s}^{-1}$ para flocos formados por $\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$;
- Q: vazão no decantador, em $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$;
- θ : ângulo de inclinação das placas com a horizontal.

No ingresso da água no espaçamento entre as placas, existe a zona de transição entre o regime turbulento e o lamelar, cujo comprimento relativo pode ser determinado pela equação 4, a ser descontado da equação 3.

Equação 4:

$$L_t = C \frac{V_o \cdot d}{\nu}$$

Onde:

- C: coeficiente, igual a 0,01 para placas planas paralelas;
- d: distância entre as placas, em m;
- L_t : comprimento relativo de transição, adimensional;
- V_o : velocidade de escoamento entre as placas, em m.s^{-1} ;
- ν : viscosidade cinemática da água, fixada em $1,01 \times 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ para água a 20°C .

OBS: $\frac{V_o \cdot d}{\nu} = \text{Re} = \text{número de Reynolds}$

Resultando na equação 5:

Equação 5:

$$V_s = \frac{Q \cdot S}{(A_p \cdot \text{sen}\theta)[(L - L_t) \cdot \text{cos}\theta + \text{sen}\theta]}$$

Estudos aplicados com o emprego de sedimentação lamelar

Tarpagkou e Pantokratoras (2014), realizaram um estudo através de um modelo numérico para simulação da dinâmica e estrutura de fluxo de um tanque de sedimentação retangular para água potável utilizando métodos de dinâmica de fluidos. Duas configurações foram utilizadas, sendo uma convencional e outro lamelar, a fim de avaliar a influência das lamelas no processo em função de fluxo, velocidade e concentração de partículas (Figura 17), onde os resultados mostraram que nos sedimentadores lamelares, a velocidade do fluido aumenta na posição das últimas placas com relação as intermediárias, motivo pelo qual a sedimentação das partículas é mais alta nas lamelas intermediárias em contraste com as últimas placas, no quais promovem maior arraste hidrodinâmico de partículas. Também concluíram que a eficiência da sedimentação lamelar aumenta em 20% em relação aos sedimentadores convencionais.

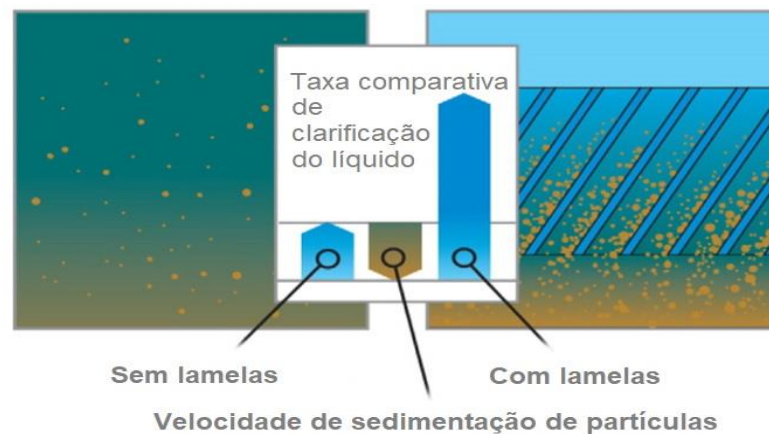


Figura 17. Comportamento de partículas em sedimentação convencional comparado com separadores de gravidade lamelares (Fonte: adaptado Tarpagkou e Pantokratoras, 2014).

Culp *et al.* (1968 *apud* Silva, 2009)¹, estudaram o efeito da inclinação na eficiência de sedimentação (Figuras 18 e 19). Os testes foram realizados com um tubo inclinado em cinco diferentes ângulos (0°, 5°, 20°, 45° e 90°) com resultados discutidos em termos de turbidez residual. De acordo com este estudo, foi avaliado que a eficiência de sedimentação aumenta progressivamente até o ângulo de 50° e decai para inclinações superiores a este ângulo, devido a não deposição dos flocos na base do tubo. Com estes resultados em termos de turbidez

¹ CULP, G. L. et al. **Tube Clarification Process, Operating Experiences**. JEED-ASCE, v. 95, n SA5, p. 829-847, 1969.

residual, foi comprovada a viabilidade da técnica de sedimentação lamelar em sistemas de tratamento de água e efluentes líquidos.

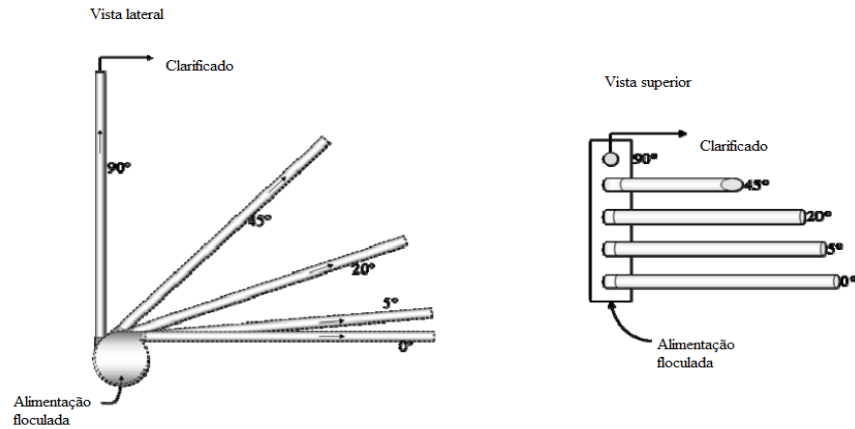


Figura 18. Aparato desenvolvido por Culp *et al.* para avaliar a eficiência de remoção de sólidos em tubos inclinados. Diâmetro= 2,54cm e comprimento= 120cm. (Fonte: adaptado Silva, 2009).

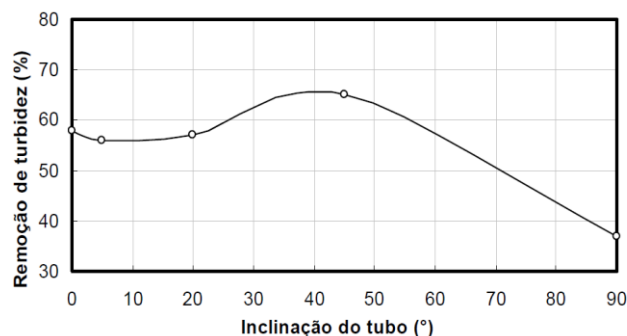


Figura 19. Remoção de turbidez de acordo com diferentes ângulos de tubos obtidos por Culp *et al.* (1968) (Fonte: Silva, 2009).

Silva (2009), avaliou o efeito do ângulo de inclinação das lamelas (40°, 50° e 60°) na eficiência de remoção de precipitados coloidais floculados de um efluente sintético (80 mg.L^{-1} de Fe^{3+}). Os resultados apresentaram menor eficiência com o ângulo de inclinação de 40°, devido ao maior grau de arraste hidrodinâmico dos flocos (*overflow*). Contudo, os ângulos de inclinação de 50 e 60°, evitaram o arraste dos flocos à corrente de água clarificada, promovendo maior sedimentação, assim como maior agregação, adensamento e deposição dos flocos nas placas na proximidade da zona de descarga (*underflow*).

Esse autor conclui que há um consenso sobre o maior potencial técnico-econômico no processo de tratamento ativo de DAM através do uso de SL, sendo uma alternativa viável de

separação sólido/líquido no tratamento de drenagens ácidas de minas de carvão da região sul do Brasil, sendo a razão entre a velocidade de sedimentação dos flocos e a taxa de aplicação superficial um parâmetro importante no controle do arraste dos flocos para a corrente de água clarificada.

A Figura 20 sintetiza o efeito do ângulo de inclinação do sistema de SL aplicado em bancada.

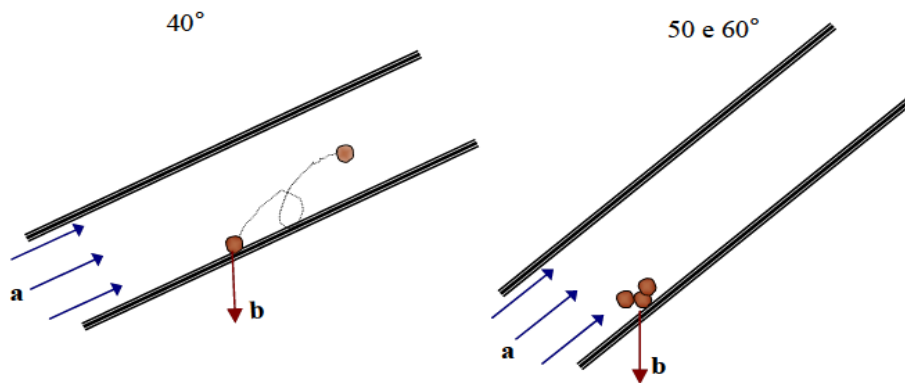


Figura 20. Efeito de distintos ângulos de inclinação de lamelas em um SL de bancada. Desenho esquemático das correntes de escoamento do fluxo no interior das lamelas inclinadas (a) e da componente de força gravitacional agindo sobre os flocos (b) (Fonte: Silva, 2009).

3 EXPERIMENTAL

3.1 ESTUDOS EM NÍVEL DE BANCADA

Os estudos de bancada incluíram a caracterização granulométrica e da turbidez das suspensões de caulim, usadas como modelo de partículas presentes em fontes para tratamento de águas de abastecimento, e a avaliação dos parâmetros físico-químicos, operacionais e de formação de flocos. Ainda em escala de bancada, foi realizada uma validação dos parâmetros físico-químico e operacionais avaliados com emprego de água bruta real (Rio dos Sinos/RS), abrangendo também a avaliação da taxa de sedimentação e análise da estrutura dos flocos/lodo. Para tanto, foram realizados ensaios comparativos de coagulação-floculação, entre o cloreto de polialumínio (PAC) e o cloreto férrico (FeCl_3) associado com amido gelatinizado.

As técnicas utilizadas nesta escala foram:

1. Tamanho e distribuição de tamanho de partículas e valores de turbidez em função da concentração de caulim.
2. Coagulação-floculação de dispersões de caulim em testes de jarros, no estudo de parâmetros químicos e operacionais de otimização, com e validação de resultados, usando turbidez como parâmetro de avaliação;
3. Avaliação do efeito da concentração de reagentes no Índice de Floculação (IF), usando um Analisador Fotométrico de Dispersão (PDA);
4. Caracterização de flocos usando microscopia ótica e dos lodos (volume gerado) em cones de Imhoff.

3.2 ESTUDOS EM NÍVEL CONTÍNUO

As melhores condições obtidas em bancada foram validadas utilizando água bruta real, comparando reagentes e avaliando o efeito da presença de lamelas na sedimentação (SL), e a taxa de aplicação superficial (TAS). O parâmetro de resposta na validação em sistema

contínuo de tratamento foi a avaliação da turbidez residual da água tratada, com sedimentação lamelar.

3.3 MATERIAIS E REAGENTES

3.3.1 Água bruta simulada (suspensões de caulim) e água bruta real (Rio dos Sinos/RS)

A suspensão (água bruta simulada) foi preparada com partículas de caulim em água deionizada (DI), com condutividade elétrica $< 4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $\text{pH} = 5,5$. A justificativa do uso de suspensões de caulim é baseada em diversos trabalhos reportados em literatura que o utilizam como partícula modelo para estudos de tratamento e clarificação de águas de abastecimento público (REALI; MORUZZI; PATRIZZI, 2003; SOUZA, 2012). Tendo em vista estas características, o efluente sintético consistiu em suspensões de caulim comercial, com especificação expressa conforme Tabela 8.

Tabela 8. Especificação química e granulométrica do caulim.

ELEMENTOS	UNIDADE (%)	ELEMENTOS	UNIDADE (%)
Umidade	1,7	Ferro (Fe_2O_3)	1,00
Perda ao Fogo	13,00	Potássio (K_2O)	1,30
Retenção #200 (74 μm)	0,00	Sódio (Na_2O)	0,10
Retenção #200 (44 μm)	2,50	Magnésio (MgO)	0,08
Sílica (SiO_2)	46,50	Cálcio (CaO)	0,05
Alumínio (Al_2O_3)	38,00	Titânio (TiO_2)	0,05

Obs.: $\text{pH}=7$.

A distribuição granulométrica de uma amostra simples de caulim (Figura 21) foi determinada por um analisador de tamanho de partículas (Cilas, Modelo 1180, França) pelo princípio da difratometria a laser.

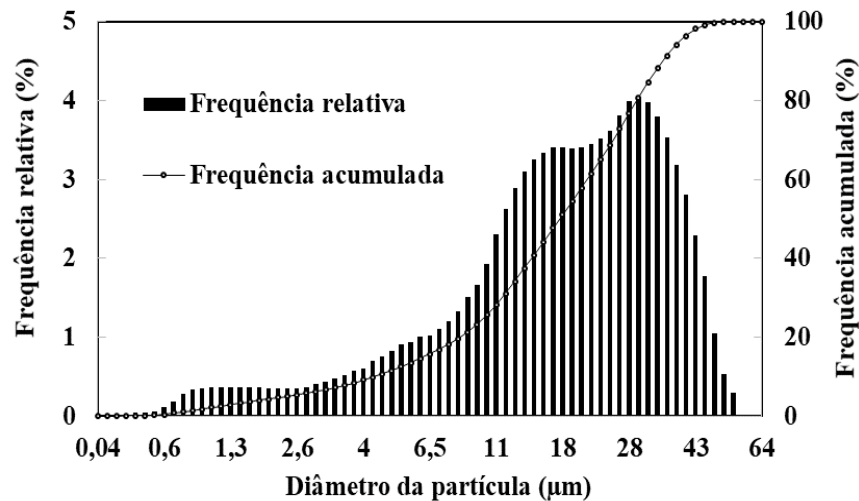


Figura 21. Distribuição granulométrica das partículas da amostra de caulim.

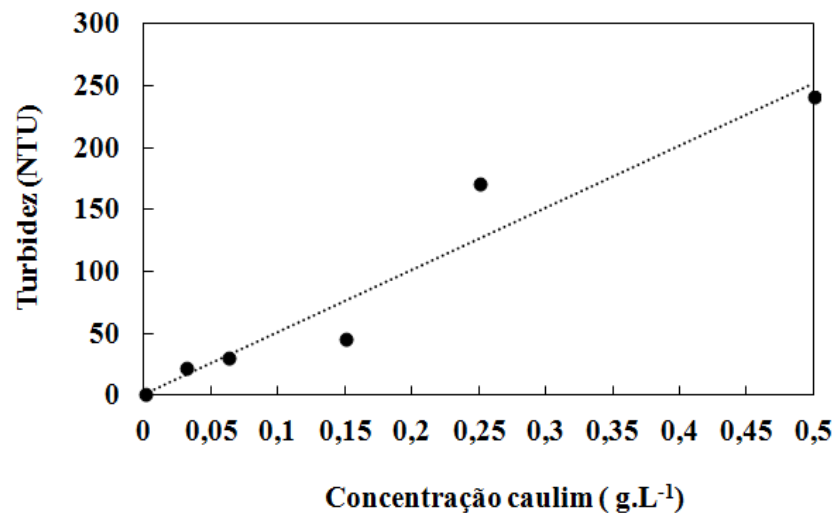


Figura 22. Curva da concentração de partículas de caulim (g.L⁻¹) por turbidez (NTU).

Conforme Tabela 8 e Figura 21, pode-se observar que a distribuição granulométrica das partículas inclui nanopartículas (> 600 nm) e micropartículas de até aproximadamente 50 μm, apresentando maior fração de sílica e alumínio em sua composição química. Ainda, foi possível estabelecer uma relação entre a concentração de sólidos e a turbidez da água bruta simulada (suspensão de caulim), permitindo o estudo de diferentes níveis de turbidez na água bruta (Figura 22), condizentes com situações típicas de operação da ETA COMUSA.

As amostras de água bruta foram coletadas no ramal de captação do Rio dos Sinos, da ETA COMUSA (Novo Hamburgo, RS/Brasil), acondicionadas em bombonas de 5L, 20L e

100L, para uso no dia seguinte. A Tabela 9 apresenta as características da água bruta utilizada conforme cada ensaio, de acordo com a instrumentação analítica da adutora.

Tabela 9. Características das amostras de água bruta do Rio dos Sinos (Novo Hamburgo, RS/Brasil).

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Turbidez (NTU)	40	33,2	23,1	26,2
pH	6,7	6,6	6,6	6,5
Condutividade	98 μ S.cm ⁻¹	104,5 μ S.cm ⁻¹	77,9 μ S.cm ⁻¹	89 μ S.cm ⁻¹
Horário da coleta	7h	7h	7h	10h
Volume da amostra	20L	5L	5L	1000L
Data da coleta	23/09/2019	07/12/2020	10/12/2020	31/08/2020

3.3.2 Reagentes

Nos estudos em bancada foram utilizados como reagentes de coagulação Policloreto de alumínio (Pac Floc H120 HT- Ambientaly Ind.), solução diluída à 2,54% (25,4 mg.mL⁻¹), considerando densidade de 1,27 g.mL⁻¹ do reagente, ou Cloreto Férrico (FeCl₃.6H₂O - Dinâmica Química), solução preparada com concentração de 5% (5g Fe.L⁻¹). O reagente NaOH (Dinâmica Química), solução com concentração de 5mg.mL⁻¹ (0,5%), foi utilizado para ajuste do pH.

Amido de milho comercial (Maizena[®], Unilever, Brasil) foi utilizado nos estudos de bancada (testes de jarro e PDA), e para a caracterização dos flocos e do lodo, utilizou-se amido de alta pureza (PA - Dinâmica Química), sendo adotada nas soluções de amido a concentração de 10mg.mL⁻¹ (1%).

Nos estudos contínuos, foram adicionados no reator de floculação amido de alta pureza (PA - Dinâmica Química) com concentração de 500mg.L⁻¹ (0,05%), ou PAC com [0,13%]. Os reagentes utilizados no reator de coagulação (PAC ou FeCl₃) foram adicionados considerando massa de acordo com as concentrações otimizadas em bancada.

3.4 MÉTODOS

3.4.1 Preparo de amido gelatinizado

A gelatinização dos amidos (Figura 23) foi realizada a partir da mistura, através de um bastão de vidro em um becker com volume de 1L, de 10g de amido e 1g de NaOH em 100mL de água deionizada até a solução tornar-se homogênea com aspecto de gel viscoso/transparente. Em seguida foi completada a esta mistura de 115mL, lentamente, 885mL de água DI (volume total de 1000mL da solução) e aquecida em placa a 65°C sob agitação magnética, mantida a esta temperatura por 30min.

A gelatinização dos amidos foi feita utilizando um agitador magnético com aquecimento (marca FISATOM[®], modelo 752A, potência de 650W), béqueres com volume de 1000mL cada, além de cronômetro e termômetro de mercúrio para controle do processo de gelatinização.



Figura 23. Fotografia do procedimento de gelatinização de amido em bancada. A direita, amido comercial, e a esquerda, amido PA.

Nos estudos em bancada, a solução foi transferida para um frasco de vidro âmbar e resfriada em temperatura ambiente para uso. Nos estudos contínuos, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, para posterior diluição em água DI e aplicação através de bomba dosadora na câmara de floculação.

Foi adotado o uso de amido PA (caracterização do lodo, flocos e estudos contínuos), devido a menor variação na composição química em relação ao amido comercial. Tendo em vista esta razão, foi determinado o conteúdo de amilose dos amidos pelo método colorimétrico, conforme metodologia descrita por Martínez & Cuevas (1989), onde foi

identificado na composição dos amidos um teor de amilose de 35% para amido PA, e de 39% para amido comercial, indicando um teor maior de amilopectina no amido PA.

3.4.2 Estudos de coagulação-floculação em nível de bancada

Os ensaios para otimização dos parâmetros químicos e hidrodinâmicos foram conduzidos em testes padronizados de jarros, os quais possuem formato quadrado que minimizam a formação de vórtices, para aprimorar as colisões, fundamentais na mistura rápida (contato entre coagulante e particulado dissolvido/coloidal) e na mistura lenta (agregação de microflocos) (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018). Foi utilizado um equipamento de Testes de Jarros (marca Nova Ética[®], modelo 218-3LDBF, potência de 100W), com gradientes de velocidade (G) de mistura conhecidos através da curva de calibração do equipamento e jarros em acrílicos transparentes com volume unitário de 2L cada com sonda de pH acoplada para controle, além de béqueres com volume de 100ml e pipetadores para dosagens das soluções dos reagentes.

Foram avaliadas, comparativamente o uso de: i) PAC (como reagente principal de coagulação) + PAC (redosagem em menor concentração, para auxiliar para o crescimento dos flocos), sendo esta condição de redosagem empregada em todos os ensaios com o uso do reagente PAC neste estudo, fixa em 10 mg.L^{-1} , sendo referido como dosagem de PAC total (inicial + redosagem). Esta redosagem é frequentemente utilizada na Estação de Tratamento de Água da Companhia Municipal de Saneamento de Novo Hamburgo/RS (COMUSA), visando favorecer o crescimento dos flocos (YU; GREGORY; CAMPOS, 2010); ii) FeCl_3 (para coagulação), combinado com amido de milho gelatinizado (para floculação).

Estes estudos visaram otimizar os parâmetros químicos e hidrodinâmicos de agregação: pH, concentração de coagulante e gradientes de velocidade (G) de coagulação/floculação na eficiência de redução de turbidez do efluente sintético contendo suspensões de caulim, em vários níveis de turbidez inicial.

A turbidez das amostras de água bruta (sintética e real) e água tratada foi medida em um turbidímetro de bancada (marca HACH[®], modelo 2100 N). O pH foi monitorado durante os experimentos em sistema de bancada (batelada) com uso de um pHmetro (marca KASVI[®], modelo K39-1014B). A massa dos reagentes, dos amidos e caulim foi determinada mediante o uso de uma balança analítica (marca URANO[®], modelo UA220).

Os ensaios foram conduzidos com um tempo de 60s de mistura rápida ($G= 1000s^{-1}$) visando a determinação da concentração ótima de coagulante (Fe^{3+} ou PAC) e do valor de pH, 60s de mistura rápida ($G= 1000s^{-1}$) visando determinação da concentração ótima de redosagem de coagulante (PAC) ou adição de floculante (amido de milho gelatinizado), 300s para determinação do gradiente G de floculação e um tempo de separação de 300s. As amostras de água tratada foram extraídas por uma seringa a 2cm de profundidade da superfície do jarro e transferidas para uma cubeta, para análise da turbidez residual.

A eficiência de remoção de turbidez foi calculada através da equação 6.

Equação 6:

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \frac{(T_i - T_f)}{T_i} \times 100\%$$

Onde T_i e T_f são valores de turbidez no início e ao final do tratamento, respectivamente. Os testes de jarro, análise por PDA e estudos contínuos foram conduzidas em duplicatas.

Na determinação dos parâmetros ótimos de agregação, foram adotados níveis de turbidez frequentemente identificados em diferentes estações do ano na água bruta proveniente do Rio dos Sinos/RS, afluente à ETA COMUSA, verificados através do registro horário de cada turno de operação durante o ano de 2019.

A Tabela 10 sintetiza os diversos parâmetros avaliados de acordo com cada rota de reagentes estudados.

Tabela 10. Tabela das condições operacionais no estudo comparativo de reagentes coagulantes-floculantes.

Cloreto férrico + amido de milho gelatinizado				PAC + redosagem PAC	
Fe^{3+} [$mg.L^{-1}$] ⁽¹⁾	pH $FeCl_3$ ⁽²⁾	amido [$mg.L^{-1}$] ⁽³⁾	gradiente G floculação (s^{-1}) ⁽⁴⁾	PAC [$mg.L^{-1}$] ⁽⁵⁾	gradiente G floculação (s^{-1}) ⁽⁶⁾
5	5	0	40	30	40
7,5	6	2,5	60	35	60
10	7	5	80	40	80
15	8	7,5	100	45	100
20		10		50	
		15		60	

Condições: ⁽¹⁾ G mistura rápida= $1000s^{-1}$; [amido]= $10mg.L^{-1}$; G mistura lenta= $70s^{-1}$; pH= 7; Turbidez= 45 e 130 NTU; ⁽²⁾ G mistura rápida= $1000s^{-1}$; [amido]= $10mg.L^{-1}$; G mistura lenta= $70s^{-1}$; Turbidez= 50 NTU; ⁽³⁾ G mistura rápida= $1000s^{-1}$; G mistura lenta= $70s^{-1}$; Turbidez= 50 NTU; ⁽⁴⁾ G mistura rápida= $1000s^{-1}$; Turbidez= 50

NTU; ⁽⁵⁾ G mistura rápida= 1000s⁻¹; [PAC redosagem]= 10mg.L⁻¹; G mistura lenta= 60s⁻¹; pH= 7,5; Turbidez= 45 NTU; ⁽⁶⁾ G mistura rápida= 1000s⁻¹; [PAC redosagem]= 10mg.L⁻¹; pH= 7,5; Turbidez= 45 NTU.
Obs.: Todos os ensaios foram conduzidos em duplicatas.

A validação da concentração de reagentes (Tabela 11), na coagulação/floculação de suspensões de caulim, foi conduzida em testes de jarro mediante uso de água bruta da Amostra 1 (Tabela 9), mantendo as demais condições otimizadas anteriormente.

Tabela 11. Concentrações de reagentes aplicadas para validação com água bruta real.

Fe³⁺ [mg.L⁻¹]	PAC total [mg.L⁻¹]
10	50
15	55
20	60

Obs.: Para validação com água bruta real foi fixado a [amido gelatinizado] em 7,5mg.L⁻¹, para cada dosagem do íon Fe³⁺.

3.4.3 Estudos de caracterização de flocos

Descrição da Técnica PDA

O Analisador de Dispersão Fotométrica Rank Brothers, PDA2000 (Figura 24), monitora o estado de agregação/dispersão de suspensões e emulsões. A base da técnica é o fato de que em qualquer suspensão ou emulsão, acontecem flutuações locais de composição em pequena escala. Essas flutuações seguem a conhecida distribuição de Poisson, quanto menor o número médio de partículas, mais visíveis se tornam as variações. O equipamento ilumina a suspensão fluida por um feixe de luz estreito (a partir de um diodo emissor de luz de alta intensidade), de modo que até um pequeno volume de amostra pode ser examinado (da ordem de 1 mm³). Como a suspensão está fluindo, o número de partículas no feixe de luz está mudando continuamente devido a variações locais na composição. Essas variações causam flutuações na intensidade da luz transmitida.

A intensidade da luz é monitorada por um fotodiodo sensível, cuja saída é convertida em uma tensão proporcional à intensidade. A tensão de saída tem um componente DC, correspondendo à intensidade média da luz transmitida (relacionada à turbidez da suspensão) e um componente flutuante muito menor AC, correspondendo às variações aleatórias no

número de partículas mencionado acima. O componente AC é separado do componente DC e amplificado por um fator de até 100, desta forma, flutuações da ordem de 1 mV ou menos, em um sinal de 10 V, podem ser analisadas.

O valor eficaz do sinal flutuante depende da concentração e tamanho das partículas suspensas. Para uma suspensão uniforme, é possível estimar a concentração do número de partículas e o tamanho médio, caso o conteúdo de sólidos for conhecido. Isso requer conhecimento da turbidez da suspensão, que pode ser calculada a partir do valor DC. No entanto, a característica mais útil é o valor RMS, que mostra um aumento acentuado à medida que as partículas se agregam. Por outro lado, a desagregação causa uma diminuição substancial no valor RMS. Alterações correspondentes no valor DC (ou na turbidez) são muito menos significativas. Na maioria dos casos práticos, a interpretação quantitativa da leitura RMS em termos de distribuição de tamanho de partículas ou agregados não é possível. No entanto, a leitura fornece uma indicação empírica muito útil do estado de agregação e permite a rápida determinação de dosagens ideais de flocculantes, dispersantes e emulsificantes.



Figura 24. Analisador de Dispersão Fotométrica Rank Brothers (PDA2000).

Segundo Fang (2008), o instrumento de análise de dispersão fotométrica (PDA) fornece técnica valiosa e conveniente de avaliar a coagulação/floculação por meio de uma resposta sensível e rápida a flutuações na intensidade da luz transmitida através de uma suspensão fluente. Na floculação, o Índice de Floculação (IF) é considerado uma representação do tamanho do floco, que é associado com a resistência a ruptura dos flocos, outro parâmetro importante da desempenho de floculação. Alguns pesquisadores (FANG, 2008; GREGORY; NELSON, 1986) propuseram que os valores do IF pode ser considerado como uma forma de quantificar a força do floco alterando gradiente de velocidade após a formação do floco.

Neste trabalho foi usado um reator cilíndrico de vidro com volume de 1 L com agitação mecânica (marca Fisatom[®], modelo 713D), devido ao fato de possibilitar a conexão em ciclo fechado com o equipamento PDA via mangueira (marca Masterflex[®], modelo 06419-25 TYGON), bomba peristáltica (marca Masterflex[®] L/s, modelo 77250-62 - PUMP DRIVE, 6-600 RPM, 180 VDC - potência de 0,1HP), controlador modular (marca Masterflex Cole-Parmer, modelo 7553-78, potência de 1.10HP), amostrador de 3mm acoplado ao tubo para leitura no sensor óptico (Figura 25).

Os dados ópticos foram gerados a cada 2s e os resultados foram gravados em uma planilha através de um registrador de dados (modelo ADC-20) acoplado a um computador, onde foram realizados a média de dados a cada 10s para compilação dos resultados.



Figura 25. Ilustração esquemática do analisador fotométrico de dispersão (PDA). A) Bomba peristáltica com controlador modular; B) Reator cilíndrico de 1L com misturador e sonda pH acoplados; C) leitor PDA; D) Registrador de dados; E) Notebook.

Os reagentes de agregação e floculação foram adicionados respeitando os mesmos tempos dos testes de jarro, sendo 60s iniciais de fluxo bombeado para o sensor óptico com a finalidade de leitura e estabilização da turbidez inicial.

Os experimentos foram conduzidos empregando um fluxo constante ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) de suspensão de caulim ($0,13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de caulim, turbidez = 45NTU) através de um tubo flexível com \varnothing interno de 3mm, encaixado em um bloco para leitura do sensor óptico iluminado por um estreito feixe de luz (850 nm de comprimento de onda) perpendicular a direção do fluxo.

A saída do sensor óptico é convertida em uma voltagem (DC) junto a um menor componente flutuante (AC). O componente DC é simplesmente uma medida da intensidade

média de luz transmitida relativo a turbidez da suspensão. Já o componente AC surge de variações aleatórias no número de partículas no volume da amostra, como a suspensão flui através da célula, a amostra real no feixe de luz é continuamente renovada e as variações locais na concentração do número de partículas geram flutuações na intensidade da luz transmitida que está relacionado as mudanças no estado de agregação da suspensão.

A técnica usada no PDA é derivar o valor médio da raiz quadrada (RMS) do sinal flutuante (AC), que demonstrou ser um indicador sensível do estado de agregação da suspensão ou Índice de Floculação (IF) (GREGORY; NELSON, 1986).

As condições operacionais estão descritas a seguir:

- 60 segundos de fluxo bombeado para o sensor ótico com a finalidade de leitura da turbidez inicial;
- Dos 60 segundos até os 120 segundos, dosagem dos coagulantes (FeCl_3 ou PAC) e regulação de pH, com agitação rápida de 800 rpm;
- Dos 120 segundos até 180 segundos, redosagem de coagulante (PAC) ou dosagem de floculante (amido de milho gelatinizado) mantendo agitação rápida (800rpm);
- Dos 180 segundos até os 780 segundos finais, mantida agitação lenta de floculação em 80 rpm para evitar a sedimentação dos flocos, que inviabilizaria a leitura no sensor ótico do sistema.

Os ensaios de agregação, nas rotas de reagentes empregadas, avaliaram diferentes concentrações de amido de milho gelatinizado e do reagente PAC, com o intuito de avaliar o IF. A Tabela 12 apresenta as concentrações de reagentes empregados para o estudo.

Tabela 12. Concentrações de reagentes (mg.L^{-1}) empregadas na determinação do Índice de Floculação (IF) no Analisador Fotométrico de Dispersão (PDA).

Amido [mg.L^{-1}]	PAC [mg.L^{-1}]
5	40
7,5	50
10	60
15	70

Obs.: Para monitoramento do IF foi fixado a $[\text{Fe}^{3+}]$ em 10 mg.L^{-1} , para cada dosagem de amido gelatinizado.

3.4.4 Estudos em bancada (Sólidos sedimentáveis e estrutura dos flocos)

Caracterização da estrutura dos flocos formados com FeCl_3 e amido PA gelatinizado ou PAC

Os estudos de agregação de partículas, via fotos digitais (microscopia), objetivaram avaliar a estrutura dos flocos formados por coagulação/floculação em bancada, com o emprego de água bruta da Amostra 2 (Tabela 9). O estudo foi feito nas melhores condições hidrodinâmicas e de concentrações de reagentes pré-definidas nos testes de jarros.

O pH foi monitorado durante os experimentos em sistema de bancada com uso de um pHmetro (marca KASVI[®], modelo K39-1014B) acoplado a um reator cilíndrico de vidro com volume de 1 L com agitação mecânica (marca Fisatom, modelo 713D), devido ao fato de possibilitar a coleta dos flocos sedimentados via dreno. A massa dos reagentes e do amido de alta pureza foi determinada mediante o uso de uma balança analítica (marca URANO[®], modelo UA220).

Um microscópio (marca BEL Photonics, bulbo 12V 20W, WF10X) foi utilizado para captura das fotos dos flocos formados por coagulação/floculação em bancada nas duas condições de reagentes.

Foi adotado 1 L de amostra de água bruta (Figura 26) para cada condição de reagente, seguindo de agitação de 800 rpm/1min (mistura rápida FeCl_3 ou PAC), 800 rpm/1min (mistura rápida amido PA gelatinizado ou redosagem de PAC), 80 rpm/5min (mistura lenta/floculação) e 5 min de sedimentação.

Após sedimentação dos flocos, a amostra foi drenada para coleta dos flocos sedimentados em um Becker (20mL) para posterior análise estrutural pelo método de microscopia.

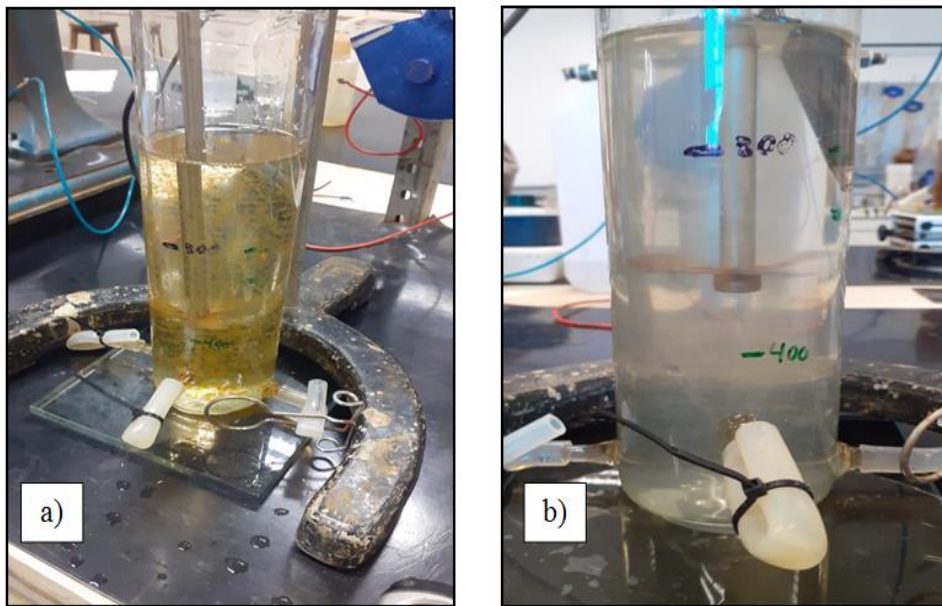


Figura 26. Coagulação/floculação em bancada para caracterização da estrutura dos flocos. Condições: a) 15 mg.L^{-1} de Fe^{3+} + 10 mg.L^{-1} de amido gelatinizado, $\text{pH}=7,0$, mistura rápida 800 rpm/2min, mistura lenta 80rpm/5min, 5 min de sedimentação. b) 60 mg.L^{-1} de PACtotal, $\text{pH}=7,0$, mistura rápida 800 rpm/2min, mistura lenta 80rpm/5min, 5 min de sedimentação.

Sólidos sedimentáveis

Foi adotado procedimento volumétrico, com o objetivo de quantificar os sólidos sedimentáveis, empregando água bruta da Amostra 3 (Tabela 9). O ensaio utilizou um reator cilíndrico de vidro com volume de 1 L com agitação mecânica (marca Fisatom, modelo 713D), dispondo de um pHmetro (marca KASVI®, modelo K39-1014B) acoplado. O ensaio adotou as concentrações de reagentes ótimas obtidas e o mesmo tempo de cada etapa dos testes de jarros. Tendo em vista estas condições, seguiu-se sob agitação de 800 rpm/1min (mistura rápida FeCl_3 ou de PAC), 800 rpm/1 min (mistura rápida amido PA gelatinizado ou redosagem de PAC), 80 rpm/5 min (mistura lenta/floculação). Após a amostra foi drenada lentamente em um cone Imhoff (marca J Prolab, $V=1\text{L}$) antes que houvesse sedimentação (Figura 32).

A determinação dos sólidos sedimentáveis (Figura 27) seguiu *Standard methods for the examination of water and wastewater (2540 F. Settleable Solids)*, que estabelece 1 h de sedimentação em cone Imhoff. A leitura dos sólidos sedimentáveis foi realizada a cada 5 min.



Figura 27. Fotografia dos cones *Imhoff* utilizados em bancada.

3.4.5 Estudos de floculação-sedimentação em sistema contínuo

A validação dos estudos em sistema contínuo, foi realizada em um sistema de agregação-sedimentação de partículas (Figura 28) com objetivo de avaliar o efeito da TAS e sedimentação lamelar (SL) na remoção de turbidez da água bruta de manancial hídrico. O sistema foi constituído de 3 principais unidades: i) coagulação com agitação mecânica (tanque A); ii) floculação com agitação mecânica de misturas rápida e lenta em tanques acrílicos em série (unidade E) e iii) sedimentação convencional - SC ou sedimentação lamelar – SL (sedimentador G). A validação foi realizada somente com o processo de SL, após as operações “i” e “ii”, com uso da taxa de aplicação superficial de 3 m.h^{-1} .

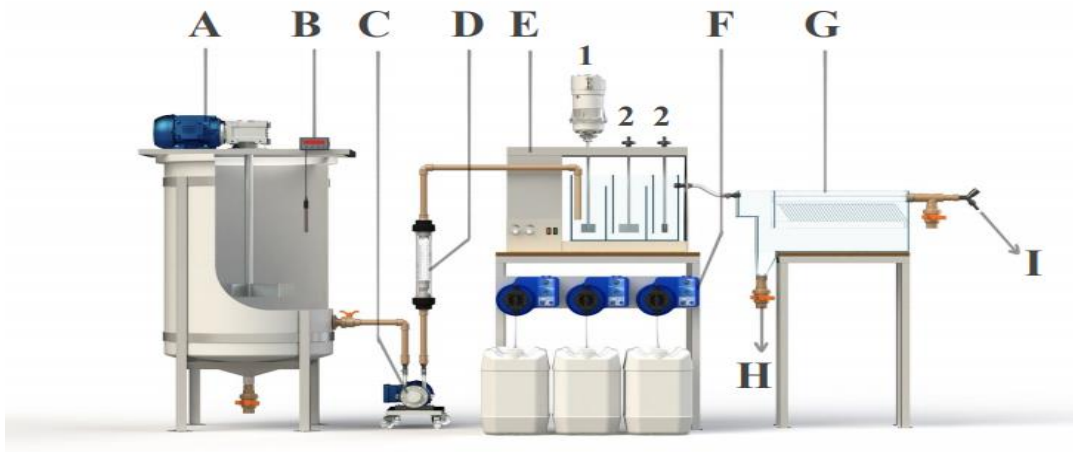


Figura 28. Ilustração esquemática do sistema contínuo de tratamento de efluentes: A: tanque de preparo de efluente e coagulação; B: medidor de pH; C: bomba peristáltica; D: medidor de vazão; E: floculador (1 = mistura rápida, 2 = mistura lenta); F: bomba dosadora; G: unidade de separação; H: dreno de lodo; I: saída de efluente tratado.

A água bruta foi bombeada do tanque de homogeneização e coagulação, com uso de uma bomba peristáltica (marca WEG), com NaOH para ajuste de pH (Tanque A e aparato B), com dosagem de 18,5g e 12,5 g de cloreto férrico e PAC respectivamente, definidos previamente como as massas das concentrações ótimas obtidas nos testes de bancada.

O reator de floculação foi projetado em acrílico visando ser adaptado no equipamento de teste de jarros utilizado nos ensaios em bancada, interligado sob fluxo por gravidade a um decantador com sistema de lamelas adaptável. A Tabela 13 apresenta as dimensões do sistema contínuo.

Tabela 13. Dimensões do sistema contínuo de tratamento de efluente (água). Dimensões físicas: \varnothing = diâmetro, h = altura, L = largura e c = comprimento.

	Coagulação	Floculação (mistura rápida)	Floculação (mistura lenta)	Sedimentação
Dimensões (cm)	$\varnothing= 57.5 /$ $h=104$	$c = 12 / L = 29 /$ $h=25$	$c = 25.5 / L = 29$ $/ h = 25$	$c = 51 / L=13.5 /$ $h=25$
Volume (L)	250	7.3	15.5	15.8
Tempo de detenção (min)	54.3 – 107.3	1.6 – 3.1	3.4 – 6.6	3.4 – 6.8

A dosagem do floculante/redosagem coagulante foi realizada com o uso de bombas dosadoras tipo diafragma (marca Exxata[®], vazão de até 20L.h⁻¹, 50/60Hz) na entrada da

câmara de floculação (reator de mistura rápida, item 1- E, na Figura 28) calibradas através de provetas. Na sedimentação lamelar, foram fixadas 32 placas inclinadas de acrílico (11,5cm x 7cm) com ângulo de 60°, espaçadas a 1,3 cm entre elas através de suportes nas paredes laterais do sedimentador. Para medição de turbidez residual (duplicatas), amostras de água tratada foram coletadas na calha do tanque de sedimentação com uso de uma cubeta (20mL) em intervalos de 5 min, sendo imediatamente analisadas. Os experimentos foram conduzidos após um tempo de estabilização de 30 minutos, equivalente a no mínimo 2 tempos de residência da água bruta no sistema de floculação e sedimentação.

A validação dos estudos contínuos foi realizada com água bruta da Amostra 4 (Tabela 9), armazenada em um tanque de 1,1 m³. Os estudos foram feitos em duplicatas, nas melhores condições obtidas com efluente simulado, totalizando quatro ensaios de 250 L cada, sendo uma duplicada para cada condição de reagentes (PAC ou FeCl₃ + amido PA gelatinizado).

A Tabela 14 sintetiza os principais parâmetros empregados nos ensaios:

Tabela 14. Parâmetros de ensaio em sistema contínuo de tratamento.

Área sedimentador (m ²)	0,07
Vazão (L.min ⁻¹)	3,44
TAS (m.h ⁻¹)	3
Solução amido [%]	0,05
Dosagem amido (mL.min ⁻¹)	68
Solução PAC FLOC H120 [%]	0,13
Dosagem PAC (mL.min ⁻¹)	27,13

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDOS EM NÍVEL DE BANCADA

4.1.1 Estudos de floculação - Testes de jarros

A Figura 29 mostra a turbidez residual na água tratada em função das concentrações de íon férrico (concentração de amido mantida constante). Os melhores resultados foram obtidos com valores de turbidez residual média $<1,8$ NTU (remoção = 97,4%) entre 10 - 15 mg.L^{-1} de Fe^{3+} , combinado com 10 mg.L^{-1} de amido gelatinizado, em pH 7. Esta alta eficiência de floculação-separação das partículas de caulim é explicada pelos seguintes mecanismos:

- i. Coagulação por mecanismos de neutralização de cargas e varredura das partículas de caulim, as quais acabam aprisionadas na matriz ou aderidas na superfície dos precipitados de hidróxido férrico (FeOH_3) formados;
- ii. Adsorção das moléculas de amido, principalmente a amilopectina, por interações químicas e pontes de hidrogênio, na superfície dos precipitados hidróxidos (agitação rápida) e crescimento dos flocos sob regime hidrodinâmico de agitação lenta (DUAN; GREGORY, 2003);

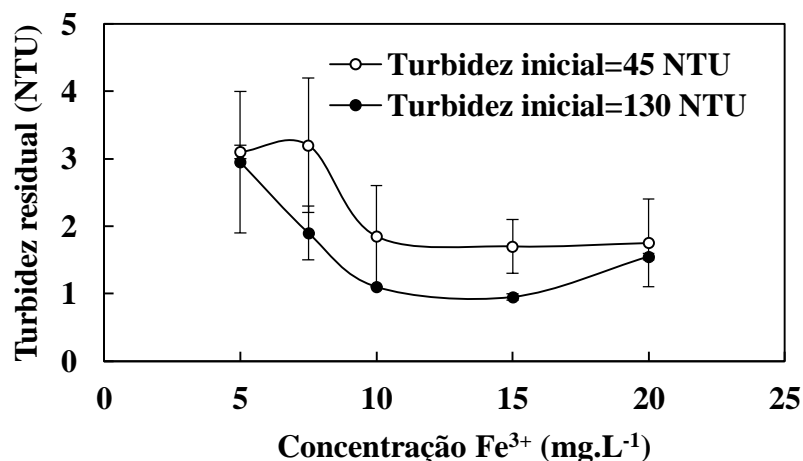


Figura 29. Coagulação-floculação-sedimentação de suspensão de caulim, em escala de bancada. Turbidez residual em função da concentração de Fe^{3+} . Condições: turbidez de alimentação = 45 e 130 NTU (0.13 e 0.22 g.L^{-1} de caulim, respectivamente); [amido de milho gelatinizado] = 10 mg.L^{-1} ; $G = 1000 \text{ s}^{-1}$ (2 min, mistura rápida); $G = 40 \text{ s}^{-1}$ (5 min, mistura lenta); tempo de sedimentação = 5 min e pH 7.

Segundo Duan e Gregory (2003), foi reconhecido que, em muitos casos, a remoção ideal de partículas da água é obtida em condições de rápida e extensa precipitação de hidróxido metálico. No caso de coagulantes de sais metálicos (Fe e Al), os valores de pH ideais são próximos a 7, perto da solubilidade mínima, mas também perto o suficiente do ponto isoelétrico para permitir a agregação rápida das partículas de precipitado coloidal. Embora os detalhes ainda não sejam totalmente compreendidos, parece indicado que as partículas são enredadas/aprisionadas em precipitados de hidróxido em crescimento.

Na presença de coagulantes a base de ferro, formam-se, em meio aquoso, espécies hidrolisadas dependentes da concentração do reagente e pH final da mistura. A Figura 30 apresenta o diagrama de solubilidade para cloreto férrico relacionado ao logaritmo da concentração molar da espécie e o respectivo pH.

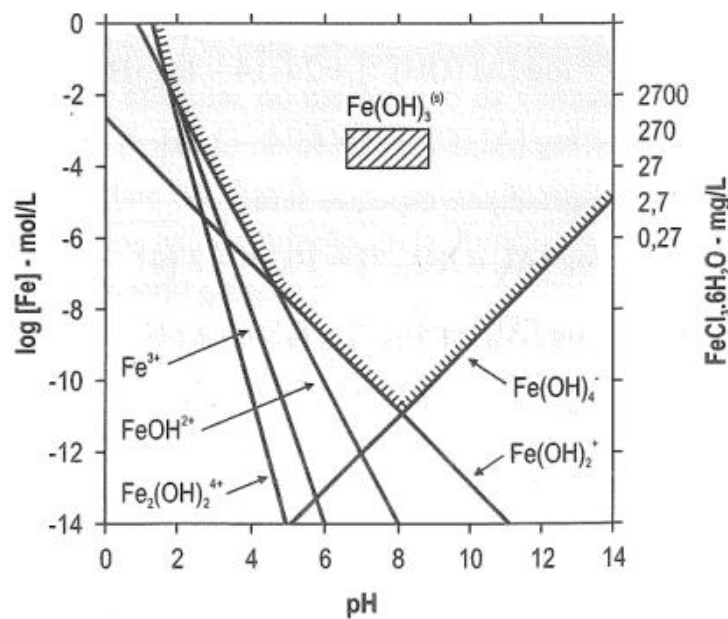


Figura 30. Diagrama de espécies do cloreto férrico, em meio aquoso, a 25 °C (Fonte: Libânio, 2010).

A Figura 31 mostra uma região de pH ótimo próximo de 7 para coagulação com íon Fe^{3+} , atingindo turbidez residual média de 1,5 NTU (remoção = 97%).

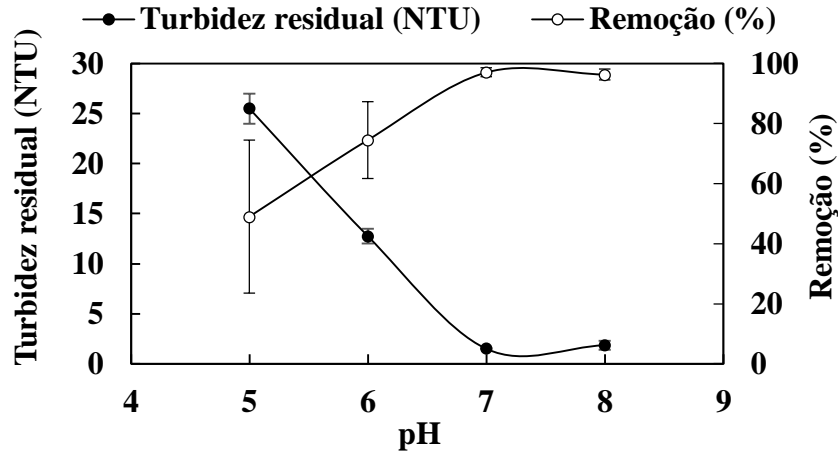


Figura 31. Coagulação-floculação-sedimentação de suspensão de caulim, em escala de bancada. Turbidez residual em função do efeito do pH. Condições: $[\text{Fe}^{3+}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{caulim}] = 0,15 \text{ g.L}^{-1}$; turbidez inicial = 50 NTU; $[\text{amido de milho gelatinizado}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $G = 1000 \text{ s}^{-1}$ (2 min, mistura rápida); $G = 40 \text{ s}^{-1}$ (5 min, mistura lenta); tempo de sedimentação = 5 min.

A Figura 32 apresenta a turbidez residual em função da concentração de amido de milho gelatinizado, com resultado ideal na concentração entre 7,5 e 10 mg.L^{-1} , e a Figura 33 apresenta o gradiente de velocidade G de floculação com uso de amido de milho gelatinizado, com valor ótimo de 60 s^{-1} , obtendo uma turbidez residual média de 0,3 NTU (remoção = 99%).

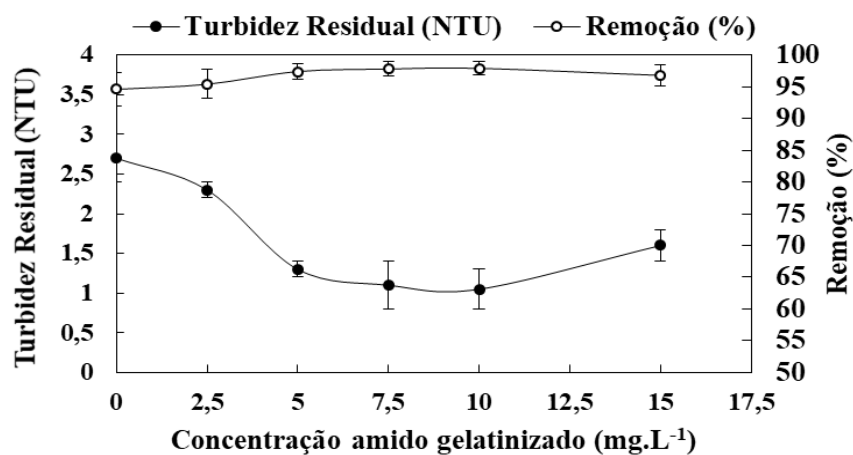


Figura 32. Coagulação-floculação-sedimentação de suspensão de caulim, em escala de bancada. Turbidez residual em função do efeito da concentração de amido de milho gelatinizado. Condições: $[\text{Fe}^{3+}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{caulim}] = 0,15 \text{ g.L}^{-1}$; turbidez inicial = 50 NTU; $G = 1000 \text{ s}^{-1}$ (2 min, mistura rápida); $G = 40 \text{ s}^{-1}$ (5 min, mistura lenta); tempo de sedimentação = 5 min e pH 7.

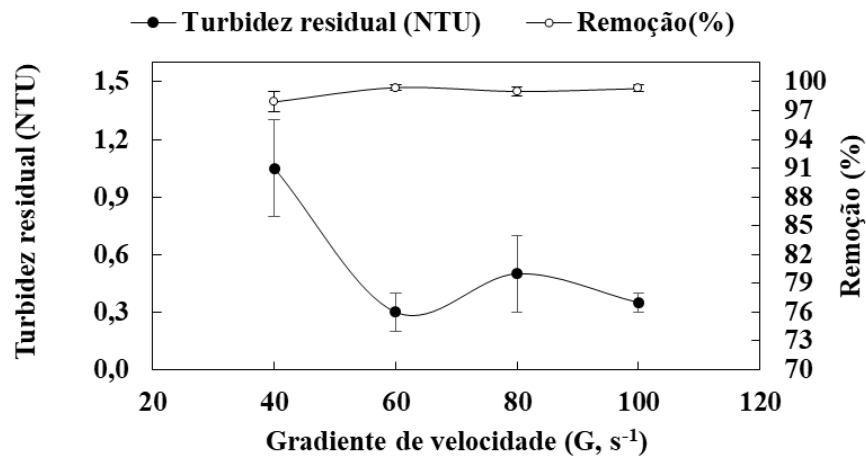


Figura 33. Coagulação-floculação-sedimentação de suspensão de caulim, em escala de bancada. Turbidez residual em função do efeito do gradiente de velocidade G de floculação. Condições: $[Fe^{3+}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $[caulim] = 0,15 \text{ g.L}^{-1}$; turbidez inicial = 50 NTU; $G = 1000 \text{ s}^{-1}$ (2 min, mistura rápida); $[amido \text{ de milho gelatinizado}] = 7,5 \text{ mg.L}^{-1}$; tempo de sedimentação = 5 min e $pH = 7$.

A Figura 34 apresenta a turbidez residual em função da concentração de PAC, e a Figura 35 mostra o gradiente de velocidade G de floculação com uso de PAC. Os melhores resultados foram obtidos com uma concentração de 60 mg.L^{-1} de PAC total, e um gradiente de velocidade de floculação ótimo de 40 s^{-1} , resultando em uma turbidez residual média de 1 NTU (remoção = 97%).

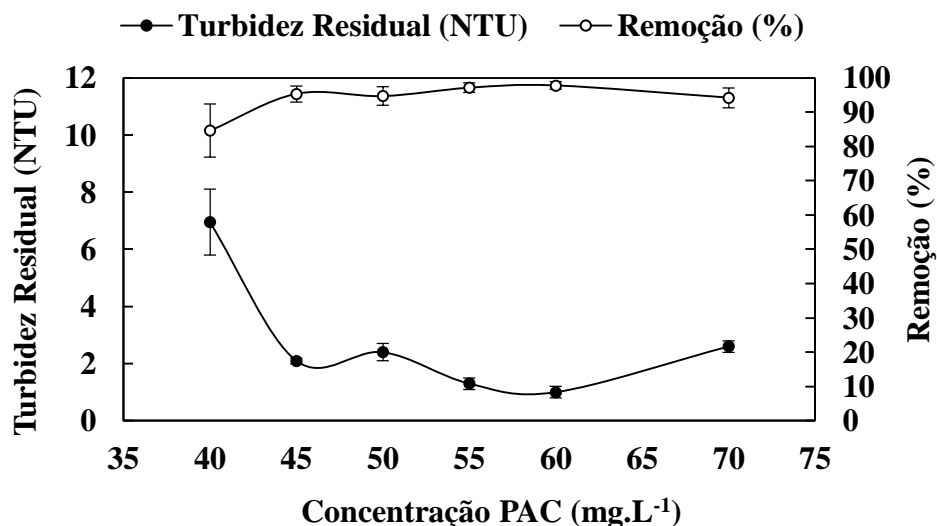


Figura 34. Coagulação-floculação-sedimentação de suspensão de caulim, em escala de bancada. Turbidez residual em função do efeito da concentração de coagulante (PAC). Condições: Turbidez inicial = 45 NTU; $[caulim] = 0,13 \text{ g.L}^{-1}$; $G = 1000 \text{ s}^{-1}$ (2 min, mistura rápida); $G = 40 \text{ s}^{-1}$ (5 min, mistura lenta); tempo de sedimentação = 5 min e $pH = 7,5$.

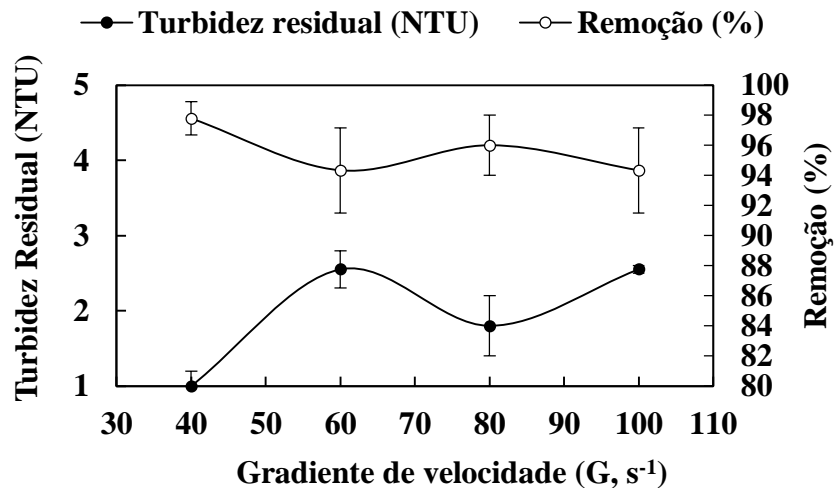


Figura 35. Coagulação-floculação-sedimentação de suspensão de caulim, em escala de bancada. Turbidez residual em função do efeito do gradiente de velocidade G de floculação. Condições: Turbidez inicial = 45 NTU, [caulim] = 0,13 g.L⁻¹; [PAC] = 60 mg.L⁻¹; G= 1000 s⁻¹ (2 min, mistura rápida); tempo de sedimentação = 5 min e pH 7,5.

O pH 7,5 foi adotado para otimização de parâmetros do reagente PAC, devido o caulim possuir baixa carga negativa em pH neutro, que não tende a interagir com coagulantes, sendo essa faixa próxima a solubilidade mínima de Al (SHOGREN, 2009).

Em um pH próximo do neutro para Al, o precipitado coloidal formado é carregado positivamente e, portanto, estável. A medida que o pH aumenta em direção ao ponto isoelétrico, a estabilidade diminui e as partículas agregam em grandes flocos sedimentáveis (DUAN *et al.*, 2014; DUAN; GREGORY, 2003).

Desta forma, os melhores resultados para uma turbidez moderada de alimentação (0,13 g L⁻¹ de caulim, turbidez = 45 NTU), foram obtidos com 10 mg.L⁻¹ de Fe³⁺ combinado com 7,5 mg.L⁻¹ de amido de milho gelatinizado, em pH 7 com um gradiente de velocidade (G) de 60 s⁻¹, com turbidez residual média de 0,3 NTU, equivalente a uma remoção de 99%. Comparativamente, com o reagente PAC, a maior remoção de turbidez foi obtida com uma concentração de total de 60 mg.L⁻¹, com concentrações de 45, 50 e 55 mg.L⁻¹ apresentando remoções de turbidez próximas, em um valor G inferior de (40 s⁻¹), com turbidez residual média de 1 NTU, equivalente a uma remoção de 97%, em pH = 7,5.

Com o PAC, os flocos formados foram menos resistentes quando submetidos a forças de cisalhamento em valores G mais elevados (cerca de 60 s⁻¹), resultando na quebra dos agregados, menores velocidades de sedimentação e maior turbidez residual.

4.1.1.1 Validação de resultados de testes de jarros com água bruta real (Rio dos Sinos)

Os resultados dos estudos de validação de testes de jarro, através de água bruta real, expressos na forma de turbidez residual em função da concentração do reagente FeCl_3 e do reagente PAC estão apresentados na Tabela 15. Os melhores resultados foram obtidos com $[\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$ e com $[\text{PAC}] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, coincidindo com os resultados ótimos obtidos com o emprego de efluente com turbidez sintética, contendo caulim como sólido modelo.

Tabela 15. Coagulação-floculação-sedimentação de água bruta em escala de bancada, validação dos testes de jarro.

		Turbidez residual média (NTU)	Remoção média (%)
⁽¹⁾ $[\text{PAC}] = \text{mg.L}^{-1}$	50	4,8	88
	55	4,1	90
	60	3,7	91
⁽²⁾ $[\text{Fe}^{3+}] = \text{mg.L}^{-1}$	10	2,7	93
	15	1,4	96
	20	1,8	96

Notas:

⁽¹⁾ Turbidez residual em função da concentração total de PAC. Condições: Turbidez inicial = 40 NTU; $G = 1000 \text{ s}^{-1}$ (2 min, mistura rápida); $G = 40 \text{ s}^{-1}$ (5 min, mistura lenta); tempo de sedimentação = 5 min e pH 7,5.

⁽²⁾ Turbidez residual em função da concentração de íon Fe^{3+} . Condições: Turbidez inicial = 40 NTU; $G = 1000 \text{ s}^{-1}$ (2 min, mistura rápida); $[\text{amido}] = 7,5 \text{ mg.L}^{-1}$; $G = 60 \text{ s}^{-1}$ (5 min, mistura lenta); tempo de sedimentação = 5 min e pH 7.

⁽³⁾ Foi empregado Água Bruta Amostra 1 (Tabela 9).

Os prováveis mecanismos atuantes são a adsorção e neutralização de cargas, ocorrendo pelas reações de hidrólise dos cátions metálicos de Fe ou Al, formando espécies de carga positiva, desestabilizando cargas das suspensões contidas na água bruta (AMIRTHARAJAH; O'MELIA, 1990; CHOY *et al.*, 2016; DUAN; GREGORY, 2003; LETTERMAN; AMIRTHARAJAH; O'MELIA, 1999; LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018). Conforme Duan e Gregory (2003), após a desestabilização das partículas das suspensões de caulim ou da água bruta, as mesmas foram enredadas em precipitados de hidróxido disponíveis pelo ajuste de pH, levando também ao mecanismo de varredura.

Na floculação empregando amidos, os mecanismos são a adsorção química entre a amilopectina (principalmente quando enriquecida em fosfatos, em alguns amidos nativos) e o

ferro da superfície dos hidróxidos formados, além de ligações do tipo pontes de hidrogênio entre os grupamentos hidroxila de ambas espécies (AHMAD *et al.*, 2019; CHOY *et al.*, 2016; IBRAHIM; ABDEL-KHALEK, 1992; SALEHIZADEH; YAN; FARNOOD, 2018; WEISSENBORN, 1996; WEISSENBORN; WARREN; DUNN, 1995; XU *et al.*, 2017).

Com o método de gelatinização de amidos, ocorre a quebra e solubilização das moléculas de amido, em amilose e amilopectina, que são responsáveis pelos mecanismos de pontes poliméricas, sendo observado pela alta remoção de turbidez obtida com uma faixa de suspensão de 130 NTU (Figura 29), tendo como possível razão a ligação de pontes pelas ramificações de amilopectina propiciado pela colisão do elevado número de partículas (HU *et al.*, 2021; REN *et al.*, 2020). Salehizadeh et al. (2018), reportam que a massa molar é um parâmetro importante na atividade floculante de biopolímeros para formação de flocos densos sedimentáveis, onde a elevada massa molecular dos amidos acarreta esta atividade, variando na faixa de $10^4 - 10^7$ g.mol⁻¹.

Devido ao mecanismo de pontes e complexação química, os flocos gerados com uso de amido gelatinizado mostraram-se mais fechados, densos e resistentes em comparação aos agregados formados empregando PAC.

Nos ensaios em bancada (testes de jarro), observaram-se diferenças entre água bruta e suspensões de caulim, principalmente pela falta de alcalinidade natural do efluente simulado, apresentando baixa carga negativa em pH neutro, e também a homogeneidade de suas partículas coloidais, que podem dificultar os processos de agregação. Contudo, apesar da maior complexidade de características físico-químicas e biológicas da água bruta, a técnica estudada também se mostrou eficiente nessas condições.

4.1.2 Formação e caracterização dos flocos

4.1.2.1 Análise Fotométrica de dispersão - PDA

O monitoramento das suspensões através do Analisador Fotométrico de Dispersão, PDA2000, mostrou que a maior agregação foi obtida com a concentração de 10 mg.L⁻¹ de amido de milho gelatinizado (Figura 36), com IF na ordem de 5, e com a concentração de 60 mg.L⁻¹ de PAC (Figura 37), com IF na ordem de 2,5. Conforme o monitoramento PDA,

ambas as rotas de reagentes coincidiram com as concentrações ótimas obtidas nos testes de jarro.

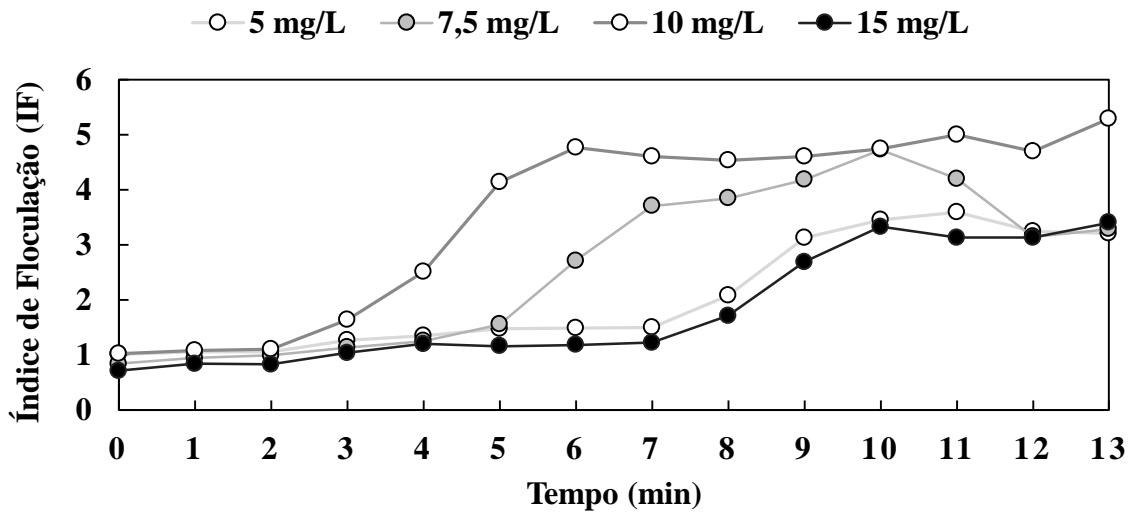


Figura 36. Análise fotométrica de dispersão (Índice de Floculação), em função do tempo e da concentração de amido de milho gelatinizado. Condições: Turbidez inicial= 45 NTU ($0,13 \text{ g.L}^{-1}$ de caulim); $[\text{Fe}^{3+}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; mistura rápida= 200 rpm; tempo mistura rápida= 120s; mistura lenta= 80 rpm; tempo mistura lenta= 600s; volume aplicado no ensaio = 1 L e pH 7.

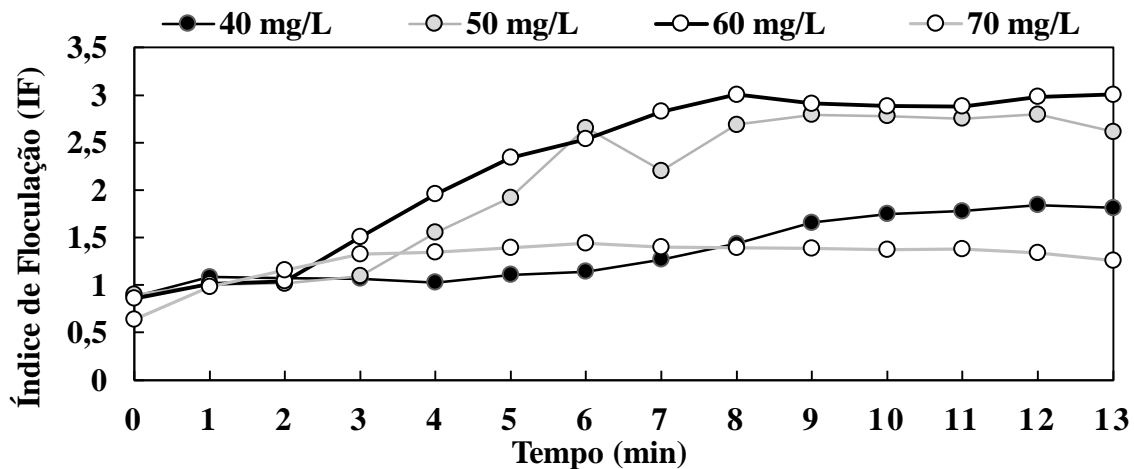


Figura 37. Análise fotométrica de dispersão (Índice de Floculação), em função do tempo e da concentração total de PAC. Condições: Turbidez inicial = 45 NTU ($0,13 \text{ g.L}^{-1}$ de caulim); mistura rápida= 200rpm; tempo mistura rápida= 120s.; mistura lenta = 80 rpm; tempo mistura lenta= 600s; volume aplicado no ensaio = 1L e pH 7,5.

Duan e Gregory (2003) reportaram que empregando dosagens excessivas de PAC, o potencial zeta torna-se positivo, indicando que a reversão da carga causa a reestabilização das partículas, incidindo em uma perda de eficiência de agregação e remoção de turbidez, situação esta verificada na Figura 37 com a concentração de 70 mg.L^{-1} de PAC, onde o excesso do reagente pode ter reduzido significativamente a eficiência de agregação de partículas.

Também, conforme apresentado na Figura 37, a concentração de 40 mg.L^{-1} de PAC não foi suficiente para se obter uma elevada eficiência de agregação de partículas, devido provavelmente a pequena quantidade de reagente aplicado.

4.1.2.2 Avaliação da estrutura dos flocos e sólidos sedimentáveis

Estudo da estrutura dos flocos formados com FeCl_3 e amido gelatinizado ou PAC

Foi observado no estudo em bancada, flocos mais densos e com maior velocidade de sedimentação com o emprego da combinação FeCl_3 e amido PA gelatinizado em comparação aos flocos formados pelo reagente PAC.

Com a análise das fotos digitais pelo método de microscopia, verificou-se um gel circundante à estrutura dos flocos formados pelo uso de amido gelatinizado (Figura 38), resultante do processo de gelatinização como responsável pela agregação das partículas, estrutura esta não observada com o emprego do reagente PAC (Figura 39).

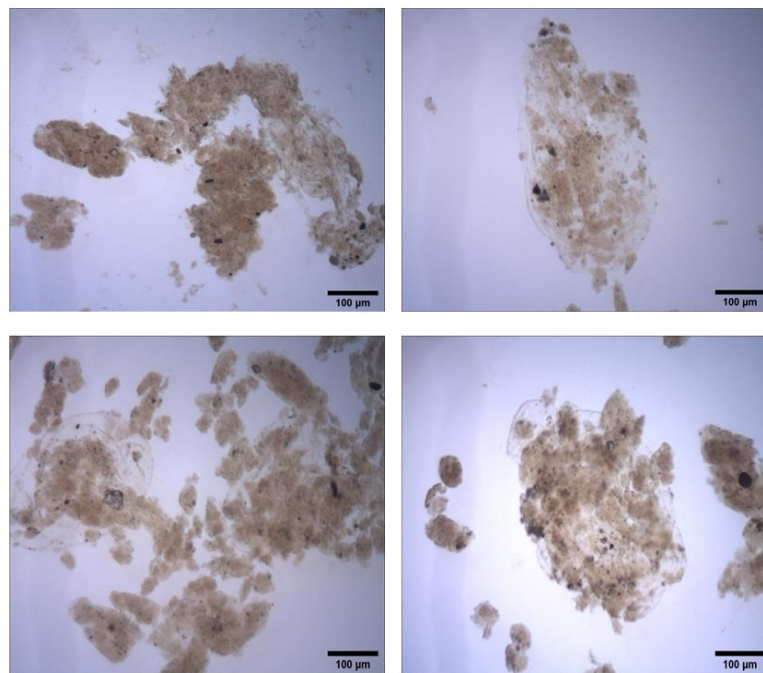


Figura 38. Coagulação-floculação-sedimentação de água bruta em bancada. Flocos formados com FeCl_3 + amido gelatinizado. Dimensões: 1280 x 1024 pixels. Condições de formação dos flocos: Turbidez inicial= 33,2 NTU; $[\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$ + [amido gelatinizado] = 10 mg.L^{-1} ; mistura rápida (FeCl_3) 800 rpm/1min; mistura rápida (amido) 800 rpm/1min; mistura lenta 80rpm/5min, 5 min de sedimentação e pH 7.

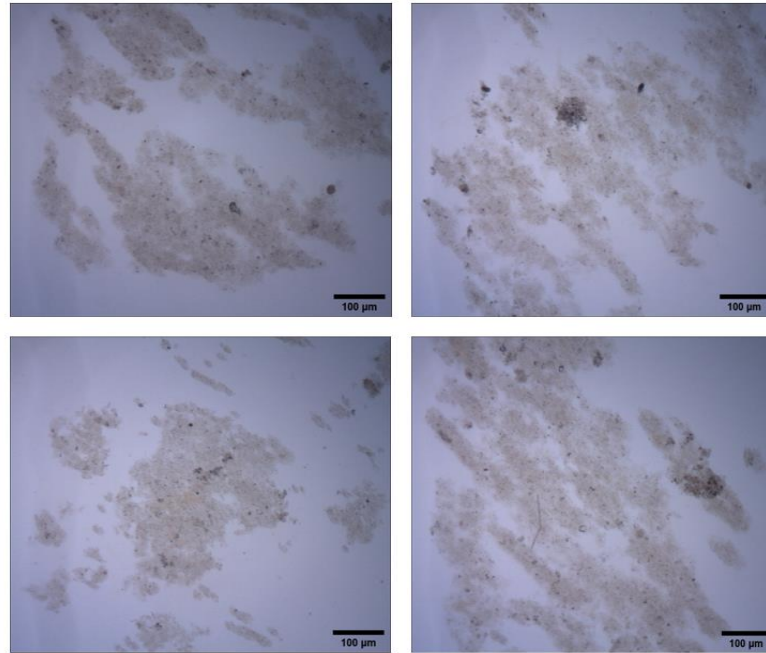


Figura 39. Coagulação-floculação-sedimentação de água bruta em bancada. Flocos formados com PAC. Dimensões: 1280 x 1024 pixels. Condições de formação dos flocos: Turbidez inicial= 33,2 NTU; [PACtotal] = 60 mg.L⁻¹; mistura rápida (PAC) 800 rpm/1min; mistura rápida (PAC redosagem) 800 rpm/1min; mistura lenta 80rpm/5min; 5 min de sedimentação e pH 7,5.

Estudo dos sólidos sedimentáveis

Constatou-se uma maior velocidade de sedimentação em cone Imhoff com o emprego de FeCl₃ e amido PA gelatinizado em comparação ao reagente PAC, no qual foi observado após os primeiros 10 min de sedimentação da combinação FeCl₃ e amido gelatinizado o volume de sólidos de 11 mL.L⁻¹ contra 2 mL.L⁻¹ com o emprego do reagente PAC, se comparando o mesmo tempo.

A maior velocidade de sedimentação se deve provavelmente pela estrutura mais densa dos flocos gerados pela combinação FeCl₃ e amido PA gelatinizado (Figura 40), observado também pelo maior IF (Índice de Floculação) obtido na técnica PDA.

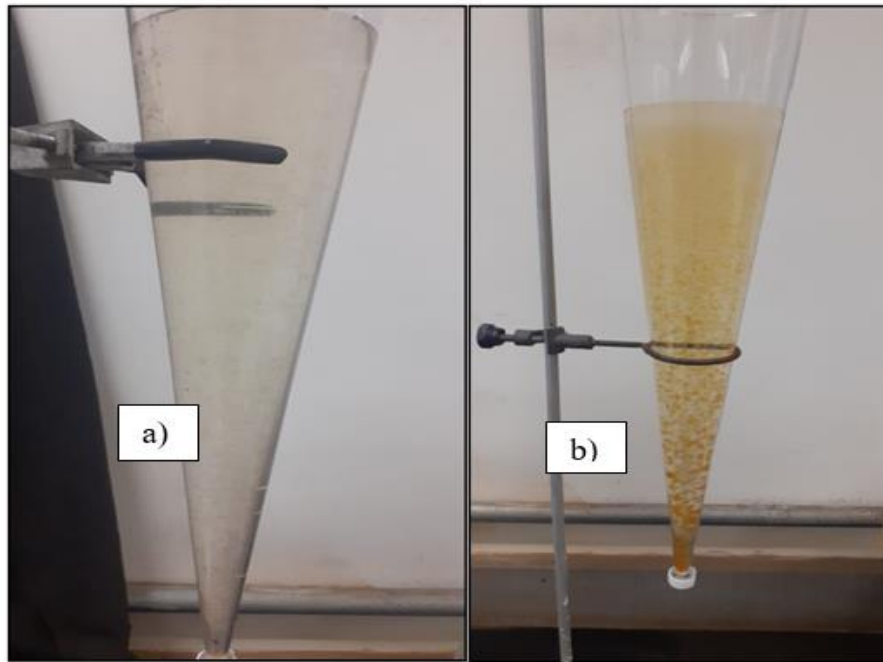


Figura 40. Comparação do tamanho dos flocos após 1 min de ensaio em cone Imhoff. a) PAC; b) Fe^{3+} + amido gelatinizado.

A Figura 41 compara o volume de sólidos sedimentáveis em cone Imhoff por tempo, após coagulação/floculação em bancada com o reagente PAC ou FeCl_3 e amido PA gelatinizado.

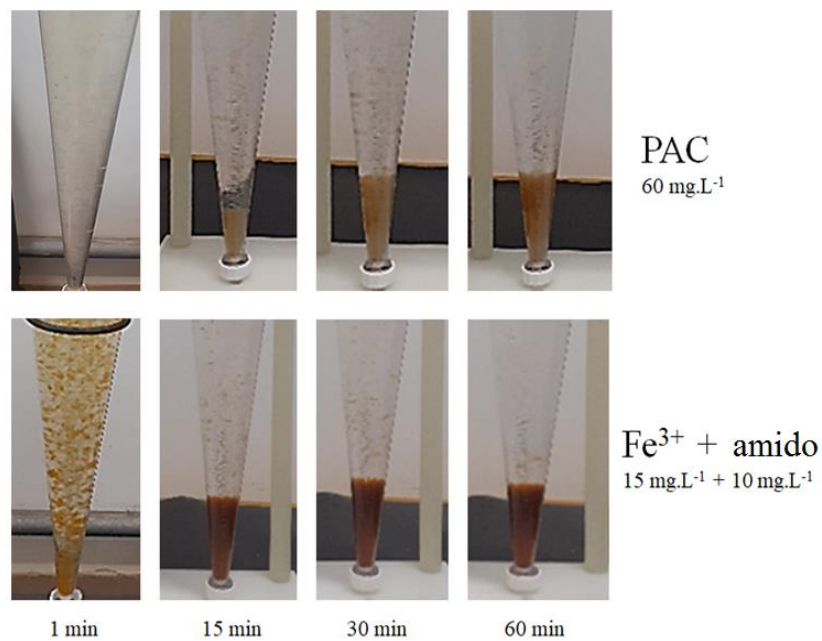


Figura 41. Ensaio em cone Imhoff para a caracterização do volume sólidos sedimentáveis por tempo, com $[\text{PAC total}] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mg.L}^{-1} + [\text{amido PA}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$.

A Tabela 16 apresenta os resultados dos sólidos sedimentáveis após 1h de ensaio, intercalados a cada 5 min, para cada condição de reagente, onde foi constatado que apesar da maior taxa de sedimentação obtida com o emprego de FeCl_3 combinado com amido gelatinizado, houve o mesmo volume de lodo sedimentado em ambas condições de reagentes comparativamente.

Tabela 16. Resultado dos sólidos sedimentáveis em cone Imhoff em mL.L^{-1} .

	Volume (mL/L)	
	PAC	Fe^{3+} e amido
tempo (min)		
5	0	10
10	2	11
15	4	11
20	5	12
25	6	12
30	8	12
35	9	13
40	12	13
45	13	14
50	14	14
55	14	14
60	14	14

4.2 ESTUDOS CONTÍNUOS DE CLARIFICAÇÃO

4.2.1 Validação em sistema contínuo com água bruta real (Rio dos Sinos/RS)

A redução da turbidez (remoção de sólidos suspensos) de água bruta real, captada no Rio dos Sinos (Novo Hamburgo – RS), está apresentada na Figura 42. Estes são considerados os resultados mais importantes neste estudo, devido não somente validar os resultados em escala de bancada, mas também por provar a alta eficiência de coagulação-floculação na combinação de FeCl_3 com amido gelatinizado quando comparado ao reagente PAC. A remoção de turbidez foi maior com o emprego de FeCl_3 em conjunto com amido gelatinizado, resultando em uma água tratada com turbidez residual média de 2,5 NTU (redução = 90%),

usando sedimentação lamelar, $TAS = 3 \text{ m.h}^{-1}$ e gradiente de velocidade (60 s^{-1}), em comparação a turbidez residual média de 11 NTU (redução = 58%), menor gradiente de velocidade (40 s^{-1}), nas mesmas condições de sedimentação e TAS com o uso de PAC. A norma técnica brasileira (NBR 12216 - ABNT, 1992) define um tempo de detenção hidráulico entre 2 e 4 horas dos flocos em sedimentadores convencionais, enquanto na unidade continua este tempo de residência foi menor que 7 min. Desta maneira, os resultados podem ser explicados pela rápida formação de flocos grandes e densos, com alta velocidade de sedimentação, que permitiram uma elevada redução de turbidez em $TAS = 3 \text{ m.h}^{-1}$, maior do que a utilizada na ETA Novo Hamburgo atualmente ($TAS = 2,5 \text{ m.h}^{-1}$), que é constituída das etapas de coagulação no ressalto hidráulico da calha Parshall, floculação por chicanas e sedimentação convencional.

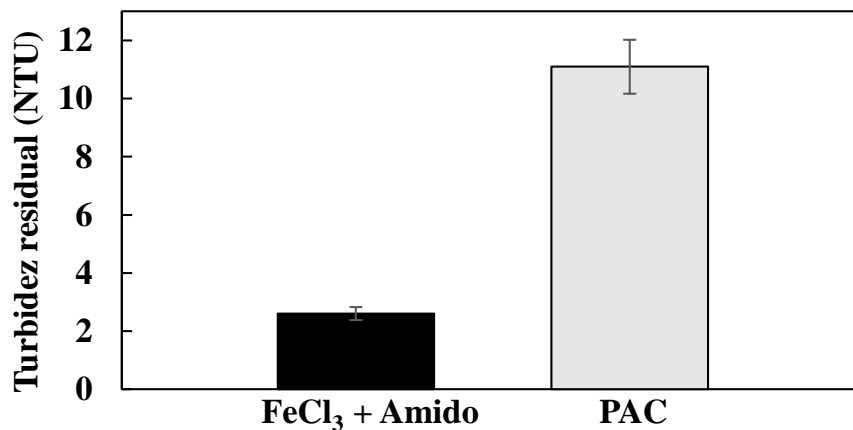


Figura 42. Tratamento de água bruta em sistema contínuo de floculação-sedimentação lamelar: Turbidez residual, em função dos reagentes usados. Condições: turbidez inicial = 26,2 NTU; [PAC total] = 60 mg.L^{-1} ; $[\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$ + [amido PA] = 10 mg.L^{-1} ; $TAS = 3 \text{ m.h}^{-1}$.

Foi observado o arraste dos flocos para a saída de água tratada, devido à maior velocidade de deslocamento do fluido e menor tempo de residência no reator de sedimentação lamelar na TAS adotada. Ainda, a maior turbulência em TAS mais elevadas pode quebrar (romper) os flocos, reduzindo a velocidade de sedimentação e os mantendo em suspensão.

Constataram-se flocos maiores e mais resistentes quando formados a partir da combinação de FeCl_3 e amido gelatinizado, em comparação aos flocos formados com PAC. A maior velocidade de sedimentação destes flocos e à maior resistência ao arraste hidrodinâmico promovido pela TAS elevada podem explicar os melhores resultados obtidos

com o emprego da combinação destes reagentes. A Figura 43 apresenta fotografias digitais dos flocos formados, em ambas as rotas de reagentes abordadas.

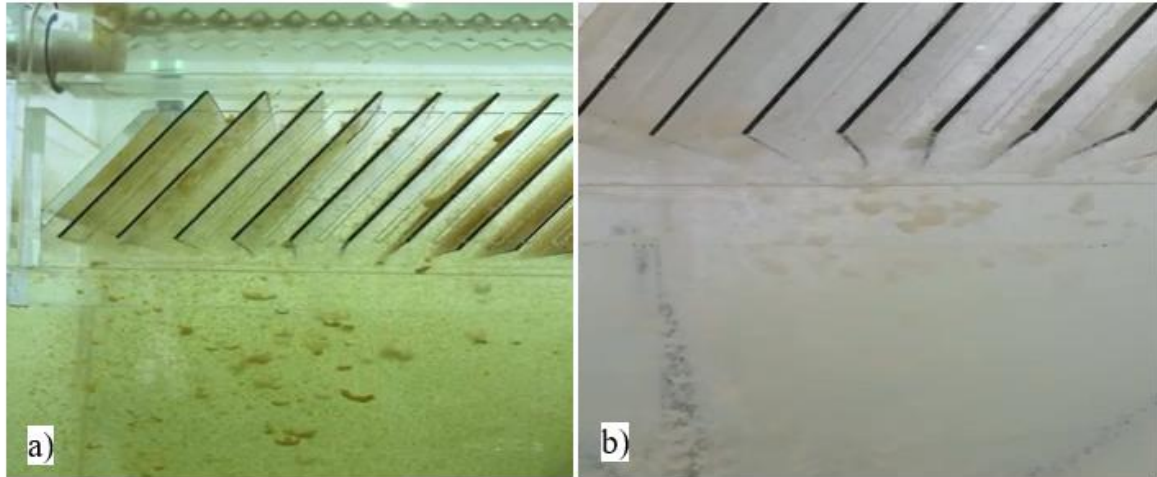


Figura 43. Flocos formados em sistema contínuo. (a) FeCl_3 combinado com amido gelatinizado. (b) PAC. Condições: turbidez inicial = 26 NTU; $[\text{PAC}] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$ + $[\text{amido PA}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; TAS = 3 m.h^{-1} .

As vantagens no uso de sedimentadores lamelares empregando placas inclinadas incluem a diminuição da turbulência, o direcionamento do fluxo da zona de decantação entre as placas inclinadas, e a eliminação de fluxos instáveis e correntes de mistura (NUNES, 2008). As superfícies inclinadas das placas reduzem a distância que as partículas precisam percorrer antes de sedimentar, aglomerando-se assim que atingem a superfície de cada placa (TARPAGKOU; PANTOKRATORAS, 2014). Também, a área de superfície efetiva para o contato e separação das partículas é aumentada pelas placas inclinadas, reduzindo a área útil necessária em comparação aos sedimentadores convencionais.

Foi observado com o emprego de placas inclinadas ao sedimentador, características semelhantes a sedimentação zonal, devido a nítida interface de separação conforme o desprendimento das partículas sobrepostas às placas inclinadas (lamelas) como uma massa única.

Portanto, os estudos contínuos apresentaram alta taxa de sedimentação de flocos, demonstrando o elevado potencial de coagulação-floculação com cloreto férrico e amido gelatinizado no tratamento de águas, se apresentado como uma alternativa para projetos de ampliação (*retrofit*) da capacidade produtiva em ETAs já existentes, aliada a sedimentação lamelar.

5 CONCLUSÕES

Foram analisados aspectos da sustentabilidade do uso de reagentes coagulantes-floculantes a base de alumínio, poliacrilamidas e taninos modificados (catiônicos) no tratamento de águas, como etapa preliminar de um estudo experimental de clarificação de suspensões aquosas (caulim como partículas modelo) e de água bruta (Rio dos Sinos, Novo Hamburgo-RS), em função dos possíveis riscos associados ao uso desses reagentes, apontados em literatura científica. O trabalho alerta sobre os problemas de segurança e recomenda à análise de sustentabilidade ambiental, em especial, o atendimento às normas e legislações existentes sobre compostos residuais e a continuidade de pesquisas e discussões sobre os riscos associados ao uso desses reagentes, assim como a difusão de metodologias sistemáticas de coleta, análises químicas e ecotoxicológicas para a avaliação da estabilidade desses compostos químicos, para fins de acreditação.

Os resultados obtidos através destes estudos experimentais permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

1. As condições ideais de parâmetros físico-químicos e hidrodinâmicos na coagulação-floculação-sedimentação, definidas em nível de bancada (testes de jarros) com suspensões de caulim, foram: i) 10mg.L^{-1} de Fe^{3+} combinado com $7,5\text{mg.L}^{-1}$ de amido de milho gelatinizado em pH 7 com gradiente de velocidade de floculação $(G) = 60\text{s}^{-1}$; ii) 60mg.L^{-1} de PAC em pH 7,5 com gradiente de velocidade de floculação $(G) = 40\text{s}^{-1}$, destacando também os bons resultados de remoção de turbidez atingidas com as concentrações de 45, 50 e 55mg.L^{-1} de PAC. Após a validação dos estudos em nível de bancada e em sistema contínuo com o emprego de água bruta real, foi determinada as seguintes condições ideais: i) 15mg.L^{-1} de Fe^{3+} combinado com 10mg.L^{-1} de amido de milho gelatinizado em pH 7 com gradiente de velocidade de floculação $(G) = 60\text{s}^{-1}$;
2. Os agregados formados, das suspensões de caulim e água bruta real, com cloreto férrico e amido gelatinizado foram mais resistentes, compactos e apresentaram elevada taxa de sedimentação em comparação aos obtidos com PAC, características que podem beneficiar a disposição e tratamento do lodo. Os resultados foram comparados por diversas técnicas como índices de floculação, microscopia ótica, testes de jarros,

volumes de lodos em cones de Imhoff e turbidez residual como parâmetro de referência. Estas técnicas mostraram estruturas mais fechadas com cloreto férrico e amido gelatinizado quando comparadas ao PAC, que apresentaram agregados mais abertos. O emprego em conjunto de amido gelatinizado proporcionou a dosagem de baixa concentração do coagulante cloreto férrico, combinação que apresentou eficiente remoção de turbidez;

3. Com a utilização da técnica de análise fotométrica de dispersão (PDA 2000, RankBrothers), aplicando as condições ideais definidas em bancada (testes de jarros), foi possível determinar um maior Índice de Floclulação com o emprego de cloreto férrico combinado com amido gelatinizado se comparado com PAC, incidindo em flocos mais estruturados e resistentes, resultando em menores valores de turbidez residual;
4. Foram obtidas maiores eficiências de sedimentação de flocos de caulim e de sólidos em amostras de águas brutas, em termos de menores valores de turbidez residual e maiores velocidades de sedimentação dos lodos gerados, obtidos em testes de jarros e cones de Imhoff respectivamente, com o emprego de FeCl_3 e amido gelatinizado em comparação ao PAC. A elevada taxa de sedimentação-clarificação se explica pelo maior tamanho e pela estrutura mais compacta dos flocos gerados, observado pela técnica de microscopia ótica;
5. Os estudos contínuos de sedimentação lamelar validaram os resultados comparativos de bancada com aplicação de água bruta real. Em virtude da elevada taxa de sedimentação e maior resistência dos flocos formados, os melhores resultados foram obtidos com $15 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ e 10 mg.L^{-1} de amido gelatinizado em pH 7, com um maior gradiente de velocidade ($G, 60 \text{ s}^{-1}$) na mistura lenta e com um tanque de separação com lamelas inclinadas (60° espaçadas 1,3 cm). A maior redução de turbidez de FeCl_3 e amido gelatinizado (90%) comparado com as mesmas condições ao PAC (58%), permitiu obter uma água clarificada com uma turbidez residual de 2,5 NTU, com uma taxa de aplicação superficial de 3 m.h^{-1} . Esses resultados mostram um bom potencial da combinação de FeCl_3 e amido gelatinizado na etapa separação sólido

/ líquido, no tratamento de água para potabilidade, com reduções na concentração de coagulante a base de íons férricos em virtude de adição de um floculante natural.

6 PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA

Com base nos estudos desenvolvidos no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da UFRGS, foram publicados um artigo em periódico nacional (disponível em: <https://www.saneamentoambiental.com.br/revista/197/>) e outro em periódico internacional (disponível em: <https://www.sciforschenonline.org/journals/water-and-waste/IJWWT178.php>), conforme seguem os respectivos dados bibliográficos.

1. GOMES, C. E. P; OLIVEIRA, H. A; AZEVEDO, A. C; RUBIO, J. Remoção de partículas em águas de abastecimento, por floculação-sedimentação lamelar, com cloreto férrico e amido gelatinizado. **Revista Saneamento Ambiental** n° 197, pág. 66-78. 2021. Signus Editora Ltda. ISSN 0103-7056
2. GOMES, C. E. P; OLIVEIRA, H. A; AZEVEDO, A. C; RUBIO, J. On the Use of Iron Chloride and Starch for Clarification in Drinking Water Treatment. **International Journal of Water and Wastewater Treatment** v. 7(1): dx.doi.org/10.16966/2381-5299.178. 2021.

7 ESTUDOS FUTUROS

São propostos os seguintes estudos futuros:

- Análise sistemática da sustentabilidade do uso de reagentes coagulantes-floculantes comerciais, incluindo metodologias de amostragem, controle analítico dos compostos residuais e de riscos à saúde humana, e difusão na área;
- Caracterização do lodo gerado com a combinação de coagulante férrico e amido natural gelatinizado a partir de ensaios físicos, químicos e de classificação quanto aos seus potenciais riscos ao meio ambiente e a saúde do homem (NBR 10004/2004) e possibilidades de reaproveitamento;
- Avaliar, em nível de bancada, o desempenho da floculação com amido gelatinizado como auxiliar de agregação, em substituição às poliacrilamidas, utilizadas em casos de emergência, em conjunto com sais de alumínio (PAC ou sulfato de alumínio), com dosagens reduzidas;
- Estudo de uso de amidos mais ricos em amilopectina, em combinação com cloreto férrico no tratamento de águas e efluentes, visando aumentar o número de aplicações desses reagentes, na eficiência de floculação, clarificação;
- Estudos de longa duração em nível de planta piloto de maior taxa de aplicação superficial ($> 1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), para obtenção de parâmetros de projeto;
- Projeto e avaliação industrial da proposta desta nova combinação de reagentes, após validar a viabilidade técnica e de custos, em nível de planta piloto.

REFERÊNCIAS

- ABDO, S. M. *et al.* Cationic Starch and Polyaluminum Chloride as Coagulants for River Nile Water Treatment. **Groundwater for Sustainable Development**, [s. l.], v. 10, p. 100331, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.GSD.2020.100331>
- AHMAD, Maqbool *et al.* Reactive dye removal from textile wastewater by using rice starch as a natural coagulant and composition analysis of rice starch. **International Journal of Modern Research in Engineering & Management (IJMREM)**, [s. l.], v. 2, n. 11, p. 33–44, 2019.
- AMIRTHARAJAH, A; O'MELIA, C R. **Coagulation processes: Destabilization, mixing and flocculation**. 1. ed. [S. l.]: McGraw, 1990.
- ANG, Wei Lun; MOHAMMAD, Abdul Wahab. State of the art and sustainability of natural coagulants in water and wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 262, p. 121267, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.121267>
- ARAÚJO, F. C . *et al.* Caracterização física do resíduo de uma estação de tratamento de água para sua utilização em materiais de construção. **Cerâmica** **61**, 450-456. 2015. <https://doi.org/10.1590/0366-69132015613601931>
- ASHARUDDIN, Syazwani Mohd *et al.* Flocculation and antibacterial performance of dual coagulant system of modified cassava peel starch and alum. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 31, p. 100888, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2019.100888>
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12216**: Projeto de estações de tratamento de água para abastecimento público. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7229**: Projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos. Rio de Janeiro, 1993.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12209**: Elaboração de projetos hidráulico-sanitários de estações de tratamento de esgotos sanitários. Rio de Janeiro, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15784**: Produtos químicos utilizados no tratamento de água para consumo humano — Efeitos à saúde — Requisitos. Rio de Janeiro, 2017.
- AZEVEDO, André Camargo. **Estudo de flotação por ar dissolvido com bomba multifásica (FAD-B) e sedimentação lamelar (SL) no tratamento de água bruta para abastecimento público (Canoas-RS)**. 163 f. 2013. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2013.
- AZIZAN, M. O. *et al.* Treatment of leachate by coagulation-flocculation process using polyaluminum chloride (PAC) and tapioca starch (TS). **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 736, n. 2, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/736/2/022029>
- BACHER, Luciana Ely *et al.* Coupling coagulation using tannin-based product with electro dialysis reversal to water treatment: A case study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 6008–6015, 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2017.11.002>

BARBOSA, Rosana Maria. **Avaliação do impacto de lodos de estações de tratamento de água à biota aquática através de estudos ecotoxicológico**. 200 f. 2000. - Universidade de São Paulo, [s. l.], 2000.

BCC RESEARCH. **Wastewater Treatment: Coagulants, Flocculants, and Corrosion**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.bccresearch.com/market-research/membrane-and-separation-technology/waste-water-treatment-market-report.html>. Acesso em: 19 jul. 2021.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GÓMEZ-MUÑOZ, M. C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 162, n. 3, p. 1019–1025, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2010.07.011>

BERTHON, Guy. Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 228, n. 2, p. 319–341, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00021-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00021-8)

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 25 mar. 2019.

_____. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em: 25 mar. 2019.

_____. Ministério da Saúde. **PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS no 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Brasil: [s. n.], 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 23 jul. 2021.

_____. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento - SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: **24º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos**. Brasília: SNS/MDR, 180 p.: il, 2019.

_____. Lei nº 11.445, de janeiro de 2007. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico; altera as Leis nos 6.766, de 19 de dezembro de 1979, 8.036, de 11 de maio de 1990, 8.666, de 21 de junho de 1993, 8.987, de 13 de fevereiro de 1995; revoga a Lei no 6.528, de 11 de maio de 1978; e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 8 jan. 2007. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/111445.htm. Acesso em: 25 jun. 2020.

_____. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da**

República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 9 jan. 1997. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm. Acesso em: 25 jun. 2020.

_____. Lei nº 14.026, de 15 de julho de 2020. Atualiza o marco legal do saneamento básico e altera a Lei nº 9.984, de 17 de julho de 2000, para atribuir à Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) competência para editar normas de referência sobre o serviço de saneamento, a Lei nº 10.768, de 19 de novembro de 2003, para alterar o nome e as atribuições do cargo de Especialista em Recursos Hídricos, a Lei nº 11.107, de 6 de abril de 2005, para vedar a prestação por contrato de programa dos serviços públicos de que trata o art. 175 da Constituição Federal, a Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007, para aprimorar as condições estruturais do saneamento básico no País, a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, para tratar dos prazos para a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, a Lei nº 13.089, de 12 de janeiro de 2015 (Estatuto da Metrópole), para estender seu âmbito de aplicação às microrregiões, e a Lei nº 13.529, de 4 de dezembro de 2017, para autorizar a União a participar de fundo com a finalidade exclusiva de financiar serviços técnicos especializados.. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 15 jul. 2020. Disponível em:

<https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=16/07/2020&jornal=515&pagina=1>. Acesso em: 25 set. 2020.

_____. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) - **Panorama das águas 2020**. Disponível em: <https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/gestao-dasaguas/panorama-dasaguas>

BUNDESGESUNDHEITSMINISTERIUM. **Contents of the Drinking Water Ordinance - Trinkwasserverordnung** Germany: [s. n.], 2020. Disponível em: <https://www.bundesgesundheitsministerium.de/english-version/topics/drinking-water-ordinance.html>. Acesso em: 23 jul. 2021.

CHOY, Sook Yan *et al.* Performance of conventional starches as natural coagulants for turbidity removal. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 94, p. 352–364, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2016.05.082>

CHOY, Sook Yan *et al.* Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 26, n. 11, p. 2178–2189, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JES.2014.09.024>

CHUA, S. C. *et al.* Evaluation and optimization of the coagulation-flocculation process using conventional rice starch in potable water treatment. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 736, n. 7, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/736/7/072009>

CONCHA, F A. **Separacion sólido-fluido em procesamiento de minerales**. Porto Alegre: UFRGS, 1986.

CULP, Gordon L.; HSIUNG, Kou-ying; CONLEY, Walter R. Tube Clarification Process, Operating Experiences. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, [s. l.], v. 95, n. 5, p. 829–848, 1969. Disponível em: <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0001006>. Acesso em: 27 jul. 2021.

DAS, Suprotim *et al.* Graft copolymeric flocculant using functionalized starch towards treatment of blast furnace effluent. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 125, p. 35–40, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2018.12.026>

DAVIS, R. H.; GECOL, H. Classification of concentrated suspensions using inclined settlers. **International Journal of Multiphase Flow**, [s. l.], v. 22, n. 3, p. 563–574, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0301-9322\(95\)00077-1](https://doi.org/10.1016/0301-9322(95)00077-1)

DI BERNARDO, Luiz; PAZ, Lyda Patrícia Sabogal. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**. São Carlos: LDiBe, 2008.

DUAN, Jinming *et al.* Zeta potentials and sizes of aluminum salt precipitates – Effect of anions and organics and implications for coagulation mechanisms. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 4, n. C, p. 224–232, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2014.10.008>

DUAN, Jinming; GREGORY, John. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 100–102, n. SUPPL., p. 475–502, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00067-2)

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Sistemas de Produção Embrapa: Cultivo do milho**: Brasil 2020. Disponível em: https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_id=conteudoportlet_WAR_sistemasdeproducaoif6_1galceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&p_r_p_-76293187_sistemaProducaoId=7905&p_r_p_-996514994_topicoId=8658> Acesso em set. de 2020.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - IRELAND. WATER TREATMENT MANUALS COAGULATION, FLOCCULATION & CLARIFICATION. [s. l.], p. 104, 2002. Disponível em: www.epa.ie. Acesso em: 19 jul. 2021.

EUROPEAN CHEMICALS BUREAU (ECB). **European Union Risk Assessment Report EUR 19835 EN**[s. l.: s. n.], 2002.

FANG, Gang. **Evaluation and Performance of a Tannin-based Polymer as a Coagulant in Water Treatment**. 286 f. 2008. - Imperial College London, [s. l.], 2008.

FEKETE, Veronika *et al.* Estimation of dietary aluminum exposure of the Belgian adult population: Evaluation of contribution of food and kitchenware. **Food and Chemical Toxicology**, [s. l.], v. 55, p. 602–608, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.FCT.2013.01.059>

FILIPPOV, L. O.; SEVEROV, V. V.; FILIPPOVA, I. V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 127, p. 62–69, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MINPRO.2014.01.002>

GALLANT, Daniel J.; BOUCHET, Brigitte; BALDWIN, Paul M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 32, n. 3–4, p. 177–191, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00008-8)

GOMES, Carlos Eduardo Prates *et al.* Remoção de partículas em águas de abastecimento, por floculação-sedimentação lamelar, com cloreto férrico e amido gelatinizado. **1. Revista Saneamento Ambiental n° 197**, Porto Alegre, p. 13, 2021. Disponível em: <https://www.saneamentoambiental.com.br/revistas>. Acesso em: 23 jul. 2021.

GONÇALVES, F. *et al.* Incremento de lodo de ETA em barreiras impermeabilizantes de aterro sanitário. *Revista DAE*, 2016. DOI: 10.4322/dae.2016-018

GREGORY, John; NELSON, David W. Monitoring of aggregates in flowing suspensions. **Colloids and Surfaces**, [s. l.], v. 18, n. 2–4, p. 175–188, 1986. Disponível em:

[https://doi.org/10.1016/0166-6622\(86\)80312-2](https://doi.org/10.1016/0166-6622(86)80312-2)

HAMEED, Yasir Talib *et al.* A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 184, p. 494–503, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.10.033>

HEALTH CANADA - WATER AND AIR QUALITY BUREAU. Aluminum in Drinking Water - For Public Consultation. [s. l.], p. 65, 2019.

HU, Pan *et al.* Comparison of two starch-based flocculants with polyacrylamide for the simultaneous removal of phosphorus and turbidity from simulated and actual wastewater samples in combination with FeCl₃. **International journal of biological macromolecules**, [s. l.], v. 167, p. 223–232, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.11.176>. Acesso em: 19 jul. 2021.

HUNTER, R J. **Foundations of colloid Science**. Oxford, USA: Oxford University Press, 2001.

IBRAHIM, S. S.; ABDEL-KHALEK, N. A. The action of different types of corn starch on the flocculation of phosphate slimes. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 8, p. 907–916, 1992. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(92\)90257-A](https://doi.org/10.1016/0892-6875(92)90257-A)

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE) – Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008. Rio de Janeiro, Brasil: 2010. 218 p. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=283636>>. Acesso em: fev. 2020.

JAGABA, A. H. *et al.* Sustainable use of natural and chemical coagulants for contaminants removal from palm oil mill effluent: A comparative analysis. **Ain Shams Engineering Journal**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 951–960, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ASEJ.2020.01.018>

JARVIS, Peter; JEFFERSON, Bruce; PARSONS, Simon A. Breakage, Regrowth, and Fractal Nature of Natural Organic Matter Floccs. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 39, n. 7, p. 2307–2314, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ES048854X>. Acesso em: 19 jul. 2021.

JENKINS, Paul J.; CAMERON, Ruth E.; DONALD, Athene M. A Universal Feature in the Structure of Starch Granules from Different Botanical Sources. **Starch - Stärke**, [s. l.], v. 45, n. 12, p. 417–420, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/STAR.19930451202>. Acesso em: 19 jul. 2021.

JUSTINA, Marciel Dela *et al.* Using vegetable tannin and polyaluminium chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: A comparative study. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 25, p. 173–181, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2018.08.001>

KLOTZ, K *et al.* The Health Effects of Aluminum Exposure. **Deutsches Arzteblatt international**, [s. l.], v. 114, n. 39, p. 653–659, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3238/ARZTEBL.2017.0653>. Acesso em: 19 jul. 2021.

LAI, L. S.; KOKINI, J. L. Physicochemical Changes and Rheological Properties of Starch during Extrusion (A Review). **Biotechnology Progress**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 251–266, 1991.

Disponível em: <https://doi.org/10.1021/BP00009A009>

LAPOINTE, Mathieu; BARBEAU, Benoit. Substituting polyacrylamide with an activated starch polymer during ballasted flocculation. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 28, p. 129–134, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2019.01.011>

LECORRE, D; J, Bras; A, Dufresne. Evidence of micro- and nanoscaled particles during starch nanocrystals preparation and their isolation. **Biomacromolecules**, [s. l.], v. 12, n. 8, p. 3039–3046, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/BM200673N>. Acesso em: 19 jul. 2021.

LEE, Chai Siah; ROBINSON, John; CHONG, Mei Fong. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 92, n. 6, p. 489–508, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2014.04.010>

LETTERMAN, R D; AMIRTHARAJAH, A; O'MELIA, C R. **Coagulation and Flocculation. In: Water quality and treatment**. 5. ed. Denver: AWWA, 1999.

LEUNG, W; PROBSTEIN, R F. Lamella and Tube settlers. **Ind. Eng. Chem. Process Des**, [s. l.], v. 22, p. 58–67, 1983.

LIBÂNO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. Campinas: Átomo, 2010.

LIMA JÚNIOR, Raimundo N.; ABREU, Flávia O. M. da S. Produtos Naturais Utilizados como Coagulantes e Flocculantes para Tratamento de Aguas: Uma Revisao sobre Benefícios e Potencialidades. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 709–735, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180052>. Acesso em: 19 jul. 2021.

LINS, F F; ADAMIAN, R. Minerais coloidais, Teoria DLVO estendida e forças estruturais. *In: Rio de Janeiro: CETEM/MCT*, 2000. p. 29.

LIU, Zhouzhou *et al.* Enhanced coagulation of low-turbidity micro-polluted surface water: Properties and optimization. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 233, p. 739–747, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.08.101>

MACHADO, Grazielle *et al.* Chemical modification of tannins from *Acacia mearnsii* to produce formaldehyde free flocculant. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 745, p. 140875, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.140875>

MANGRICH, Antonio S. *et al.* Green chemistry in water treatment: Use of coagulant derived from *acacia mearnsii* tannin extracts. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 2–15, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140002>

METCALF & EDDY. 2004. **Wastewater Engineering Treatment and Reuse**, 4ª ed., ed. Mc Graw Hill.

MIHELIC, James R; ZIMMERMAN, Julie Beth. **Engenharia Ambiental: fundamentos, sustentabilidade e projeto**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. [s. n.], 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 23 jul. 2021.

NUNES, José Alves. **TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS INDUSTRIAIS**. 5. ed. ARACAJU: INFO GRAPHICS GRÁFICA E EDITORA LTDA, 2008.

NYSTRÖM, Fredrik *et al.* Laboratory scale evaluation of coagulants for treatment of stormwater. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 36, p. 101271, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2020.101271>

OLADOJA, Nurudeen Abiola. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 6, p. 174–192, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2015.04.004>

OLIVEIRA, Cristiane; RUBIO, Jorge. **Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no tratamento mineral e ambiental**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2011.

OLIVEIRA, Henrique Alberton; AZEVEDO, André Camargo de; RUBIO, Jorge. Innovative Precipitation-Flocculation Process for Treating Turbid Waters from Gualaxo do Norte River, Brazil. **Mining, Metallurgy & Exploration** 2019 36:4, [s. l.], v. 36, n. 4, p. 851–856, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S42461-019-0081-7>. Acesso em: 19 jul. 2021.

OLIVEIRA, Henrique Alberton; AZEVEDO, André Camargo de; RUBIO, Jorge. Removal of flocculated TiO₂ nanoparticles by settling or dissolved air flotation. **Environmental Technology**, 2019. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1650123>, [s. l.], v. 42, n. 7, p. 1001–1012, 2019b. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1650123>.

PACKHAM, R. F. Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzing salts. **Journal of Colloid Science**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 81–92, 1965. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(65\)90094-2](https://doi.org/10.1016/0095-8522(65)90094-2)

PAL, S.; MAL, D.; SINGH, R. P. Cationic starch: an effective flocculating agent. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 59, n. 4, p. 417–423, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2004.06.047>

PAVLOVIC, S.; BRANDAO, P. R.G. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 16, n. 11, p. 1117–1122, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2003.06.011>

POLIZZI, Salvatore *et al.* Neurotoxic Effects of Aluminium Among Foundry Workers and Alzheimer's Disease. **NeuroToxicology**, [s. l.], v. 23, n. 6, p. 761–774, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0161-813X\(02\)00097-9](https://doi.org/10.1016/S0161-813X(02)00097-9)

REALI, Marco A P; MORUZZI, Rodrigo Braga; PATRIZZI, Leila Jorge. I.022 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO APLICADA NA CLARIFICAÇÃO DE ÁGUAS QUE APRESENTAM PICOS DE TURBIDEZ. **ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s. l.], v. 22º Congre, 2003.

REN, Jie *et al.* Efficient removal of phosphorus from turbid water using chemical sedimentation by FeCl₃ in conjunction with a starch-based flocculant. **Water Research**, [s. l.], v. 170, p. 115361, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2019.115361>

REVISTA ADITIVOS E INGREDIENTES. Insumos. [s. l.], 2013.

ROLLAND-SABATÉ, Agnès *et al.* Structural characterization of novel cassava starches with low and high-amylose contents in comparison with other commercial sources. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 161–174, 2012. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2011.07.008>

RONDEAU, Virginie *et al.* Aluminum and Silica in Drinking Water and the Risk of Alzheimer's Disease or Cognitive Decline: Findings From 15-Year Follow-up of the PAQUID Cohort. **American Journal of Epidemiology**, [s. l.], v. 169, n. 4, p. 489–496, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/AJE/KWN348>. Acesso em: 19 jul. 2021.

SALEEM, Mussarat; BACHMANN, Robert Thomas. A contemporary review on plant-based coagulants for applications in water treatment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 72, p. 281–297, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2018.12.029>

SALEHIZADEH, Hossein; YAN, Ning; FARNOOD, Ramin. Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants. **Biotechnology Advances**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 92–119, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2017.10.002>

SANEP - SERVIÇO AUTÔNOMO DE SANEAMENTO DE PELOTAS. **Tratamento de Água**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://portal.sanep.com.br/agua/tratamento-agua>.

SHOGREN, Randal L. Flocculation of kaolin by waxy maize starch phosphates. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 76, n. 4, p. 639–644, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2008.11.027>

SILVA, André Carlos *et al.* Temperature influence in corn starch gelatinization for froth flotation. **Revista Escola de Minas**, [s. l.], v. 70, n. 2, p. 231–235, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0370-44672016700085>

SILVA, R. D. R. **Tratamento de drenagens ácidas de minas de carvão pelo processo NFSL - neutralização, floculação e sedimentação lamelar**. 2009. - UFRGS, [s. l.], 2009.

SILVEIRA, Aline Nogueira da; SILVA, Renato; RUBIO, Jorge. Treatment of Acid Mine Drainage (AMD) in South Brazil: Comparative active processes and water reuse. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 93, n. 2, p. 103–109, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MINPRO.2009.06.005>

SKORONSKI, Everton *et al.* Estudo da aplicação de tanino no tratamento de água para abastecimento captada no rio Tubarão, Na cidade de Tubarão, SC. **Revista Ambiente e Água**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 679–687, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/AMBI-AGUA.1303>

SOLODOVNIK, Tetyana Volodymyrivna; KULTENKO, Valentyna Serhiivna; SLIS, Andrii Anatoliiovych. RESEARCH ON THE EFFICIENCY OF USE OF NATURAL POLYMER FLOCCULANTS IN THE PROCESS OF WATER SOLUTION PURIFICATION. **Вісник Черкаського державного технологічного університету**, [s. l.], n. 1, p. 50–56, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.24025/2306-4412.1.2020.181072>

SOMASUNDARAN, P; RUNKANA, V. **Interactions of polyelectrolytes with particulate matter in aqueous systems. The science and technology of industrial water treatment**. [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2010.

SORIENTE, Alfonse J; GURNARI, Lawrence; OF, both NJ. United States Patent (19) Soriente et al. 54 LAMELLA GRAVITY SEPARATOR. [s. l.], 1989.

SOUZA, I M F. **Influência do gradiente médio de velocidade na zona de contato na eficiência de clarificação de água para abastecimento por flotação**. 2012. - USP, [s. l.], 2012.

SWINKELS, J. J. M. Composition and Properties of Commercial Native Starches. **Starch - Stärke**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 1–5, 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/STAR.19850370102>. Acesso em: 19 jul. 2021.

TARPAGKOU, Roza; PANTOKRATORAS, Asterios. The influence of lamellar settler in sedimentation tanks for potable water treatment — A computational fluid dynamic study. **Powder Technology**, [s. l.], v. 268, p. 139–149, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2014.08.030>

TEH, Chee Yang; WU, Ta Yeong; JUAN, Joon Ching. Potential use of rice starch in coagulation–flocculation process of agro-industrial wastewater: Treatment performance and flocs characterization. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 71, p. 509–519, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2014.07.005>

USEPA. **Drinking Water Regulations -United States Environmental Protection Agency**USA: [s. n.], 2020. Disponível em: <https://www.epa.gov/dwreginfo/drinking-water-regulations>. Acesso em: 23 jul. 2021.

VON SPERLING, Marcos. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. 1. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1996.

WEISSENBORN, P. K. Behaviour of amylopectin and amylose components of starch in the selective flocculation of ultrafine iron ore. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 47, n. 3–4, p. 197–211, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(95\)00096-8](https://doi.org/10.1016/0301-7516(95)00096-8)

WEISSENBORN, P. K.; WARREN, L. J.; DUNN, J. G. Selective flocculation of ultrafine iron ore 2. Mechanism of selective flocculation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 99, n. 1, p. 29–43, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03112-Q](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03112-Q)

WHO. Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum. [s. l.], 2017. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/drinking-water-quality-guidelines-4-including-1st-addendum/en/. Acesso em: 19 jul. 2021.

WILLHITE, C C; BALL, GL; MCLELLAN, CG. Total allowable concentrations of monomeric inorganic aluminum and hydrated aluminum silicates in drinking water. **Critical reviews in toxicology**, [s. l.], v. 42, n. 5, p. 358–442, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.3109/10408444.2012.674101>. Acesso em: 19 jul. 2021.

WINWARD, Gideon P. *et al.* Chlorine disinfection of grey water for reuse: Effect of organics and particles. **Water Research**, [s. l.], v. 42, n. 1–2, p. 483–491, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.07.042>

WU, Zhen *et al.* High-poly-aluminum chloride sulfate coagulants and their coagulation performances for removal of humic acid. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 12, p. 7155–7162, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9RA10189F>. Acesso em: 19 jul. 2021.

XU, Xuan *et al.* Engineering Potato Starch with a Higher Phosphate Content. **PLoS ONE**, [s. l.], v. 12, n. 1, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0169610>. Acesso em: 13 jul. 2021.

YIN, Chun Yang. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 45, n. 9, p. 1437–1444, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2010.05.030>

YU, Wenzheng; GREGORY, John; CAMPOS, Luiza C. Breakage and re-growth of flocs formed by charge neutralization using alum and polyDADMAC. **Water Research**, [s. l.], v. 44, n. 13, p. 3959–3965, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.04.032>